

02

Влияние гидрирования на структуру перовскитоподобных купратов

© И.Б. Бобылев, С.В. Наумов, Н.А. Зюзева

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

E-mail: bobylev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2016 г.
В окончательной редакции 16 марта 2016 г.)

Исследовано влияние гидрирования при $t = 150$ и 200°C на структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123) и ряда бинарных купратов. Показано, что соединения, имеющие в своей структуре кислородные вакансии, взаимодействуют с водородом гораздо сильнее, чем купраты, не содержащие таких вакансий. Водород в зависимости от структуры купратов может встраиваться как в междоузлия с образованием гидридов, так и присоединяться к кислороду с образованием гидроксидов. Фазовый переход 123 в дефектную тетрагональную фазу типа 124 имеет место только для соединений с высоким содержанием кислорода. Все исследованные купраты более устойчивы к восстановлению по сравнению с CuO .

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

1. Введение

Известно, что соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при температурах $\leq 300^\circ\text{C}$ взаимодействует с водой, которая встраивается в его структуру [1–4]. Вхождение воды приводит к образованию дефектов упаковки вследствие расщепления $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочек, накопление которых является причиной перехода фазы 123 в тетрагональную фазу псевдо-124 [5–9]. Данная фаза структурно подобна $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (124), но в отличие от нее каждая вторая позиция меди в медь-кислородных цепочках вакантна [3].

В [10] было обнаружено, что в ходе обработки высокотекстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ при $t = 200^\circ\text{C}$ во влажной атмосфере в ней образуются пакеты планарных дефектов упаковки типа 124. В [11–14] показано, что такие дефекты являются центрами пиннинга, которые способствуют значительному увеличению плотности критического тока в магнитных полях, приложенных перпендикулярно оси c .

В [15,16] было исследовано влияние гидратирования на структуру ряда бинарных купратов. Некоторые из них также оказались способны поглощать воду при $t = 200^\circ\text{C}$. Было установлено, что во время отжига во влажной атмосфере происходит поглощение влаги только теми соединениями, в структуре которых имеются цепочки кислородных вакансий.

Ранее также было исследовано влияние водорода на структуру и свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. В [6,17–19] было показано, что поглощение водорода приводит к изменениям структуры и свойств образцов 123, которые в определенной мере сходны с теми, что происходят при поглощении воды. В [20] представлен обзор работ, посвященных влиянию гидрирования на свойства купратов. Так как вхождение водорода в структуру сверхпроводящих купратов ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) приводит к падению их критической температуры, то

был сделан вывод, что введение водорода эквивалентно уменьшению содержания кислорода. Однако потери кислорода при гидрировании не были экспериментально обнаружены. В принципе, возможны два типа водородных связей: $\text{Me}-\text{H}$ с образованием гидрида и $\text{O}-\text{H}$ с образованием гидроксида. Этот вопрос для купратов до сих пор открыт для обсуждения. Результаты некоторых исследований [18,19] свидетельствуют о том, что в случае $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ водород не образует гидроксильные группы, а внедряется в междоузельные позиции в медь-кислородных плоскостях.

В данной работе исследовано влияние гидрирования на фазовые превращения перовскитоподобных купратов ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, La_2CuO_4 , $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, Sr_2CuO_3 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) в сравнении с гидратированием. Целью работы являлось изучение влияния водорода на структуру перовскитоподобных купратов и определение его структурного положения. Поскольку ранее было установлено, что наиболее активно вода входит в структуру купратов при $t = 150-200^\circ\text{C}$, то нами было проведено исследование влияния гидрирования в этой же области температур.

2. Методика

Материалом для исследования являлась однофазная по данным рентгеновского анализа керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, полученная по стандартной технологии твердофазного синтеза (максимальная температура синтеза 930°C). Были исследованы образцы с кислородным индексом $y = 6.3$ и 6.96 . Концентрация кислорода задавалась путем термообработки при $t = 900$ и 400°C соответственно. Условия синтеза других купратов приведены в [15]. Низкотемпературную обработку при $t = 150$ и 200°C проводили в атмосфере водорода в

течение 2–25 h. Для получения водорода использовали генератор водорода типа Спектр-6, снабженный трехступенчатой системой очистки от паров воды.

