

02

Фазовые превращения в $YBa_2Cu_3O_y$ с $y \leq 6.5$ при низкотемпературной обработке

© И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 января 2015 г.)

Исследовано влияние условий низкотемпературного отжига на свойства и структуру $YBa_2Cu_3O_y$ (123) с $y \leq 0.5$. Показано, что при $t = 200^\circ\text{C}$ переход в орторомбическую фазу и распад на фазы с различным содержанием кислорода происходят медленно. При повышении температуры скорость фазовых превращений значительно возрастает. В результате перехода тетрагонального $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ в орторомбическую фазу вследствие упорядочения кислорода возникает сверхпроводимость. Получены прямые доказательства, что при $t \leq 300^\circ\text{C}$ в отсутствие паров воды 123 распадается на фазы с различным содержанием кислорода. В ходе распада образуется обогащенная кислородом фаза с $T_c \approx 90\text{ K}$ (при $t = 200^\circ\text{C}$) или с $T_c \approx 76\text{ K}$ (при $t = 300^\circ\text{C}$). Присутствие паров воды в атмосфере низкотемпературного отжига значительно ускоряет все процессы, однако, вхождение воды в структуру 123 приводит к его переходу в фазу типа 124.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Кристалл“ № 01201463333.

1. Введение

В соединениях $YBa_2Cu_3O_y$ при температурах $< 400^\circ\text{C}$ происходит ряд фазовых превращений, которые могут идти одновременно. Известно [1], что вследствие поглощения кислорода и его упорядочения 123 переходит из тетрагональной фазы в орторомбическую. Кроме того, при $t \leq 350^\circ\text{C}$ происходит его распад на фазы с различным содержанием кислорода [2–5]. В присутствии в атмосфере отжига влаги, H_2O входит в структуру 123, приводя вследствие расщепления цепочек $Cu-O$ к его переходу в тетрагональную фазу псевдо124 [6–12]. Поскольку эти процессы накладываются и в значительной мере влияют друг на друга, то это усложняет интерпретацию получаемых результатов в плане понимания фазовых отношений.

Фазовые переходы, происходящие при низкотемпературном отжиге, достаточно подробно исследованы в $YBa_2Cu_3O_y$ с высоким содержанием кислорода ($y \geq 6.8$) [9,10,13], так как данные составы обладают сверхпроводимостью и представляют наибольший интерес. При высоком содержании кислорода ситуация несколько проще, так как низкотемпературной обработке подвергается орторомбический 123. Было показано, что в ходе обработки $YBa_2Cu_3O_{6.8}$ при $t = 200-300^\circ\text{C}$ происходит фазовый распад с образованием наноразмерных частиц [2], а в присутствии влаги в нем образуются пакеты дефектов упаковки типа 124 [14]. Образующиеся планарные дефекты являются центрами пиннинга и способствуют существенному увеличению критической плотности тока, особенно в полях, приложенных перпендикулярно оси c [15–17]. Однако представляет научный интерес более сложный процесс, протекающий в $YBa_2Cu_3O_y$ с низким содержанием кислорода.

В данной работе были исследованы фазовые превращения, происходящие при $t = 200-300^\circ\text{C}$ в $YBa_2Cu_3O_y$,

с содержанием кислорода $y \leq 0.5$. Целью работы являлось определение влияния фазового состояния на электрофизические свойства обедненных по кислороду соединений, а также влияния на кинетику этих процессов вхождения в их структуру воды.

2. Методика

Материалом для исследования являлась однофазная по данным рентгеновского анализа керамика, полученная по стандартной технологии твердофазного синтеза (максимальная температура синтеза 930°C). Были исследованы образцы с кислородным индексом $y = 6.3$ и 6.5 . Концентрация кислорода задавалась путем термообработки при $t = 900$ и 700°C соответственно. Низкотемпературную обработку при $t = 200-300^\circ\text{C}$ проводили как в сухой атмосфере, так и в насыщенной парами воды [5]. При $t = 300^\circ\text{C}$ отжига проводили в атмосфере аргона с целью сохранения заданного содержания кислорода. Содержание воды определяли методом гравиметрии (погрешность измерения массы составляла $\pm 0.005\%$, здесь и далее массовые проценты).

