

## ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$

А. М. Балагуров<sup>а</sup>, Л. Г. Мамсурова<sup>б\*</sup>, И. А. Бобриков<sup>а</sup>, То Тхань Лоан<sup>а</sup>,  
В. Ю. Помякушин<sup>с</sup>, К. С. Пигальский<sup>б</sup>, Н. Г. Трусевич<sup>б</sup>, А. А. Вишнев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований  
141980, Дубна, Московская обл., Россия

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>с</sup>Laboratory for Neutron Scattering, Paul Scherrer Institute  
5232, Villigen, Switzerland

Поступила в редакцию 11 августа 2011 г.

Методом дифракции нейтронов исследована атомная структура мелкокристаллических образцов ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  с различными средними размерами кристаллитов  $\langle D \rangle$  в диапазоне 0.4–2 мкм и с содержанием кислорода  $y$ , близким к оптимальному для сверхпроводимости значению ( $y \approx 6.93$ ). Выявлены эффекты, связанные с перераспределением катионов и атомов кислорода, а также с изменениями положений атомных слоев в элементарной ячейке, не наблюдающиеся в крупнокристаллических образцах. Наиболее вероятно, что эти эффекты возникают вследствие неравновесных условий синтеза, с необходимостью использующихся при получении данного соединения в мелкокристаллическом состоянии. Полученные результаты позволили дать объяснения необычным физическим свойствам мелкокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$ , в частности, эффекту сосуществования высоких значений температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  и значительно пониженных значений намагниченности в сильных магнитных полях при  $T < T_c$ . Показано, что в мелкокристаллических образцах  $YBa_2Cu_3O_y$  с оптимальным содержанием кислорода реализуется наномасштабная структурная неоднородность, приводящая к изменениям фундаментальных сверхпроводящих параметров — глубины проникновения магнитного поля и длины когерентности.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Реальная кристаллическая структура купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), как правило, не отвечает полностью равновесному состоянию. Определенная степень структурного разупорядочения, задаваемая как спецификой условий синтеза, так и сложным кристаллическим строением, является неотъемлемым свойством любого образца ВТСП и влияет на его физические характеристики. Реализация контролируемого структурного разупорядочения и проведение исследования физических свойств в зависимости от этого фактора может оказаться весьма информативным и недостающим на

сегодняшний день методом изучения ВТСП, что отражено в ряде работ (см., например, [1, 2]).

Подходящим для этой цели объектом является серия мелкокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  с различными средними размерами кристаллитов  $\langle D \rangle$  в микронном и субмикронном диапазонах. Получение таких образцов с необходимостью происходит в неравновесных условиях, связанных с высокоскоростным режимом формирования структуры и с пониженными температурами синтеза и последующего отжига. Чем ниже температура, при которой происходит формирование структуры, тем меньшие размеры кристаллитов можно реализовать, но и тем меньшую степень катионного упорядочения следует ожидать, поскольку именно эта температура является основным параметром твердотельного диффузионного процесса, в ходе которого происходит упорядочение

\*E-mail: mamsurova@chph.ras.ru

дочение катионов. Таким образом, изменяя условия высокотемпературной обработки, можно контролировать степень катионного упорядочения в данной системе.

Проведенные ранее магнитные, рентгеновские и мессбауэровские исследования [3–7] показали, что свойства однофазных мелкокристаллических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  с орторомбической кристаллической структурой как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях заметно отличаются от свойств крупнокристаллических ВТСП того же состава с теми же значениями температур сверхпроводящего перехода  $T_c$ , но синтезированных в более равновесных условиях. Было обнаружено, что в мелкокристаллических  $YBa_2Cu_3O_y$  не соблюдаются установленные ранее для равновесных образцов (см., например, [8]) соотношения между параметрами элементарной ячейки,  $T_c$  и кислородным индексом  $y$ . В частности, оказалось, что при уменьшении размеров кристаллитов в образцах  $YBa_2Cu_3O_y$  со значениями  $y$  и  $T_c$ , близкими к оптимальным ( $y \approx 6.92$ ,  $T_c \approx 92$  К), стабилизируются состояния с пониженными значениями степени орторомбического искажения  $(b - a)/(b + a)$  и решеточного параметра  $c$ . При этом в мессбауэровских спектрах наблюдается существенное перераспределение интенсивностей различных компонент по сравнению со спектром крупнокристаллических образцов (см., например, [9]), а величина намагниченности в сильных полях существенно понижается.

Большинство из обнаруженных размерных эффектов не удается объяснить влиянием поверхности или соизмеримостью характерных физических параметров с размерами кристаллитов. Выявленные в работах [4, 5] структурные особенности позволили предположить существование в мелкокристаллических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  особого вида структурной неоднородности, степень которой коррелирует со средним размером кристаллитов  $\langle D \rangle$  и которая может быть ответственна за наблюдающиеся изменения физических свойств.

В настоящей работе мы сообщаем результаты систематического нейтронного дифракционного исследования атомной структуры нескольких мелкокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$ . Дифракция нейтронов позволила достаточно уверенно проанализировать эффекты, связанные с перераспределением катионов и кислорода в ячейке, на возможность и важность учета которых уже указывалось ранее. Так, в работах [4, 5, 10] предполагалась некоторая степень взаимного замещения редкоземельно-

го катиона и бария и сопутствующее изменение заселенностей позиций кислорода. Информация об этом была, однако, получена с помощью макроскопических методов и мессбауэровской спектроскопии, которые не давали прямого ответа на поставленные вопросы. Нейтронные дифракционные данные позволили подтвердить, что оба эффекта (изменение заселенностей катионных и кислородных позиций) действительно имеют место (причем степень их выраженности увеличивается с уменьшением среднего размера кристаллитов) и в то же время уточнить их количественные характеристики. Эта новая информация служит основой для интерпретации необычных физических свойств мелкокристаллических  $YBa_2Cu_3O_y$ .

## 2. ОБРАЗЦЫ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Образцы были приготовлены по оригинальной методике, подробно описанной в работах [3, 11], из механоактивированной высокодисперсной высокомолекулярной и рентгеноаморфной смеси исходных компонентов  $Y_2O_3$ ,  $BaO_2$  и  $CuO$ . При помещении такой смеси в разогретую до  $T = 840^\circ C$  печь кристаллизация структуры  $YBa_2Cu_3O_y$  происходит за времена гораздо меньшие 1 ч, минуя стадии образования промежуточных продуктов реакции, таких как  $BaCuO_2$  или  $Y_2BaCuO_5$ , характерных для традиционных методов синтеза. В результате исключается загрязнение конечного соединения примесями этих фаз. А полное связывание ионов бария и других компонентов на самой начальной стадии синтеза обеспечивает химическую чистоту поверхностного слоя. Для отжига неравновесных дефектов, которые обычно свойственны таким высокоскоростным условиям синтеза, проводились последующие длительные (около 100 ч) изотермические отжики спрессованных образцов. Для реализации различных размеров кристаллитов  $\langle D \rangle$  использовались разные температуры изотермических отжигов ( $T_{ann}$ ).