Содержание водорода в случае гидрирования или кислорода при последующем окислении определяли методом гравиметрии. Масса образцов составляла 1–1.5 г, что позволяло в большинстве случаев с приемлемой точностью определять содержание водорода данным методом. Погрешность измерения массы составляла $\pm 0.005\%$ (здесь и далее массовые проценты). Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре типа ДРОН-3М в медном излучении.

3. Результаты и обсуждение

Гидрирование образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ при $t = 200^\circ\text{C}$, так же как и гидратирование, приводит к переходу орторомбической фазы 123 в псевдо-124. Наиболее наглядно это можно продемонстрировать по изменению профиля линий 200-020-006 [21]. После обработки в течение 25 h наблюдалось слияние этих линий, что является признаком данного фазового перехода (рис. 1, кривые 2, 3). При этом масса образцов существенно уменьшалась (0.95%), так как наряду с фазовым превращением происходило взаимодействие водорода с имеющимся в составе фазы 123 кислородом с образованием воды, которая удалялась в атмосферу. Это приводило к частичному разложению фазы 123, продуктом которого являлась фаза Cu_2O . Ее присутствие в образцах наблюдали как визуально, так и на рентгеновских спектрах (рис. 1, показано на вставке).

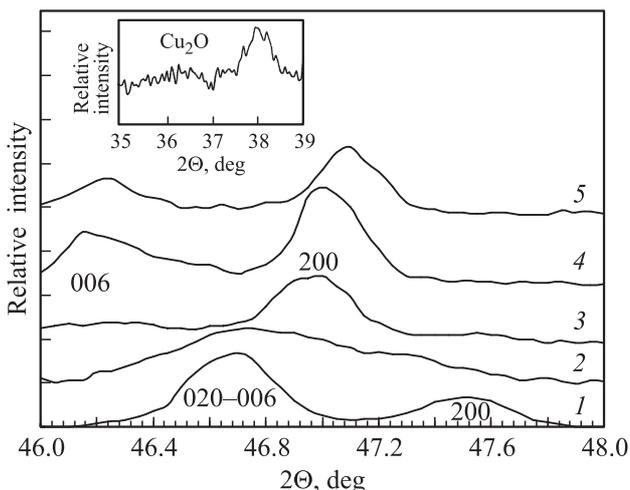


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, гидрированных при $t = 200^\circ\text{C}$: 1 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, исходное состояние; 2 — после обработки ($\tau = 1$ h), 3 — после обработки ($\tau = 25$ h), 4 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, исходное состояние; 5 — после обработки ($\tau = 25$ h). На вставке показан фрагмент дифрактограммы в области углов $35\text{--}39^\circ\text{C}$.

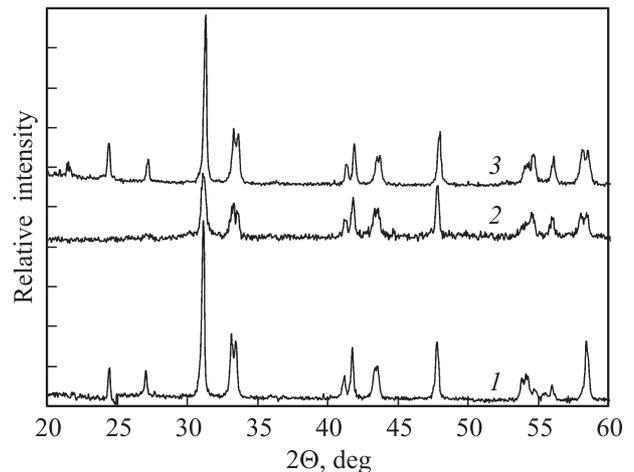


Рис. 2. Дифрактограммы образцов La_2CuO_4 : 1 — исходное состояние, 2 — после гидрирования при $t = 200^\circ\text{C}$ (25 h), 3 — после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (10 h).