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

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов с $y = 6.3$.

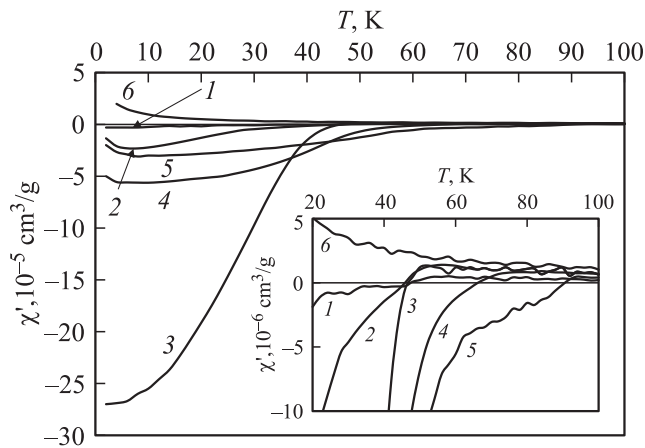


Рис. 1. Зависимости магнитной восприимчивости $\chi' = f(T)$ для $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ обработанного при $t = 200^\circ C$ в сухой атмосфере: 1 — исходное состояние, 2 — в течение 100 h, 3 — в течение 311 h; во влажной атмосфере после поглощения H_2O : 4 — 0.07%, 5 — 0.4%, 6 — 1.7%. На вставке показаны зависимости в области малых значений магнитной восприимчивости.

Закаленный от $t = 900^\circ C$ $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ находится в тетрагональной фазе и не является сверхпроводником. После обработки при $t = 200^\circ C$ в сухой атмосфере в течение 100 h в нем появляется сверхпроводящая фаза с $T_c \sim 50$ K. Продолжение обработки до ~ 300 h приводит к значительному усилению диамагнитного отклика, но критическая температура не меняется (рис. 1, кривые 2 и 3, показано на вставке). Появление диамагнитного отклика, очевидно, свидетельствует о переходе части материала из несверхпроводящей тетрагональной фазы в упорядоченную по кислороду орторомбическую фазу. В обоих случаях диамагнитный отклик очень мал по сравнению с $YBa_2Cu_3O_y$ с $y \geq 6.8$, что указывает на очень малую долю орторомбической фазы.

После аналогичного отжига во влажной атмосфере также наблюдается переход части материала в сверхпроводящее состояние, однако начало перехода возрастает по мере поглощения воды с ~ 50 до ~ 90 K (рис. 1, кривые 4 и 5). Из зависимостей $\chi' = f(T)$ следует, что поглотившие воду образцы находятся в неоднородном состоянии. Помимо тетрагональной фазы в них присутствуют две сверхпроводящие фазы с $T_c \approx 50$ и 90 K. Это является доказательством того, что в 123 при отжиге во влажной атмосфере, наряду с переходом из тетрагональной в орторомбическую фазу, имеет место фазовый распад с образованием обогащенных кислородом частиц с $T_c \approx 90$ K. Следует отметить, что диамагнитный отклик дают только частицы, размеры которых превышают лондоновскую длину проникновения ($\lambda > 140$ nm), поэтому полученные результаты не в полной мере отражают количество фазы с высокой критической температурой. Обращает на себя внимание, что на зависимостях $\chi' = f(T)$ при $T < 10$ K имеет место уменьшение диамагнитного отклика (рис. 1, кривые 2–5). Это указывает на присутствие в материале

парамагнитной фазы. При поглощении образцами воды $\geq 1.7\%$ сверхпроводимость исчезает и материал переходит в парамагнитное состояние (рис. 1, кривая б).