Для проведения нейтронных экспериментов было приготовлено 3 образца, каждый из которых сначала отжигался при  $T = 840^\circ C$ . Для получения больших размеров кристаллитов два образца дополнительно отжигались при  $T = 900^\circ C$  и  $T = 930^\circ C$ . Таким образом, дальнейшие эксперименты проводились на образцах № 1, № 2 и № 3, которым соответствуют  $T_{ann} = 840^\circ C$ ,  $900^\circ C$ ,  $930^\circ C$ . Насыщение образцов кислородом осуществляли стандартным способом: путем медленного охлаждения в ат-

мосфере кислорода с последующей выдержкой при  $T = 500^\circ\text{C}$  в течение 2–3 ч. Проведение единообразного способа охлаждения обеспечивало приблизительно одинаковое содержание кислорода в образцах. Оно определялось методом йодометрического титрования и оказалось для всех образцов близким к оптимальному для сверхпроводимости значению:  $y = 6.93 \pm 0.03$ .

Дополнительно к основной серии были приготовлены еще два образца № 1а и № 1б. Их высокотемпературная обработка производилась при  $T_{ann} = 830, 840^\circ\text{C}$  в течение соответственно 90 и 160 ч. Эксперименты с этими образцами служили для проверки полученных результатов для образца № 1 с минимальными средними размерами кристаллитов. Характеристики всех приготовленных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  представлены в табл. 1.

Информация о средних размерах кристаллитов  $\langle D \rangle$  получалась по данным сканирующей электронной микроскопии (Philips SEM-515). В связи с высокой склонностью мелких частиц к агломерации и не всегда наблюдающимся четкими границами между отдельными кристаллитами, эта информация обычно нуждается в уточнении. В нашей работе она дополнялась результатами измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  в переменных полях малой амплитуды ( $h = 0.1\text{--}3 \text{ Э}$ ).

Как было показано ранее [3, 4], в образцах ВТСП с размерами кристаллитов, меньшими лондоновской глубины проникновения магнитного поля, вблизи  $T_c$  реализуется область температур, в которой величина диамагнитного сигнала не соответствует полной экранировке образца сверхпроводящими токами и не зависит от амплитуды переменного поля. В этой области температур экранирующие токи протекают по поверхности отдельных кристаллитов, а перколяционные токи по «слабым звеньям» еще отсутствуют. В этом случае экранируемая область эквивалентна объему кристаллитов. Для однородного сверхпроводящего состояния (т. е. когда все кристаллиты или вся экранируемая область имеют одну и ту же величину  $T_c$ ) зависимость  $\chi_{ac}(T)$  является линейной вблизи  $T_c$ , а ее наклон определяется соотношением размера кристаллитов и лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda_{ab}$  при  $T = 0$  [3]:

$$\text{tg } \alpha = \frac{d(\chi_{ac})}{dT} = \frac{1}{4\pi} \frac{n}{24T_c} \left( \frac{2}{\gamma} + 1 \right) \left( \frac{D_{eff}}{2\lambda_{ab}(0)} \right)^2, \quad (1)$$

где  $D_{eff}$  — эффективный размер, учитывающий существование распределения кристаллитов по размерам в реальных образцах,  $\gamma$  — параметр анизотропии,  $n$  — показатель степени в выражении для тем-

пературной зависимости  $\lambda$ . Как следует из табл. 1, значения  $D_{eff}/2\lambda_{ab}(0)$ , полученные из сравнения линейных участков экспериментальных зависимостей  $\chi_{ac}(T)$  с формулой (1), уменьшаются при уменьшении  $T_{ann}$ , при этом размеры кристаллитов  $D_{eff}$  оказываются соизмеримыми с глубиной проникновения магнитного поля.

Для практических целей удобно использовать упрощенную формулу

$$\langle D \rangle [\text{мкм}] \approx 25 [d(\chi_{ac})/dT]^{1/2}, \quad (2)$$

которая позволяет связать экспериментально наблюдающийся наклон зависимостей  $\chi_{ac}(T)$  (см. рис. 1) со средними размерами кристаллитов. Величина множителя в формуле (2) выбиралась, исходя из наилучшего соответствия между значениями  $\langle D \rangle$ , рассчитанными по формуле (2) и полученными с помощью электронной микроскопии.

Как известно, зависимость  $\chi_{ac}(T)$  является также наиболее надежным источником для определения температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ . Прецизионные измерения  $\chi_{ac}(T)$  исследованных образцов выявили проблему неоднозначности в определении  $T_c$ . На вставке к рис. 1 видно, что температуры появления диамагнитного сигнала  $T_c^{max} \approx 92 \text{ К}$  являются практически одинаковыми для образцов с разными  $\langle D \rangle$ . Однако эти значения существенно превышают температуры  $T_c^{min}$  начала линейных участков  $\chi_{ac}(T)$ . Это указывает на неоднородность сверхпроводящего состояния в мелкокристаллических образцах. Из табл. 1 ясно, что диапазон возможных значений  $T_c$  ( $\Delta T_c = T_c^{max} - T_c^{min}$ ) увеличивается при уменьшении  $\langle D \rangle$ . Для характеристики исследованных образцов использовались средние значения  $\langle T_c \rangle$ , полученные путем экстраполяции линейного участка  $\chi_{ac}(T)$  к нулевому значению  $\chi_{ac}$  (рис. 1). Величины  $\langle T_c \rangle$  несколько уменьшаются при уменьшении  $\langle D \rangle$  (см. табл. 1), оставаясь при этом на уровне достаточно высоких значений для соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

Однако, как видно на рис. 2, магнитные гистерезисы  $M(H)$ , характерные для сверхпроводящего состояния и измеренные при  $T = 0.9T_c$ , для тех же образцов № 1, 2, 3, сильно различаются как по величине намагниченности  $M$  в данном магнитном поле  $H$ , так и по виду кривых.