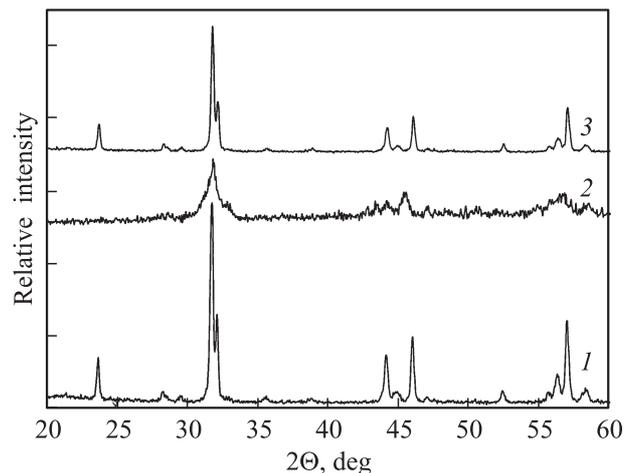


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{Nd}(\text{Ce})_2\text{CuO}_4$: 1 — исходное состояние, 2 — после гидрирования при $t = 200^\circ\text{C}$ (25 h), интенсивность повышена в 5 раз, 3 — после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (10 h).

Уменьшение времени обработки приводило лишь к меньшим потерям массы, но фазовый переход по-прежнему имел место. Однако фаза Cu_2O в пределах точности рентгенофазового анализа не наблюдалась. Лишь после кратковременной обработки (0.5 h) происходили незначительные потери массы (0.04%). В этом случае исходное фазовое состояние сохранялось.

Гидрирование керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ при $t = 200^\circ\text{C}$ (25 h) сопровождается значительно меньшими потерями массы. В этом случае переход в фазу псевдо-124 не происходил и материал оставался в исходной тетрагональной фазе (рис. 2, кривая 5). Признаков появления фазы Cu_2O не наблюдали.

Гидрирование при $t = 200^\circ\text{C}$ других купратов также приводило к потерям массы, связанным с восстано-

Поглощение компонентов газовой фазы при $t = 150^\circ\text{C}$ и параметры решетки перовскитоподобных купратов

Соединение	Время обработки, h	H ₂ , mas.%	O ₂ , mas.%	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.96}	—	—	—	3.837	3.895	11.696
	2	0.03	—	3.832	3.882	11.687
	4	0.06	—	3.829	3.875	11.673
	8	0.12	—	3.828	3.970	11.670
	16	0.21	—	3.86	—	27.06
	24	—	0.28	3.88	—	27.25
(200°C в сухом воздухе)						
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.3}	—	—	—	3.862	—	11.780
	4	0.07	—	3.863	—	11.791
	8	0.10	—	3.860	—	11.766
	16	0.15	—	3.862	—	11.773
	24	—	0.22	3.857	—	11.753
(200°C в сухом воздухе)						
Sr ₂ CuO ₃	—	—	—	3.503	3.915	12.718
	10	0.12	—	3.501	3.914	12.706
	6 суток (20°C в сухом воздухе)	—	0.95	3.497	3.911	12.699
La ₂ CuO ₄	—	—	—	5.343	5.392	13.108
	10	0.00	—	5.351	5.399	13.127
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	—	—	—	3.775	—	13.215
	10	0.00	—	3.773	—	13.211
Nd _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄	—	—	—	3.938	—	12.076
	10	0.00	—	3.941	—	12.108
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₃ O ₈	—	—	—	3.791	—	30.620
	10	0.06	—	3.798	—	30.620

вительным процессом (до 2%). Соединения сохраняли исходное фазовое состояние, но рентгеноструктурные данные показывают, что имеет место структурное разупорядочение и частичное восстановление Cu(II) до Cu(I) при внедрении водорода. Об этом свидетельствует возрастание некогерентности фона и расширение дифракционных пиков (рис. 2 и 3, кривые 2). Для Sr₂CuO₃ наблюдалось лишь значительное расширение линий (рис. 4, кривая 2).

Понижение температуры гидрирования до $t = 150^\circ\text{C}$ приводило к увеличению массы образцов 123, что прямо свидетельствует о поглощении ими водорода. При этом отсутствовали признаки деградации, связанные с восстановительным процессом. В случае YBa₂Cu₃O_{6.96} по мере поглощения водорода параметры решетки и ромбическое искажение уменьшаются (таблица), что согласуется с [20]. После поглощения 0.12% водорода (состав формально соответствует формуле HYBa₂Cu₃O_{6.96}) в керамике возникали сильные напряжения, что приводило к появлению трещин. При поглощении 0.21% водорода орторомбический образец 123 переходит в тетрагональную фазу типа 124 с параметрами $a = 3.86$ и $c = 27.06$ Å и наблюдается сильное снижение интенсивности рентгеновских рефлексов (рис. 5, *a*, кривая 4).