Обработка $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ при $t = 300^\circ C$ в сухой атмосфере также приводит к переходу части материала в сверхпроводящее состояние с $T_c \approx 50$ K. При этом диамагнитный отклик существенно выше, чем после отжига при $t = 200^\circ C$ (рис. 2). Это свидетельствует о том, что переход в орторомбическую фазу при данной температуре происходит значительно быстрее. Характер перехода указывает на присутствие в образце двух сверхпроводящих фаз (рис. 2, б), одна из которых, по-видимому, является упорядоченной по кислороду $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ ($T_c \approx 30$ K), а вторая может быть связана с упорядочением, характерным для $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (фаза орто-II с $T_c \approx 50$ K). После обработки во влажной атмосфере образец, поглотивший 0.3% воды, имеет $T_c \approx 80$ K, но диамагнитный отклик понижается. Материал, поглотивший 0.77% воды, обладает парамагнитными свойствами, однако особенность на зависимостях $\chi' = f(T)$ свидетельствует о присутствии в нем следов сверхпроводящей фазы (рис. 2, кривая 3, показано на вставке).

Соединение $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ изначально является сверхпроводником с $T_c \sim 55$ K. После обработки при

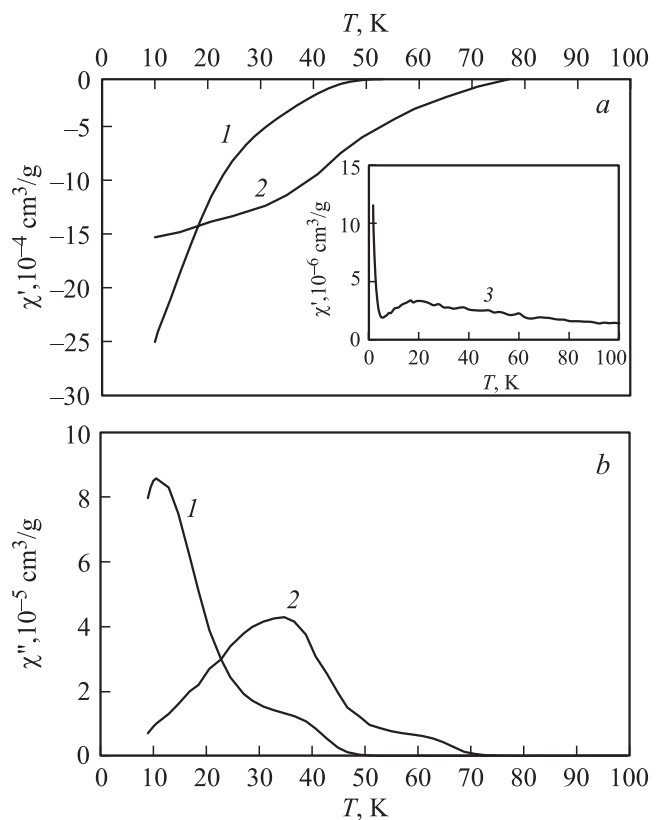


Рис. 2. Зависимости магнитной восприимчивости $\chi' = f(T)$ (а) и $\chi'' = f(T)$ (б) $YBa_2Cu_3O_{6.3}$, обработанного при $t = 300^\circ C$: 1 — в сухой атмосфере в течение 50 h, 2 — после поглощения 0.3% H_2O , 3 — после поглощения 0.77% H_2O (показано на вставке).