Одна из причин такого различия, очевидно, связана с соизмеримостью параметров  $\langle D \rangle$  и  $\lambda$ . Ранее в работах [12, 13] было показано, что результатами эффекта соизмеримости являются искажение магнитного потока вихрей вблизи поверхности и изменение условий энергетического баланса, когда наря-

Таблица 1. Основные характеристики изученных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

№ образца	$T_{ann}, ^\circ\text{C}$	$\langle D \rangle$ , мкм	$y$	$\langle T_c \rangle$ , К	$\Delta T_c$ , К	$D_{eff}/2\lambda_{ab}(0)$	$p$	$x$	$T = 0.9\langle T_c \rangle$	
									$\lambda_{ab}$ , мкм	$\xi_{ab}$ , Å
1a	830	0.35	6.90	90.0	5.3	1.415	0.137	0.97	—	—
1	840	0.4	6.95	90.8	3.0	1.710	0.139	0.96	0.485	24
16	840	0.4	6.90	90.8	2.6	1.736	0.139	0.99	—	—
2	900	1	6.92	91.2	2.3	4.505	0.140	0.95	0.355	35
3	930	2	6.96	91.9	0.7	8.235	0.143	0.91	0.292	44

Примечание.  $T_{ann}$  — температура отжига,  $\langle D \rangle$  — средний размер кристаллитов,  $y$  — общее содержание кислорода в расчете на формульную единицу,  $\langle T_c \rangle$  — средняя температура сверхпроводящего перехода,  $\Delta T_c = T_c^{max} - T_c^{min}$  — диапазон неоднородности по  $T_c$ ,  $D_{eff}/2\lambda_{ab}(0)$  — см. пояснения к выражению (1),  $p$  — уровень зарядового допирования  $\text{CuO}_2$ -слоя, определенный из формулы (3),  $x = n(\text{O}4) + n(\text{O}5)$  — количество кислорода в базисной плоскости, определенное дифракцией нейтронов,  $\lambda_{ab}$  и  $\xi_{ab}$  — лондоновская глубина проникновения магнитного поля и длина когерентности в  $ab$ -плоскости.

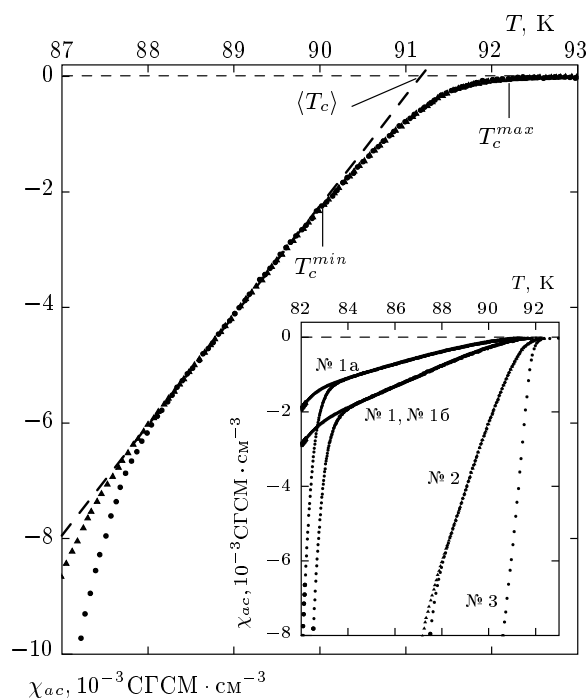


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_{ac}(T)$  вблизи  $T_c$  в переменном магнитном поле с амплитудой  $h = 0.1$  Э (кружки), 3 Э (треугольники) для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (образец № 2). На вставке представлены аналогичные зависимости для всех исследованных образцов, имеющих различные средние размеры кристаллитов:  $\langle D \rangle = 0.35$  мкм (№ 1a), 0.4 мкм (№ 1, 16), 1 мкм (№ 2), 2 мкм (№ 3). Зависимость  $\chi_{ac}(T)$  для образца № 16 визуально не различима с зависимостью для образца № 1

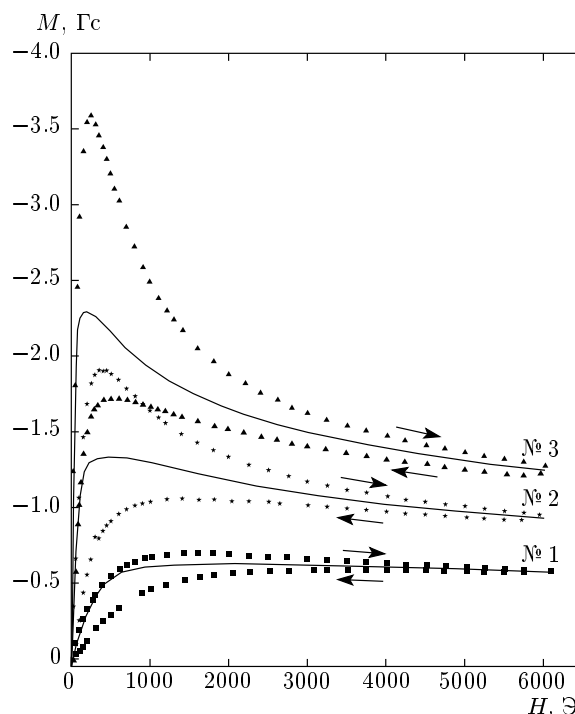


Рис. 2. Зависимость намагниченности  $M$  от магнитного поля  $H$  при  $T = 0.9\langle T_c \rangle$  для образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ , имеющих средние размеры кристаллитов  $\langle D \rangle = 0.4$  мкм (№ 1), 1 мкм (№ 2), 2 мкм (№ 3). Сплошные кривые — расчетные для значений параметров  $\lambda_{ab}$  и  $\xi_{ab}$ , приведенных в табл. 1, точки — эксперимент. Стрелки указывают на направление изменения магнитного поля

ду с взаимодействием магнитных вихрей друг с другом становится существенным взаимодействие их с поверхностью. Однако эффекты соизмеримости особенно сильно проявляются в полях  $H \sim H_{c1}$  (где  $H_{c1}$  — первое критическое поле). Тот факт, что намагниченность образцов с разными  $\langle D \rangle$  оказывается различной и в сильных полях  $H \geq 5$  кЭ, свидетельствует о существовании еще одной дополнительной причины, влияющей на величину намагниченности. Все это говорит о том, что либо весь объем кристаллитов малых размеров, либо его часть находится в особом не изученном пока состоянии. С исследованием этого состояния связана основная задача настоящей работы.

### 3. СТРУКТУРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Нейтронные дифракционные спектры измерялись на установке HRPT, работающей на постоянной длине волны на источнике SING (PSI, Швейцария). HRPT является дифрактометром высокого разрешения (в минимуме кривой разрешения  $\Delta/d \approx 0.001$ ), что позволило получить достаточно надежные структурные данные для всех образцов и провести анализ их микроструктурных характеристик. Измерение дифракционных спектров образцов № 1–№ 3 и № 1б проводилось при комнатной температуре; с образцом № 1а измерения проведены в диапазоне температур 1.5–290 К в режиме нагрева в нескольких температурных точках. В основном использовались нейтроны с длиной волны  $\lambda = 1.886$  Å, некоторые спектры измерены при  $\lambda = 1.154$  Å и  $\lambda = 1.494$  Å для более надежного определения тепловых факторов и параметров микроструктуры.