В отличие от YBa₂Cu₃O_{6.96} соединение YBa₂Cu₃O_{6.3} при поглощении водорода не испытывало фазового пе-

рехода и оставалось, так же как и после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$, в тетрагональной фазе (рис. 5, *b*). При этом параметр a практически не меняется, а параметр c претерпевает немонотонные изменения (таблица). Как

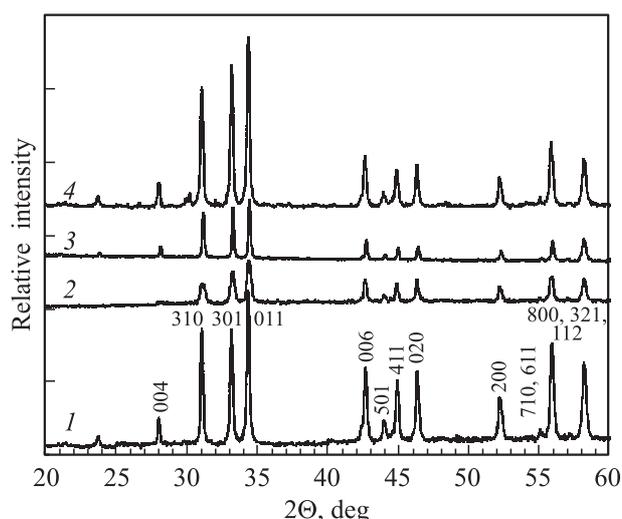


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Sr₂CuO₃: 1 — исходное состояние, 2 — после гидрирования при $t = 200^\circ\text{C}$ (25 h), 3 — после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (10 h), 4 — после гидрирования при $t = 150^\circ\text{C}$ (10 h) и после окисления в нормальных условиях (6 суток).

видно из рис. 5, для обоих соединений внедрение водорода приводит к уширению линии до 30%.

Следует отметить, что после гидрирования образец 123 способен поглощать кислород из сухого воздуха при $t = 200^\circ\text{C}$ (таблица). Согласно данным рентгенографии, поглощение водорода и кислорода приводит к различным структурным изменениям. Поглощение водорода соединением $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ приводит к росту интенсивности линии 006 (рис. 5, *b*, кривые 2–4), однако после окисления при $t = 200^\circ\text{C}$ ее интенсивность снижается до значения, характерного для исходного состояния (рис. 5, *b*, кривая 5).

Данные гравиметрического анализа для других бинарных купратов, обработанных при $t = 150^\circ\text{C}$, не всегда позволяют судить о поглощении водорода (таблица). Однако результаты рентгенографического исследования свидетельствуют об изменении параметров решетки, что указывает на вхождение водорода в их структуру. Соединения $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, La_2CuO_4 и Sr_2CuO_3 не испытывали разложения и сохраняли исходную структуру (рис. 2–4, кривые 3). В случае ортокупрата стронция данные гравиметрии прямо свидетельствуют о вхождении водорода в структуру (таблица). После гидри-