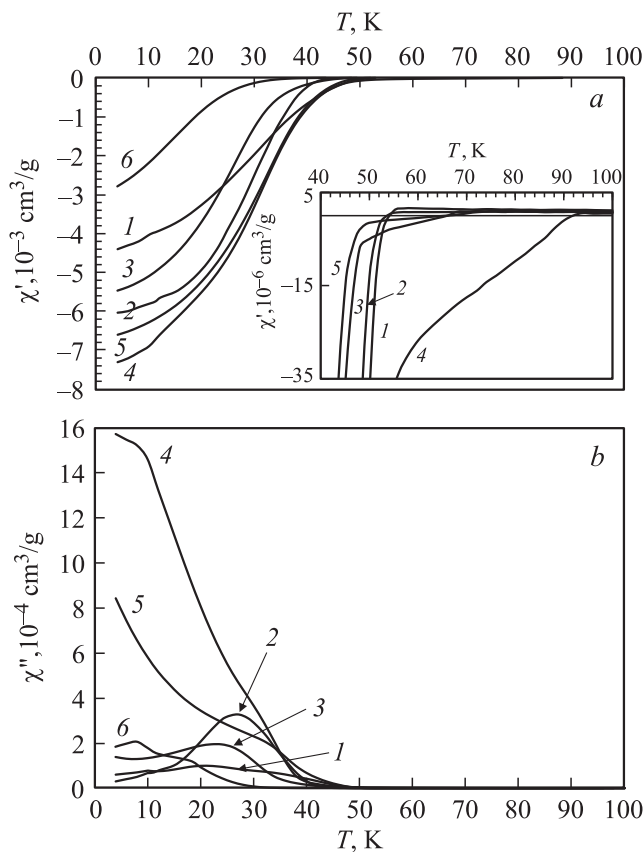


Рис. 3. Зависимости магнитной восприимчивости $\chi' = f(T)$ (a) и $\chi'' = f(T)$ (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, обработанного при $t = 200^\circ\text{C}$: 1 — исходное состояние, 2 — в сухой атмосфере в течение 100 h; во влажной атмосфере после поглощения H_2O : 3 — 0.1%, 4 — 0.6%; обработанного при $t = 300^\circ\text{C}$: 5 — в сухой атмосфере в течение 50 h, 6 — после поглощения 0.6% H_2O . На вставке (3, a) показаны зависимости в области малых значений магнитной восприимчивости.

$t = 200^\circ\text{C}$ в сухой атмосфере критическая температура не меняется так как фазовый распад не идет, однако также как это происходит в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, диамагнитный отклик увеличивается (рис. 3, кривые 2). На зависимости $\chi'' = f(T)$ наблюдается выраженный максимум, который может свидетельствовать об упорядочении кислорода (рис. 3, b, кривая 2). Обработка образцов во влажной атмосфере приводит по мере поглощения воды к увеличению диамагнитного отклика по сравнению с исходным состоянием и к повышению T_c до 92 K вследствие образования обогащенной кислородом фазы (рис. 3, кривые 3 и 4, показано на вставке).

В ходе обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ при $t = 300^\circ\text{C}$ в сухой атмосфере происходит распад с образованием фазы с $T_c \sim 80\text{ K}$ (рис. 3, кривая 5, показано на вставке). Поглощение воды приводит к понижению диамагнитного отклика по сравнению с исходным состоянием (рис. 3, кривая б), что, вероятно, связано с формированием парамагнитной фазы типа 124.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что после обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при $t = 200^\circ\text{C}$

в сухой атмосфере тетрагональная фаза сохраняется (рис. 4, кривая 2). Небольшое поглощение воды (0.07%) не меняет фазовое состояние материала (рис. 4, кривая 3). Это согласуется с результатами измерений магнитной восприимчивости, которые свидетельствуют о том, что фазовые переходы протекают при данной

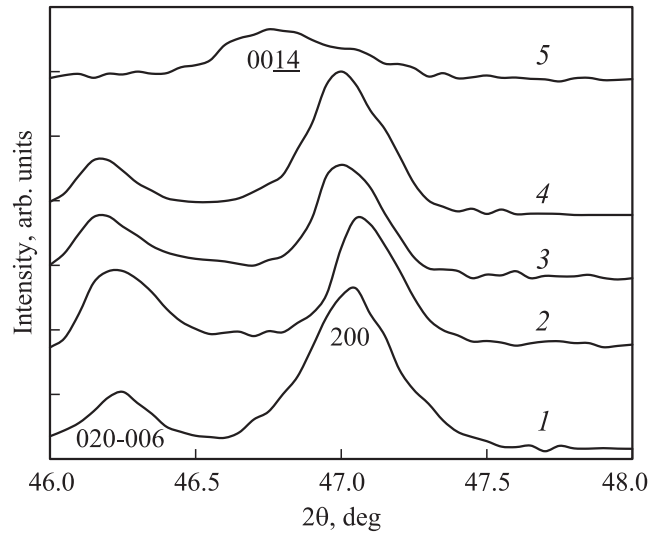


Рис. 4. Дифрактограммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, обработанного при $t = 200^\circ\text{C}$: 1 — исходное состояние, 2 — в сухой атмосфере в течение 311 h (индексация 123); во влажной атмосфере после поглощения H_2O : 3 — 0.07%, 4 — 0.4%, 5 — 1.7% (индексация 124).