### 4. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Анализ данных выполнялся по методу Ритвельда в однофазном варианте с помощью программы FullProf [14] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния. Уточнения структурных параметров  $YBa_2Cu_3O_y$  проведены в стандартной модели в рамках группы  $R\bar{3}m$  (№ 47), с атомами в позициях  $Y(1/2, 1/2, 1/2)$ ,  $Ba(1/2, 1/2, z)$ ,  $Cu1(0,0,0)$ ,  $Cu2(0,0,z)$ ,  $O1(0,0,z)$ ,  $O2(0,1/2, z)$ ,  $O3(1/2, 0, z)$ ,  $O4(0,1/2,0)$ ,  $O5(1/2,0,0)$  и изотропными тепловыми факторами. Один из измеренных и обработанных дифракционных спектров показан на рис. 3. Следует отметить, что, хотя в спектрах нет заметных пиков от посторонних фаз,

качество обработки не соответствует набранной статистике, так как наблюдаются некоторые несоответствия измеренного и рассчитанного профилей дифракционных пиков, особенно заметные для спектров образцов с низкой температурой отжига (№ 1, № 1а, № 1б). Варианты обработки с включением анизотропного уширения пиков и анизотропных тепловых параметров атомов несколько улучшают соответствие экспериментального и расчетного профилей, но не радикально. Например, учет анизотропного уширения при обработке спектра от образца № 2 приводит к уменьшению  $\chi^2$  с 3.92 до 3.15.

Было рассчитано большое число различных вариантов, в которых проверялась устойчивость получаемых решений. Как и следовало ожидать, величины параметров элементарной ячейки и координат атомов практически не зависят от деталей обработки (накладываемых на параметры связей, учета анизотропии уширения пиков, варьирования тепловых факторов), т. е. изменения этих параметров происходят в пределах статистических ошибок. Наоборот, заселенности позиций в зависимости от варианта обработки могут измениться на две и даже на три ошибки. В основном, сказываются корреляции между заселенностями позиций и тепловыми факторами атомов, тогда как корреляции между заселенностями различных позиций невелики.

Установлено, что для всех образцов позиции Cu1, Cu2, O1, O2 и O3 заселены с номинальными значениями:  $n(Cu1) = 1$ ,  $n(Cu2) = 2$ ,  $n(O1) = n(O2) = n(O3) = 2$ . Отклонения от них минимальны (в пределах статистических ошибок, составляющих  $\pm 0.02$ ) и происходят в сторону как больших, так и меньших значений. Соответственно, при получении окончательных результатов варьировались только заселенности позиций Y, Ba, O4 и O5, причем накладывалась связь  $n(Y) + n(Ba) = 3$ .

### 5. АТОМНАЯ СТРУКТУРА И МИКРОСТРУКТУРА

Значения структурных параметров и некоторые сопутствующие величины (степень орторомбического искажения, расщепления слоев) для всех образцов приведены в табл. 2. Для графического представления полученных результатов в качестве  $x$ -координаты выбран средний размер кристаллитов  $\langle D \rangle$ . При этом наблюдаются вполне четкие корреля-

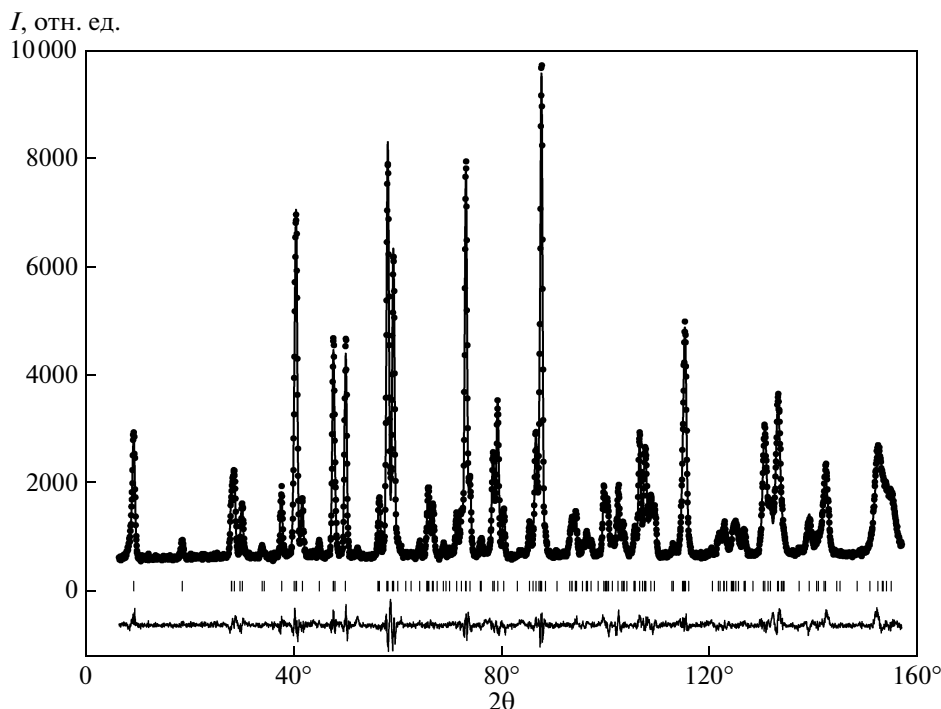


Рис. 3. Дифракционный спектр для  $YBa_2Cu_3O_y$  (образец № 3), измеренный на HRPT при  $T = 300$  К ( $\lambda = 1.8857$  Å) и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная и разностная функции

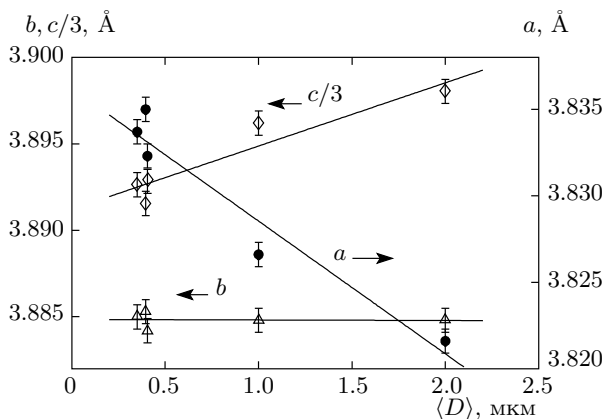


Рис. 4. Параметры элементарной ячейки  $a$  (правая шкала),  $b$  и  $c/3$  (левая шкала) образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  как функции среднего размера кристаллитов  $\langle D \rangle$ . Указаны систематические ошибки, связанные, в основном, с точностью установки образца. Линии проведены с использованием метода наименьших квадратов

ции между величинами  $\langle D \rangle$  и значениями параметров.