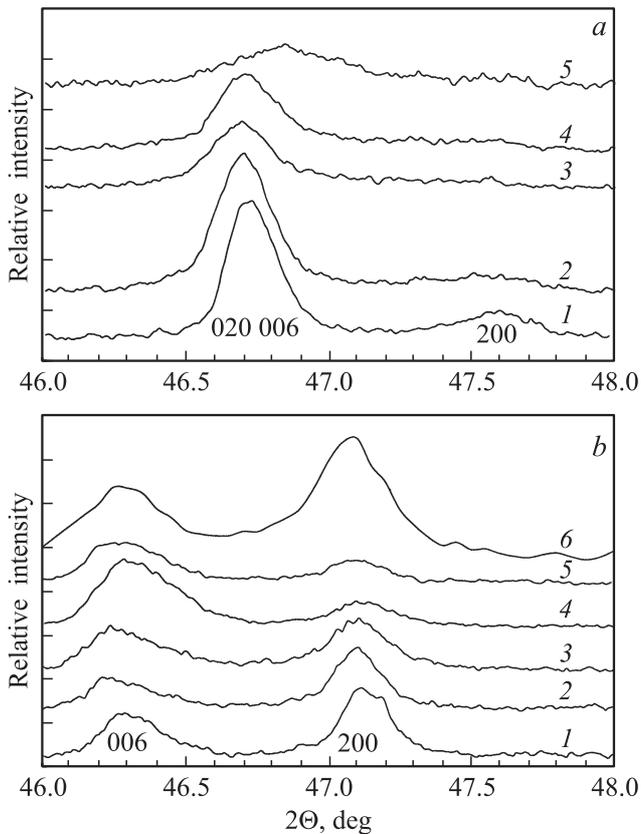


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ (*a*) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ (*b*), гидрированных при $t = 150^\circ\text{C}$: 1 — исходное состояние, 2 — после обработки ($\tau = 4$ h), 3 — после обработки ($\tau = 8$ h), 4 — после обработки ($\tau = 16$ h), 5 — после обработки ($\tau = 16$ h) и окисления при $t = 200^\circ\text{C}$ ($\tau = 8$ h).

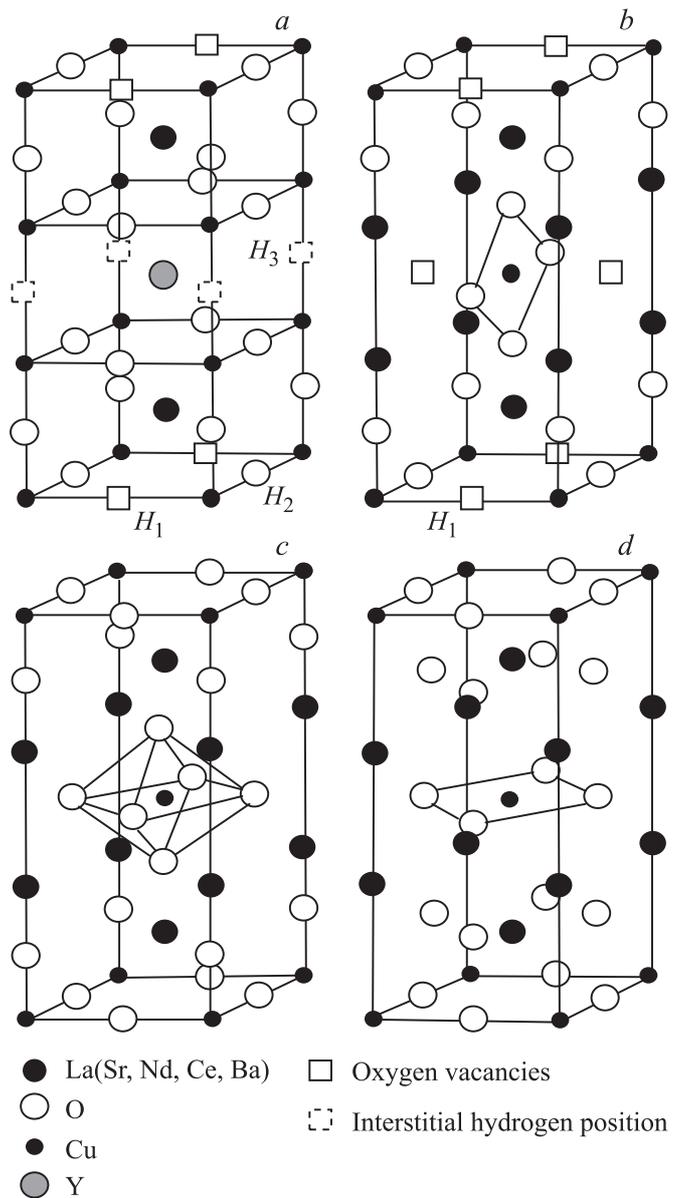


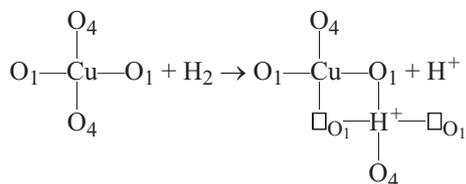
Рис. 6. Структуры некоторых перовскитоподобных купратов: *a* — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *b* — Sr_2CuO_3 , *c* — $\text{La}(\text{Sr})_2\text{CuO}_4$, *d* — $\text{Nd}(\text{Ce})_2\text{CuO}_4$. H_1 , H_2 и H_3 — возможные позиции расположения протона [20].