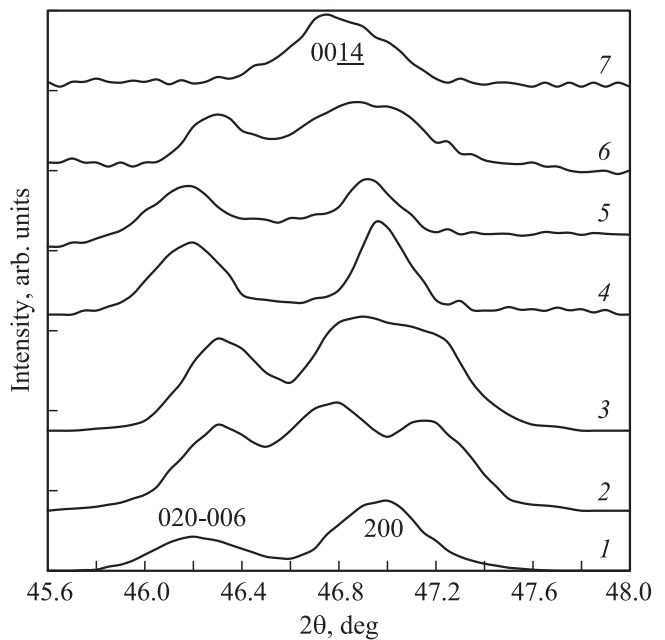


Рис. 5. Дифрактограммы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, обработанного при $t = 300^\circ\text{C}$ в сухой атмосфере: 1 — исходное состояние (индексация 123), 2 — в течение 25 h, 3 — в течение 50 h; во влажной атмосфере после поглощения H_2O : 4 — 0.3%, 5 — 0.7%, 6 — 2.7%, 7 — 4% (индексация 124).

температуре крайне медленно. Дальнейшее поглощение воды приводит к расширению линий и их слиянию вследствие перехода 123 в фазу типа 124 (рис. 4, кривые 4 и 5).

После обработки $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ при $t = 300^\circ C$ в сухой атмосфере в течение 25 h линия 200 расщепляется вследствие перехода материала в орторомбическую фазу (рис. 5, кривая 2). Однако при увеличении времени обработки до 50 h степень ромбического искажения снижается, что свидетельствует о фазовом распаде с образованием орторомбической матричной фазы с пониженным содержанием кислорода (рис. 5, кривая 3). Напротив, образец, обработанный во влажной атмосфере и поглотивший 0.3% воды, остается в тетрагональном состоянии (рис. 5, кривая 4). По мере увеличения в образце содержания структурной воды происходит сближение линий 200 и 006 и их слияние, свидетельствующие об образовании фазы типа 124 (рис. 5, кривые 5, б), которая становится доминирующей после поглощения 4% воды (рис. 5, кривая 7).

Обработка $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ при $t = 200^\circ C$ в сухой атмосфере не меняет исходное структурное состояние (рис. 6, кривая 2). После поглощения образцом 0.1% воды фаза также остается орторомбической, однако, несколько изменяется соотношение интенсивностей линий (рис. 6, кривая 3). Дальнейшее поглощение воды также как в $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ приводит к переходу основной массы материала в фазу типа 124 (рис. 6, кривая 4). Аналогичный результат имеет место и после обработки при $t = 300^\circ C$ во влажной атмосфере (рис. 6, кривая 5).