Зависимости параметров элементарных ячеек от  $\langle D \rangle$  показаны на рис. 4. Обращают на себя внимание довольно сильное изменение параметров  $a$  и  $c$  и, наоборот, весьма слабое изменение параметра  $b$ . Для  $\langle D \rangle = 2$  мкм значения всех трех параметров близки к литературным данным для крупнокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  (см., например, [8, 15, 16]). Орторомбическое искажение  $\delta = (b - a)/(b + a)$ , характеризующее отклонение базисной плоскости от тетрагональной симметрии, и, соответственно, разницу в заполнении кислородом позиций O4 и O5, увеличивается с ростом  $\langle D \rangle$  с 0.0065 до 0.0082 (т.е. примерно на 30%), почти достигая стандартной для равновесных образцов величины ( $\delta \approx 0.0088$  [8]).

На рис. 5 показаны факторы заселенности позиций O4 и O5, а также общее количество кислорода в базисной плоскости  $x = n(O4) + n(O5)$ . Для всех трех величин зависимости от  $\langle D \rangle$  можно считать линейными, причем количество кислорода в позиции O4 с точностью до  $\pm 0.01$  остается постоянным. На рис. 5 показаны статистические ошибки точек, составляющие от 0.010 до 0.015 для  $n(O4)$  и  $n(O5)$ . Аналогичные зависимости для взаимного обмена позициями атомов Y и Ba (антиструктурный дефект)

**Таблица 2.** Параметры решетки ( $a, b, c$ ), координаты атомов ( $z$ ), факторы заселенности ( $n$ ), степень орторомбического искажения ( $\delta$ ) и расщепления слоев ВаО и CuO<sub>2</sub> в модели анизотропного уширения дифракционных пиков для всех изученных образцов. Тепловые параметры  $B_{iso}$  зафиксированы по значениям, полученным из обработки данных для образца № 16. Указаны статистические ошибки в последней значащей цифре

Номер образца	№ 1	№ 1а	№ 1б	№ 2	№ 3
$\chi^2$	2.81	3.49	4.88	3.06	2.91
$a, \text{Å}$	3.8350(1)	3.8337(1)	3.8311(1)	3.8266(1)	3.8216(1)
$b, \text{Å}$	3.8853(1)	3.8850(1)	3.8830(1)	3.8838(1)	3.8848(1)
$c, \text{Å}$	11.6747(3)	11.6779(4)	11.6750(3)	11.6886(3)	11.6940(2)
$z(\text{Ba}, \text{Y})$	0.1853(3)	0.1853(3)	0.1851(3)	0.1861(3)	0.1850(2)
$z(\text{Cu}2)$	0.3559(2)	0.3562(2)	0.3558(2)	0.3555(2)	0.3555(1)
$z(\text{O}1)$	0.1600(3)	0.1583(3)	0.1590(3)	0.1592(3)	0.1583(2)
$z(\text{O}2)$	0.3730(4)	0.3743(5)	0.3762(3)	0.3757(3)	0.3780(2)
$z(\text{O}3)$	0.3768(4)	0.3776(4)	0.3760(3)	0.3773(3)	0.3783(2)
$B_{iso}(\text{Y}, \text{Ba}), \text{Å}^2$	0.57	0.57	0.57(3)	0.57	0.57
$B_{iso}(\text{Cu}), \text{Å}^2$	0.65	0.65	0.65(3)	0.65	0.65
$B_{iso}(\text{O}1), \text{Å}^2$	0.60	0.60	0.60(5)	0.60	0.60
$B_{iso}(\text{O}2, \text{O}3), \text{Å}^2$	0.87	0.87	0.87(4)	0.87	0.87
$B_{iso}(\text{O}4, \text{O}5), \text{Å}^2$	1.57	1.57	1.57(1)	1.57	1.57
$n(\text{Y}, \text{Ba})$	0.94(2)/0.06	0.95(3)/0.05	1/0	0.95(2)/0.05	1/0
$n(\text{Ba}, \text{Y})$	1.94(2)/0.06	1.95(3)/0.05	2/0	1.95(2)/0.05	2/0
$n(\text{O}4)$	0.87(2)	0.89(2)	0.88(2)	0.88(2)	0.87(1)
$n(\text{O}5)$	0.09(2)	0.08(2)	0.11(2)	0.07(2)	0.04(1)
$\delta = (b - a)/(b + a)$	0.00652	0.00665	0.00673	0.00741	0.00820
$\Delta(\text{Ba}-\text{O}1), \text{Å}$	0.295	0.314	0.304	0.314	0.312
$\Delta(\text{Cu}2-\text{O}2/\text{O}3), \text{Å}$	0.222	0.228	0.237	0.245	0.2653

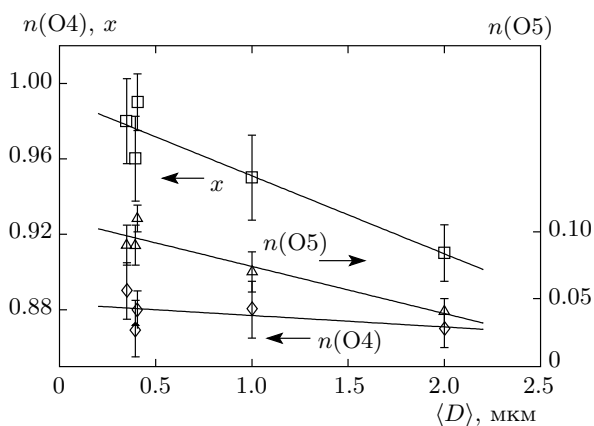
показаны на рис. 6. Точки для всех образцов, кроме № 1б и № 3, демонстрируют предполагающуюся тенденцию заметного перераспределения Y и Ba при уменьшении  $\langle D \rangle$ . Ситуация с образцом № 1б в отношении факторов заполнения позиций Y и Ba осталась непонятной, возможно сказалось влияние каких-то неучтенных систематических погрешностей.