рования Sr_2CuO_3 приобретает способность поглощать кислород даже в нормальных условиях (таблица). Рентгеновское исследование показало, что как гидрирование Sr_2CuO_3 , так и последующее его окисление, приводит к значительному уменьшению параметров решетки (таблица).

В [21] показано, что при гидратировании $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, как с высоким, так и низким содержанием кислорода, происходит его переход в фазу псевдо-124. Выше было отмечено, что результаты исследований [18,19] свидетельствуют о том, что при гидрировании протон не присоединяется к кислороду с образованием OH^- -группы.

На рис. 6 представлены структуры некоторых из исследованных купратов с обозначением возможных позиций размещения протона [20]. В [22] предположили, что в случае высокого содержания кислорода ($y \approx 7$) вода входит в структуру, где протон размещается в междоузлиях между атомами меди (позиции H_3), а также в вакантных позициях меди в Cu–O-цепочках. Это согласуется с данными Рамановской и ИК-спектроскопии [22–24], согласно которым OH^- -групп в структуре гидратированного образца 123 практически нет. В случае низкого содержания кислорода ($y \sim 6$), также в согласии с данными Рамановской спектроскопии [22,24], при поглощении воды образуются OH^- -группы, которые встраиваются в кислородные вакансии, а протон входит в междоузлия и в вакантные позиции меди.

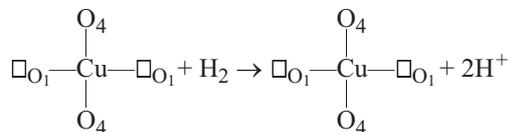
При гидрировании $YBa_2Cu_3O_y$, с $y \approx 7$ происходит реакция, аналогичная гидратированию



в междоузлиях.

Вхождение протона в вакантную позицию меди согласуется с его предпочтением находиться в позициях с низким координационным числом [25]. При этом, так же как и при гидратировании, происходит переход фазы 123 в фазу псевдо-124. Как видно из таблицы, при поглощении $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ водорода до 0.12% все параметры уменьшаются так же, как и степень ромбического искажения решетки. По-видимому, эти изменения являются следствием накопления дефектов упаковки. После поглощения большего количества водорода, в согласии с [26], фаза 123 переходит в фазу типа 124.

Гидрирование $YBa_2Cu_3O_y$ с низким содержанием кислорода ($y \sim 6.0$) в отличие от гидратирования не приводит к переходу его в фазу псевдо-124:



в междоузлиях.

Протон не может расщепить медь-кислородные цепочки, по-видимому, из-за дефицита кислорода и $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ остается в исходной тетрагональной фазе (рис. 5, b). Вхождение протона в междоузлия приводит к беспорядку в решетке, что является вероятной причиной уширения линий на рентгенограммах после гидрирования.

Таким образом, между гидрированием и гидратированием наблюдается определенное подобие, однако имеются и различия. В частности, поглощение воды способствует переходу в фазу типа 124 прежде всего

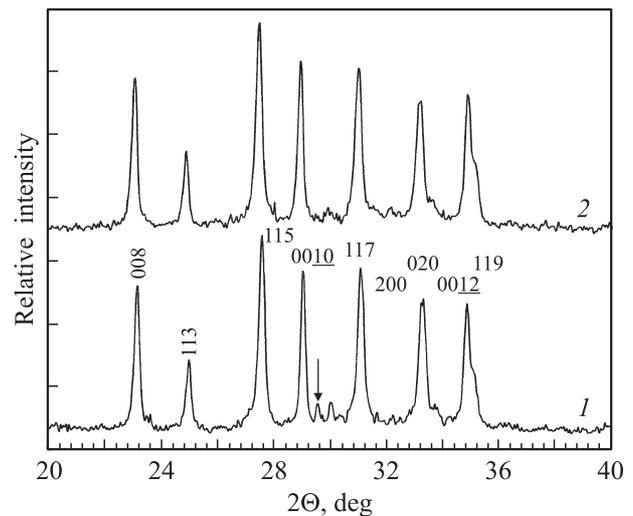
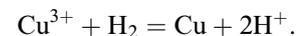


Рис. 7. Дифрактограммы образцов $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$: 1 — исходное состояние, 2 — после гидрирования при $t = 150^\circ C$ (10 h).