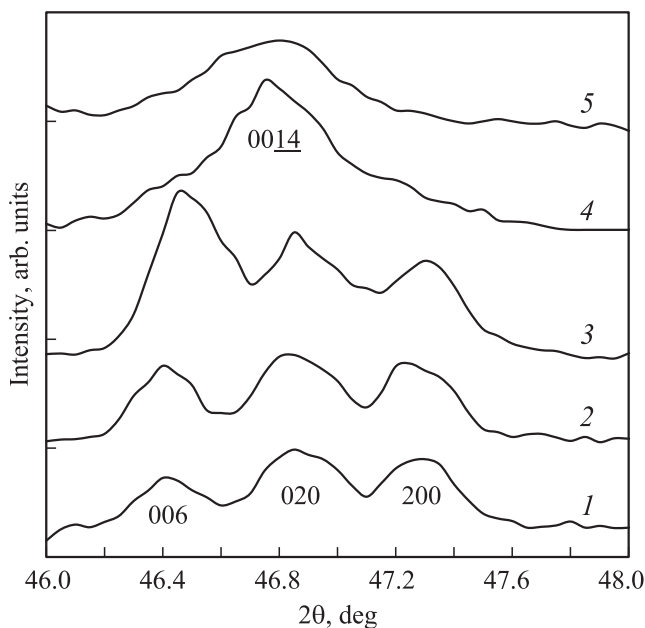


Рис. 6. Дифрактограммы $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, обработанного при $t = 200^\circ C$ в сухой атмосфере: 1 — исходное состояние (индексация 123), 2 — в течение 100 h; во влажной атмосфере после поглощения H_2O : 3 — 0.1%, 4 — 0.6% (индексация 124); 5 — после обработки при $t = 300^\circ C$ и поглощения 0.63% H_2O .

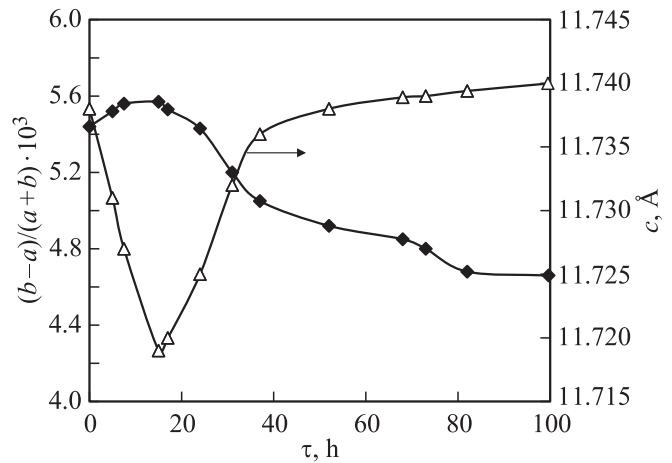


Рис. 7. Зависимости ромбического искажения и параметра c $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ от времени обработки при $t = 300^\circ C$ в сухой атмосфере.

В ходе отжига $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ при $t = 300^\circ C$ в сухой атмосфере параметры решетки претерпевают немонотонные изменения. В течение первых 20 h ромбическое искажение несколько увеличивается, а величина параметра c понижается (рис. 7). Это указывает на образование фазы с более высоким содержанием кислорода. После более длительных отжигов ромбическое искажение уменьшается, а параметр c увеличивается до исходного состояния. В отличие от $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ в ходе распада $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ образующиеся фазы представлены в примерно равных количествах. Можно предположить, что вначале выделяются мелкие частицы обедненной кислородом фазы в обогащенной кислородом матрице. При более продолжительной обработке частицы увеличиваются в размерах и сливаются. Таким образом, на рентгенограммах проявляется усредненная картина, складывающаяся из отражений от обеих фаз. Кроме того, при распаде возникают напряжения [2], которые также вносят свой вклад в изменения параметров решетки.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при низкотемпературной обработке $YBa_2Cu_3O_y$ с низким кислородным индексом в нем происходит ряд фазовых превращений, скорость которых зависит от температуры и наличия влаги в атмосфере отжига. В ходе отжига при температуре $200^\circ C$ в сухой атмосфере распад практически не идет. Причиной этого является очень низкая подвижность кислорода. В этих условиях, согласно данным измерений магнитной восприимчивости, происходит только медленный переход малой части материала из тетрагональной в сверхпроводящую орторомбическую фазу. Основная масса материала $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ находится в метастабильном состоянии, соответствующем $t = 900^\circ C$. При $t = 300^\circ C$ подвижность кислорода значительно выше. Поэтому переход $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ в орторомбическую фазу идет быстрее, также как и распад с образованием фазы с $T_c \sim 76 K$

($y = 6.8$), состав которой находится на краю купола расслаивания при $t = 300^\circ\text{C}$ [5].