Помимо структурных параметров определялись параметры микроструктуры — средний размер когерентных блоков и средний уровень микронапряжений (рис. 7). Анизотропия микронапряжений не очень большая — максимальные напряжения (по осям  $a$  и  $c$ ) превышают минимальные (по оси  $b$ ) примерно в 1.5 раза. Следует иметь в виду, что определяемый с помощью дифракции размер блоков характеризует длину когерентности структуры, т. е. протяженность дальнего порядка внутри кристаллитов. Эта величина, как правило, в несколько раз меньше,

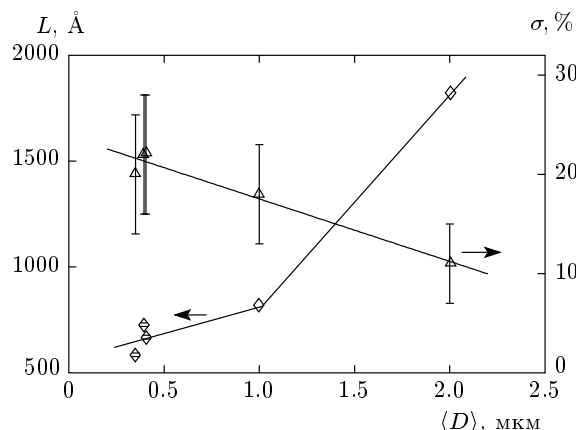
чем размер кристаллитов, определяемый визуально или какими-либо другими макроскопическими методами. Для образца № 3 величина микронапряжений хорошо соответствует данным, приведенным в работе [17] для крупнокристаллического  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\Delta d/d \approx 20 \cdot 10^{-4}$ ), тогда как средний размер когерентных блоков заметно (примерно в 10 раз) меньше, чем указанный в работе [17].

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

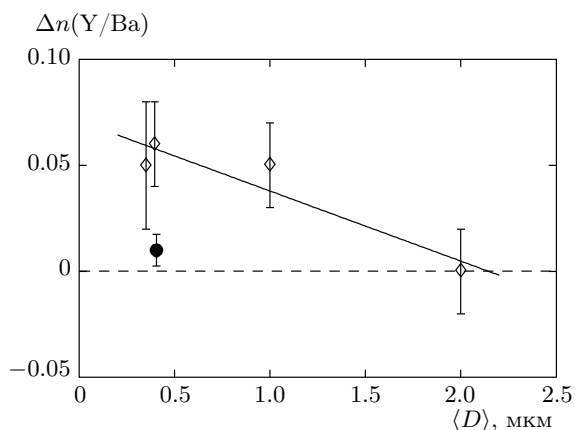
Представленные в таблицах и на рисунках данные позволяют сделать несколько определенных выводов, а именно, уменьшение средних размеров кристаллитов  $\langle D \rangle$  приводит к линейному изменению параметров элементарной ячейки, к увеличению фактора заполнения кислородом позиций O5 при посто-



**Рис. 5.** Заселенности позиций O4 (левая шкала), O5 (правая шкала) и их сумма  $x = n(O4) + n(O5)$  (левая шкала) как функции среднего размера кристаллитов  $\langle D \rangle$ . Указаны статистические ошибки точек. Линии проведены с использованием метода наименьших квадратов



**Рис. 7.** Средний размер когерентных блоков  $L$  (левая шкала) и средняя величина микронапряжений  $\sigma$  (правая шкала) как функции среднего размера кристаллитов  $\langle D \rangle$ . Указаны статистические ошибки точек. Сплошные линии проведены для удобства восприятия



**Рис. 6.** Заполнение атомами Y позиций атомов Ba (и наоборот) как функция среднего размера кристаллитов  $\langle D \rangle$ . Указаны статистические ошибки точек. Линия проведена с использованием метода наименьших квадратов по точкам для образцов №№ 1, 1а, 2, 3. Точка для образца № 16 показана отдельно

яньстве заполнения позиций O4, к небольшому (на уровне в несколько процентов) перераспределению атомов Y и Ba по позициям, а также к изменениям параметров микроструктуры: размеры когерентных блоков становятся меньше, микронапряжения больше. При этом, если изменения решеточных параметров  $a$  и  $b$  (рис. 4) (увеличение  $a$  и, напротив, практическая неизменность  $b$ ) могут быть объяснены особенностью заполнения позиций O5 и O4 кис-

лородом, то объяснение эффекта заметного сжатия элементарной ячейки вдоль оси  $c$ , наблюдающегося при уменьшении  $\langle D \rangle$ , представляет определенную сложность.

Атомная структура  $YBa_2Cu_3O_y$  имеет ярко выраженный слоевой характер и для анализа деталей происходящих в ней изменений можно привлечь модель кулоновского взаимодействия в ионных слоевых структурах, подробно обсуждавшуюся в работе [18]. На рис. 8 видно, что при уменьшении  $\langle D \rangle$  основные изменения происходят в положениях атомов кислорода в слоях  $CuO_2$  (позиции O2 и O3) и  $BaO$  (позиция O1). Увеличение количества атомов кислорода  $n(O4) + n(O5)$  в базисном слое приводит к усилению отталкивания от него апикального кислорода, т.е. к увеличению расстояния между O1 и базисной плоскостью. В слое  $CuO_2$  позиции O2 и O3 приближаются к плоскости, образованной атомами меди, т.е. расщепление между положениями анионов и катионов в этом слое уменьшается. Этот факт естественным образом можно объяснить уменьшением заряда слоя  $Y^{3+}$  при переходе в него нескольких процентов  $Ba^{2+}$  и, вследствие этого, ослаблением притяжения ионов кислорода в позициях O2 и O3 к слою  $Y^{3+}$ . Другим следствием уменьшения заряда слоя  $Y^{3+}$  является уменьшение расстояния  $Cu2-(Y/Ba)$  и, соответственно, сжатие центральной зоны, образованной слоями  $Cu2-Cu2$ . Именно этот фактор, в основном, определяет сжатие структуры вдоль длинной оси.



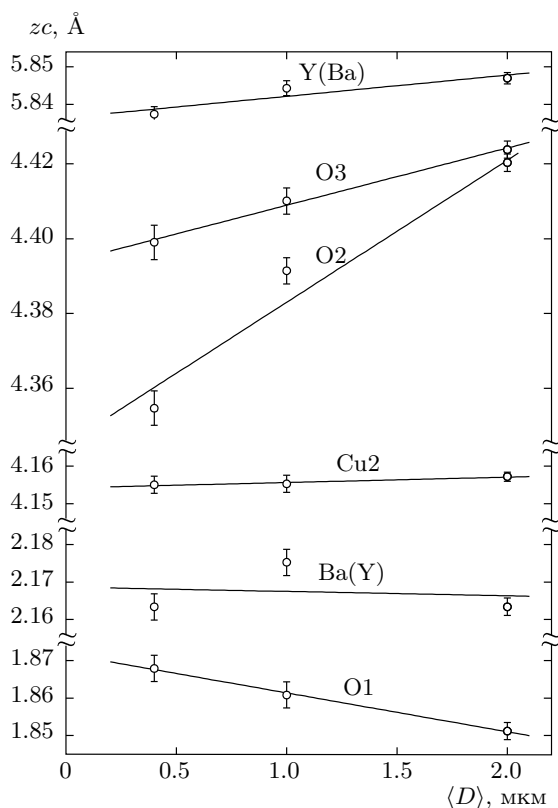


Рис. 8. Положения атомов ( $z_c$ ) в элементарной ячейке  $YBa_2Cu_3O_y$  (для образцов № 1–№ 3) в зависимости от средних размеров кристаллитов  $\langle D \rangle$ . Отсчет проводится от базисной плоскости, содержащей цепочки Cu1–O4. Цена деления по осям ординат одинаковая

Известно, что в равновесных образцах  $YBa_2Cu_3O_y$  увеличение содержания кислорода в базисной плоскости также приводит к уменьшению параметра  $c$  элементарной ячейки. Но главным фактором в этом случае является уменьшение расстояния между слоями  $CuO_2$  и  $BaO$ , тогда как расстояние между слоями  $Cu2-Cu2$  слегка увеличивается.