соединений $YBa_2Cu_3O_y$ с низким кислородным индексом, в то время как водород более активно взаимодействует с фазой 123 с высоким кислородным индексом. Очевидно, что при гидрировании $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ в первую очередь происходит восстановление меди в степени окисления Cu(III)



При этом высокое содержание кислорода сохраняется. В [18] было показано, что после гидрирования $YBa_2Cu_3O_y$ способен окисляться при низкотемпературном отжиге в атмосфере кислорода. Это позволило предположить, что в процессе гидрирования протон не вступает во взаимодействие с кислородом с образованием OH^- -группы. Поэтому можно сделать вывод, что именно протон, а не ионы гидроксила, ответствен за расщепление Cu–O-цепочек, и при его поглощении не реализуется механизм образования фазы псевдо-124, предложенный в [3] для процесса гидратации.

В случае гидрирования фазы 123 с низким содержанием кислорода происходит восстановление двухвалентной меди. Расщепление цепочек в данном случае невозможно из-за недостатка в системе кислорода, в то время как при поглощении воды кислород в структуру входит и Cu–O-цепочки способны расщепляться. Это объясняет различие гидрированных структур $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ и $YBa_2Cu_3O_{6.3}$.

В Sr_2CuO_3 после поглощения $\sim 4\%$ воды возрастают параметры решетки, а после дополнительного поглощения кислорода при $t = 300^\circ C$ они значительно снижаются [15]. Напротив, после поглощения водорода и последующего окисления они только снижаются (таблица). Различия между гидрированием и гидратированием в данном случае может указывать на то, что после поглощения воды образуются OH^- -группы, которые встра-

иваются в кислородные вакансии, а после поглощения водорода протон находится в позициях типа H_1 (рис. 6).

Как видно из рис. 7, после гидрирования $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ на рентгенограмме исчезает сверхструктурный рефлекс, связанный с модуляциями решетки (показано стрелкой). Это указывает на увеличение периода модуляции. Ранее это наблюдали для составов с частичным замещением висмута на свинец вследствие уменьшения содержания кислорода [27]. При гидрировании также уменьшается его содержание, так как происходит восстановление висмута и меди, находящихся в высоких степенях окисления. Введение водорода приводит к расширению решетки вследствие увеличения параметра a (таблица). Это согласуется с [28], где предположили, что протон занимает промежуточные позиции в кальциевых плоскостях.

Таким образом, если в соединении есть ряды кислородных вакансий вдоль оси b (рис. 6), то имеет место сильное взаимодействие с водородом и вхождение протона в структуру. После гидрирования такие соединения способны поглощать кислород вследствие окисления водорода. Если в соединениях нет кислородных вакансий (купраты лантана, неодима), то они взаимодействуют с водородом значительно слабее. По-видимому, в этом случае протон присоединяется к кислороду с образованием OH^- -группы. Такие соединения в отличие от $YBa_2Cu_3O_y$ и Sr_2CuO_3 неспособны после гидрирования поглощать кислород (таблица). Полученные результаты свидетельствуют о том, что поглощаемый водород в зависимости от структуры купрата способен как занимать междоузельные позиции с образованием гидрида, так и присоединяться к иону кислорода с образованием оксид-гидроксида.

Необходимо отметить большую устойчивость меди к восстановлению водородом для $YBa_2Cu_3O_y$, с $y = 6.3$ по сравнению с $y = 6.96$. По-видимому, это связано с тем, что в $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ медь имеет меньшую среднюю степень окисления. Среди бинарных купратов наиболее устойчивы к восстановлению меди те из них, в которых нет кислородных вакансий. При этом все исследованные купраты более устойчивы по сравнению с CuO , который полностью восстанавливается до элементарной меди при $t = 110^\circ C$ [29]. Можно предположить, что в перовскитоподобных купратах имеет место стабилизация высокой степени окисления меди кристаллическим полем, которая отсутствует в CuO .

4. Выводы

Перовскитоподобные купраты способны поглощать в значительных количествах водород только при наличии в структуре цепочек кислородных вакансий. Соединения, не содержащие кислородных вакансий, взаимодействуют с водородом существенно слабее, но изменения параметров решетки свидетельствуют о вхождении его в структуру.