Как было отмечено выше, на некоторых зависимостях $\chi' = f(T)$ при $T < 10\text{ К}$ имеет место уменьшение диамагнитного отклика, которое очевидно связано с парамагнитными свойствами части материала. Такая же зависимость характерна и для недостаточно быстро закаленных образцов от $t = 900^\circ\text{C}$. Таким образом, после отжига $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при $t = 200^\circ\text{C}$ помимо антиферромагнитной (диэлектрической по данным резистивных измерений) фазы присутствуют диамагнитная и парамагнитная фазы. Это может быть связано с флуктуациями кислорода в части материала, перешедшего в орторомбическую фазу. Можно предположить, что если в отдельных областях в $\text{Cu}-\text{O}$ цепочках содержание кислорода повышено, то эти области переходят в сверхпроводящее состояние с $T_c \sim 30\text{ К}$. В случае дефицита кислорода в этих цепочках формируется парамагнитное состояние. Парамагнитный вклад, очевидно, присутствует и при $T > 10\text{ К}$, но он вуалируется значительно более сильным диамагнитным откликом.

Вхождение воды в структуру 123 повышает подвижность анионов вследствие образования гидроксильных групп, подвижность которых выше, чем у иона кислорода [5]. Поэтому фазовые превращения при вхождении в структуру воды происходят быстрее. На это указывают результаты измерений магнитной восприимчивости, которые показывают, что наряду с переходом тетрагонального 123 в орторомбический имеет место распад, который приводит к образованию фазы с высокой критической температурой.

Необходимо отметить, что если низкотемпературная обработка проводится в сухой атмосфере, то система является квазибинарной ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). В данной системе возможны только переход 123 из тетрагональной в орторомбическую фазу и расслаивание с образованием различающихся по содержанию кислорода фаз. Степень развития этих процессов зависит только от температуры и времени обработки. В присутствии в атмосфере отжига влаги система становится квазитройной: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{OH})_z$, в которой имеется еще одна тетрагональная фаза псевдо124, что существенно усложняет характер фазовых превращений. В этом случае фазовое состояние керамики зависит не только от температуры и времени обработки, но и от парциального давления воды в атмосфере отжига.

В отличие от обработки в сухой атмосфере, распад 123 во влажной атмосфере происходит на обедненную кислородом и обогащенную водой матрицу и богатые кислородом частицы сверхпроводящей фазы [5]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, по мере поглощения воды матричная фаза переходит в тетрагональную фазу типа 124. На фоне этого процесса проявления фазового распада незаметны. В частности, после поглощения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ воды, согласно данным рентгеноструктурного анализа, основной фазой является 124 (рис. 6, кривая 4), однако по данным измерений

магнитной восприимчивости образец еще в значительных количествах содержит фазы с $T_c \approx 50$ и 90 К (рис. 3, кривая 4). В этом случае имеет место смешанное состояние, когда наряду с парамагнитной фазой 124 еще присутствует сверхпроводящая фаза 123.

Таким образом, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, несмотря на низкое содержание кислорода, вследствие перехода в орторомбическую фазу становится сверхпроводником, так как при упорядочении кислорода возрастает степень делокализации электронов [18,19]. Это согласуется с [20], где было показано, что при одном и том же содержании кислорода критическая температура может существенно меняться в зависимости от степени упорядочения кислорода в цепочках $\text{Cu}-\text{O}$. Согласно расчету локального баланса валентностей [20], эффективная валентность меди в $\text{Cu}-\text{O}$ плоскостях выше 2 даже при $y < 6.5$. При этом в $\text{Cu}-\text{O}$ цепочках она по мере снижения содержания кислорода приближается к 1. Это является следствием диспропорционирования



которое обусловлено наличием в 123 двух структурных позиций меди. Номинально при кислородном индексе меньше 6.5 может присутствовать только медь в степени окисления Cu(I) и Cu(II) . Однако вследствие диспропорционирования в $\text{Cu}-\text{O}$ плоскостях появляется Cu(III) , а следовательно и носители тока, что, вероятно, может являться причиной возникновения сверхпроводимости в орторомбическом 123 с кислородным индексом < 6.4 .