Таким образом, мы видим существенное различие в ситуациях, реализующихся в мелкокристаллических и в более равновесных крупнокристаллических образцах. В последних, как показано в работе [15], наблюдаются явные корреляции изменений расстояний между анион-катионными слоями структуры и величиной  $T_c$ , что авторами связывается с перераспределением заряда между базисной плоскостью  $Cu1-O4/O5$  и сверхпроводящей плоскостью  $CuO_2$ . В мелкокристаллических образцах величина  $T_c$  практически постоянна и изменения расстояний,

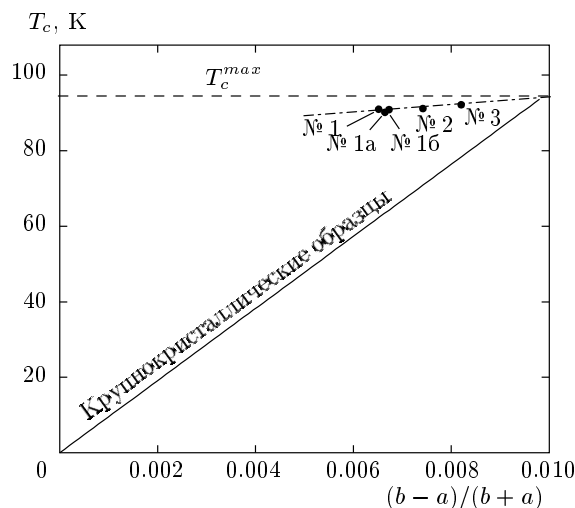


Рис. 9. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от степени орторомбического искажения для образцов  $YBa_2Cu_3O_y$ . Точки — данные для мелкокристаллических образцов с  $y \approx 6.93$ , различающихся средними размерами кристаллитов. Сплошная прямая соответствует литературным данным [15] для крупнокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$  с разными значениями кислородного индекса в диапазоне  $y = 6.4-7$ . Штриховая линия — максимальное значение  $T_c^{max} = 94.3$  К для системы  $YBa_2Cu_3O_y$  (по данным работы [20]), штрихпунктирная линия проведена для удобства восприятия

по всей видимости, регулируются совместным действием нескольких факторов: увеличением содержания кислорода в позициях O5 в базисной плоскости, перераспределением заряда в центральной части структуры из-за переходов между  $Ba^{2+}$  и  $Y^{3+}$  и различием ионных радиусов катионов  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ , взаимозамещение которых приводит к изменениям условий плотной упаковки атомов в элементарной ячейке.

Как было отмечено выше, изменения параметров  $a$  и  $b$  ячейки следует связать с особенностями заполнения позиций O4 и O5. Увеличение содержания кислорода в этих позициях должно приводить к увеличению соответствующих параметров. На рис. 5 видно, что заполнение позиций O5 изменяется почти в два раза, тогда как содержание кислорода в позициях O4 остается практически постоянным. Следует отметить, что содержание кислорода в позициях O5 заметно (в 2–3 раза) превышает известные для крупнокристаллических образцов цифры. Этот эффект был ранее установлен и по данным мессбауэровской спектроскопии [4, 5].

Именно необычно большое заселение позиций O5 приводит и к заметному изменению степени орторомбического искажения  $(b - a)/(b + a)$ . В крупнокристаллических (более равновесных) образцах заселение позиций O5 также ведет к тетрагонализации кристаллической решетки. Однако имеется принципиальное отличие этих состояний в крупно- и мелкокристаллических образцах. В первых — увеличение заселения позиций O5 происходит за счет уменьшения заселения цепочечных позиций O4 и на фоне уменьшающегося количества кислорода в цепочечной плоскости в целом. В мелкокристаллических образцах заселение позиций O5 не связано с изменением заселения цепочечных позиций O4 и наблюдается на фоне практически постоянного общего количества кислорода в образцах  $y = 6.93 \pm 0.03$ . В результате процесс заселения позиций O5 приводит к совершенно разным последствиям: тетрагонализация решетки в более равновесных крупнокристаллических образцах сопровождается потерей сверхпроводящих свойств, что демонстрирует пропорциональное падение величины  $T_c$  на рис. 9, а в мелкокристаллических образцах — лишь незначительным уменьшением той же величины. Этот факт лишний раз доказывает, что в системе  $YBa_2Cu_3O_y$  величина  $T_c$  определяется, прежде всего, фактором заполнения Cu1–O4-цепочек в соответствующих плоскостях, который для исследуемых образцов практически не изменяется. Однако наблюдающееся, хотя и небольшое, уменьшение величины  $T_c$  от 91.9 до 90 К (табл. 1) при уменьшении  $\langle D \rangle$  до 0.35 мкм говорит о том, что для данного соединения существуют и другие (не отмеченные ранее) причины, способные влиять на величину  $T_c$ . Разберем подробнее это обстоятельство.

Известно, что для системы  $YBa_2Cu_3O_y$ , как и для других купратных ВТСП, выполняется эмпирическое соотношение между величиной  $T_c$  и уровнем допирования сверхпроводящих  $CuO_2$ -плоскостей носителями заряда  $p$  [19]:

$$1 - T_c/T_c^{max} = 82.6(p - 0.16)^2, \quad (3)$$

где  $T_c^{max} = 94.3$  К [20],  $p$  — количество дырок в расчете на атом меди в  $CuO_2$ -плоскости. При этом именно величина зарядового допирования  $p$  пропорциональна фракции заполненных Cu1–O4-цепочек. Согласно данным, приведенным, например, в работе [20], образцам с заселенностью позиций O4 на уровне  $0.88 \pm 0.01$  (реализующем в исследуемых образцах) должна соответствовать величина  $p = 0.155$ . Из уравнения (3) следует, что этому значению  $p$  отвечает величина  $T_c \approx 92$  К. Как видно на рис. 1,