Поглощение водорода приводит к переходу $YBa_2Cu_3O_y$ в фазу псевдо-124 только при высоком кислородном индексе. Низкое содержание кислорода препятствует расщеплению медь-кислородных цепочек. За их расщепление, приводящее к фазовому переходу 123 в псевдо-124, ответствен протон.

Водород может входить в структуру купратов как в междоузлия с образованием гидридов, так и присоединяться к кислороду с образованием оксид-гидроксилов. В соединениях, в структуре которых отсутствуют кислородные вакансии, поглощение водорода преимущественно приводит к образованию гидроксид-иона.

Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования ИФМ УрО РАН М.В. Чунтоновой за проведение рентгенографических измерений исследованных образцов.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] O. Wada, T. Odaka, M. Wakata, T. Ogama, A. Yosidome. *J. Appl. Phys.* **68**, 5283 (1990).
- [3] Z. Rupeng, M.J. Goringe, S. Myhra, P.S. Turner. *Philosophical Mag. A* **66**, 491 (1992).
- [4] С.В. Сударева, М.В. Кузнецов, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова, Е.П. Романов, И.Б. Бобылев. *ФММ* **108**, 602 (2009).
- [5] W. Gunther, R. Schollhorn, H. Siegle, C. Thomsen. *Solid State Ionics* **84**, 23 (1996).
- [6] W. Gunther, R. Schollhorn, M. Eppe, H. Siegle, Ch. Thomsen, B. Kabius, U. Poppe, J. Schubert, W. Zander. *Philos. Mag. A* **79**, 449 (1999).
- [7] B. Schougaard Steen, F. Ali Mehnaaz, T. McDevitt John. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1144 (2004).
- [8] 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).
- [9] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **55**, 855 (2013).
- [10] 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).
- [11] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ЖЭТФ* **142**, 535 (2012).
- [12] И.Б. Бобылев, Е.Г. Герасимов, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **54**, 1633 (2012).
- [13] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **54**, 1256 (2012).
- [14] I.B. Bobylev, E.G. Gerasimov, N.A. Zyuzeva. *Cryogenics* **72**, 36 (2015).
- [15] И.Б. Бобылев, С.В. Наумов, Н.А. Зюзева. *ФТТ* **55**, 1494 (2013).
- [16] Н.А. Зюзева, И.Б. Бобылев, С.В. Наумов, Е.П. Романов. *ФММ* **115**, 583 (2014).
- [17] J.J. Reilly, M. Suenaga, J.R. Johnson, P. Thompson, A.R. Moodenbaugh. *Phys. Rev. B* **36**, 5693 (1987).
- [18] Ю.М. Байков, В.М. Егоров, И.Н. Зимкин, Ю.П. Степанов. *ЖНХ* **47**, 1620 (1997).

- [19] Ю.М. Байков. ФТТ **42**, 995 (2000).
- [20] T. Hirata. Phys. Status Solidi **156**, 227 (1996).
- [21] И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. ФММ **112**, 134 (2011).
- [22] C.Y. Yang, X.-Q. Yang, S.M. Heald, J.J. Reilly, T. Skotheim, A.R. Moodenbaugh, M. Suenga. Phys. Rev. B **36**, 8798 (1987).
- [23] Ю.С. Поносов, И.Б. Бобылев, Н.А. Зюзева. Письма в ЖЭТФ **99**, 389 (2014).
- [24] I.B. Bobylev, Yu.S. Ponomov, N.A. Zyuzeva. Materials Chem. Phys. **167**, 1 (2015).
- [25] А.Б. Ярославцев. Успехи химии **63**, 449 (1994)
- [26] H. Fujii, H. Kawanaka, W.Ye.S. Orimo, H. Fukuba. Japan J. Appl. Phys. **27**, L535 (1988).
- [27] S. Kambe, T. Matsuoka, M. Kawai, T. Kawai. Phys. Rev B **42**, 2669 (1990).
- [28] T. Takabake, Y.E.S. Omori, H. Kawanaka, H. Fujii, H. Sasakura, S. Minamicawa. Physica C **157**, 263 (1989).
- [29] В.А. Зеленский, М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, И.В. Трегубова. Перспектив. материалы **6**, 83 (2009).