С другой стороны, не исключено, что после низкотемпературной обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ очень слабый диамагнитный отклик возникает вследствие образования структурных флуктуаций с трехмерным упорядочением, характерным для $y = 6.5$ (фаза орто-II) [20]. На это указывает совпадение температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние для образцов с кислородным индексом 6.3 и 6.5 ($T_c \approx 50\text{ К}$).

Выводы

1. В ходе обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при $t = 200^\circ\text{C}$ в сухой атмосфере переход тетрагональной фазы в орторомбическую и распад на фазы с различным содержанием кислорода протекают крайне медленно в связи с низкой подвижностью кислорода. Образующаяся орторомбическая фаза является сверхпроводником с $T_c \approx 50\text{ К}$, но наряду с ней образуется парамагнитная фаза. При повышении температуры скорость фазовых превращений значительно возрастает. После отжига при $t = 300^\circ\text{C}$ в результате фазового распада образуется обогащенная кислородом фаза с $T_c \sim 76\text{ К}$.

2. При взаимодействии с атмосферной влагой в структуре 123 образуются OH^- -группы, подвижность которых выше, чем иона кислорода. Поэтому процессы упорядочения кислорода и фазового расслоения происходят быстрее. В ходе распада при $t = 200^\circ\text{C}$ образуется обогащенная кислородом фаза с $T_c \approx 90\text{ К}$. При поглощении

воды $> 0.7\%$ 123 переходит в тетрагональную фазу псевдо124, которая является парамагнетиком. В процессе данного перехода возникает промежуточное состояние, когда в керамике присутствуют парамагнитная фаза типа 124 и сверхпроводящая фаза (123) с $T_c = 90$ К.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН Королеву А.В. за проведение измерений магнитной восприимчивости, а также Сазоновой В.А. и Чунтоновой М.В. за проведение рентгенографических измерений.

Список литературы

- [1] Н.М. Плакида. Высокотемпературные сверхпроводники. Международная программа образования. М. (1996). 286 с.
- [2] S.V. Sudareva, E.I. Kuznetsova, T.P. Krinitsina, I.B. Bobylev, E.P. Romanov. *Physica C* **331**, 263 (2000).
- [3] Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина, И.Б. Бобылев, Е.П. Романов. *ФММ* **102**, 229 (2006).
- [4] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, И.Б. Бобылев. *ФММ* **108**, 602 (2009).
- [5] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФММ* **112**, 134 (2011).
- [6] J.G. Tompson, B.G. Hyde, R.L. Withers, J.S. Anderson, J.D. Fitz Gerald, J. Bitmead, M.S. Paterson, A.M. Stewart. *Mater. Res. Bull.* **22**, 1715 (1987).
- [7] O. Wada, T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama, A. Yosidome. *J. Appl. Phys.* **68**, 5283 (1990).
- [8] Zhao Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. *Philosophical Mag. A* **66**, 491 (1992).
- [9] W. Gunther, R. Schollhorn, H. Siegle, C. Thomsen. *Solid State Ionics* **84**, 23 (1996).
- [10] W. Gunther, R. Schollhorn, M. Epple, H. Siegle, Ch. Thomsen, B. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander. *Philos. Mag. A* **79** 449 (1999).
- [11] B. Schougaard Steen, F. Ali Mehnaaz, T. McDevitt John. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1144 (2004).
- [12] 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**, 054 506-1 (2004).
- [13] С.В. Сударева, Е.П. Романов, Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева, А.М. Бурханов. *ФММ* **106**, 378 (2008).
- [14] И.Б. Бобылев, Е.И. Кузнецова, Н.А. Зюзева, Т.П. Криницина, С.В. Сударева, Е.П. Романов. *ФММ* **110**, 396 (2010).
- [15] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ЖЭТФ* **142**, 535 (2012).
- [16] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **54**, 1633 (2012).
- [17] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **54**, 1256 (2012).
- [18] Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. *УФН* **178**, 25 (2008).
- [19] Л.Г. Мамсурова, Н.Г. Трусевич, К.С. Пигальский, Н.Б. Бутко, А.А. Вишнев. *Известия РАН. Сер. физ.* **75**, 1198 (2011).
- [20] R.J. Cava, A.W. Nevat, E.A. Nevat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, L.W. Rupp. *Physica C* **165**, 419 (1990).