именно при этой температуре во всех исследованных образцах начинает наблюдаться диамагнитный сигнал. Однако, как уже отмечалось выше, с учетом эффекта неоднородности сверхпроводящего состояния значения  $\langle T_c \rangle$  для данных образцов оказываются несколько меньшими. В табл. 1 приведены значения  $p$ , соответствующие этим средним значениям  $\langle T_c \rangle$ . Как видно, они уменьшаются от  $p = 0.143$  до  $p = 0.137$  (примерно на 4%) при уменьшении  $\langle D \rangle$  от 2 до 0.35 мкм. Мы видим на рис. 5 и в табл. 1, что при том же уменьшении  $\langle D \rangle$  количество кислорода в базисной плоскости возрастает примерно на 8% за счет увеличения кислорода в позициях O5. Если предположить, что заселенность позиции O5 возрастает за счет уменьшения заселенности позиций O3 (или O2), то изменение фактора заселенности, например,  $n(O3)$  должно было произойти примерно на 4% в расчете на элементарную ячейку, поскольку на каждую ячейку приходится по 2 атома в позициях O3. Такое незначительное изменение этого фактора почти соответствует уровню погрешности в расчетных значениях, полученных при обработке экспериментальных спектров. Поэтому оно и не было заложено в расчетах. Однако, как мы видим, именно такое предполагаемое изменение заселенности позиций O3 (или O2) могло бы объяснить наблюдающиеся изменения уровня зарядового допирования  $p$   $CuO_2$ -слоя и величины  $\langle T_c \rangle$ , а также появление кислорода в позициях O5 в аномально большом количестве.

Заметим, что такой вид перераспределения кислорода соответствует в целом физической картине происходящего разупорядочения в структуре мелкокристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_y$ : наличие  $Y^{3+}$  в позициях  $Ba^{2+}$  повышает вероятность нахождения дополнительного атома кислорода вблизи такого дефекта. Кроме того, нельзя не отметить сходство в реализации структурных дефектов в мелкокристаллических  $YBa_2Cu_3O_y$  и в образцах  $NdBa_2Cu_3O_y$ , исследованных в работах [10, 21]. В этих работах формирование структуры  $NdBa_2Cu_3O_y$  также происходило в подобных высокоскоростных неравновесных условиях и для них авторы также отмечали замедленную динамику упорядочения катионов неодима и бария в качестве причины, порождающей структурные дефекты обсуждаемого типа: антиструктурное иновалентное катионное взаимозамещение и соответствующее перераспределение атомов кислорода.

Однако из полученных нейтронографических данных можно сделать и другое, альтернативное предположение о причине наблюдающихся неболь-

ших изменений величины  $\langle T_c \rangle$ . Обнаруженные смещения позиций O2 и O3 (см. рис. 8), происходящие вследствие взаимозамещения  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ , заметно уменьшают (в среднем) длины связей Cu2–O2 и Cu2–O3, а также углы Cu2–O2–Cu2 и Cu2–O3–Cu2, что должно привести к изменению степени перекрытия электронных  $d$ -оболочек  $Cu^{2+}$  и  $p$ -оболочек  $O^{2-}$ . Это обстоятельство не может не сказаться на электронной структуре  $CuO_2$ -слоя и, возможно, оно и приводит к существованию особого механизма, понижающего величину  $T_c$ . Похожий эффект недавно был установлен для безмедных ВТСП в работе [22], где утверждается, что критическая температура  $T_c$  оказывается весьма чувствительной к такому структурному параметру, как угол связи As–Fe–As.

Таким образом, мы видим, что, несмотря на необычный характер произошедших структурных изменений в мелкокристаллических образцах, они находят свое объяснение при комплексном рассмотрении всех обнаруженных особенностей. Очевидно, что реализующееся структурное разупорядочение в мелкокристаллических ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  должно сказаться на его физических свойствах.

Полученный нами результат, свидетельствующий о наличии всего 6% дефектных ячеек в единице объема вещества, означает, тем не менее, существование структурной наномасштабной неоднородности, поскольку при таком количестве дефектные элементарные ячейки разделены друг от друга всего одной–двумя правильными элементарными ячейками (если принять их распределение по пространству однородным). Иными словами, масштаб неоднородности оказывается сравнимым с длиной когерентности  $\xi$  и существенно меньшим лондоновской глубины проникновения магнитного поля  $\lambda$ . Поэтому такая физическая характеристика, как намагниченность  $M$ , величина которой в больших полях,  $H \gg H_{c1}$ , определяется величинами  $\lambda$  и  $\xi$  [23, 24], должна с необходимостью испытывать существенные изменения. На рис. 2, демонстрирующем экспериментальные зависимости  $M(H)$  при  $T = 0.9\langle T_c \rangle$  для трех исследованных образцов с различными средними размерами кристаллитов  $\langle D \rangle$ , сплошными кривыми представлены полученные нами расчетные равновесные зависимости  $M(H)$ . Расчеты выполнены в рамках модели, выходящей за пределы обычных квазиклассических представлений, но учитывающей такие факторы, как средний размер кристаллитов, распределение их по размерам, анизотропию магнитных характеристик, пространственную неоднородность параметра порядка [12, 13, 23–25]. В рамках данной модели получены выражения, связыва-

ющие эффективные величины  $\lambda_{eff}$  и  $\xi_{eff}$ , характеризующие поликристалл, со значениями  $\lambda_{ab}$  и  $\xi_{ab}$ , отвечающими направлению магнитного поля  $H || c$  в монокристалле. Это позволило параметры  $\lambda_{ab}$  и  $\xi_{ab}$  использовать в качестве подгоночных. Их значения приведены в табл. 1. Видно, что если для образца №3 значения  $\lambda_{ab}$  и  $\xi_{ab}$  хорошо соответствуют литературным данным для крупнокристаллических образцов (при  $T = 0.9T_c$ :  $\lambda_{ab} = 0.3$  мкм и  $\xi_{ab} = 41$  Å [26]), то для образца №1 с  $\langle D \rangle = 0.4$  мкм они различаются более, чем в 1.5 раза.

Отсюда следует, что уменьшение средних размеров кристаллитов соединения  $YBa_2Cu_3O_y$  приводит к существенным изменениям магнитных свойств при  $T < T_c$  не только вследствие эффекта соизмеримости линейных размеров кристаллитов с характеристическими параметрами вещества, но и вследствие изменения самих фундаментальных характеристик  $\xi$  и  $\lambda$ . Характер выявленных изменений свидетельствует как о пониженной плотности состояний на уровне Ферми, так и о возможном изменении температурных зависимостей данных параметров ( $\lambda(T)$ ,  $\xi(T)$ ) в мелкокристаллических образцах.

## 7. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных нейтронно-дифракционных исследований мелкокристаллических образцов ВТСП  $YBa_2Cu_3O_y$  обнаружено, что уменьшение средних размеров кристаллитов  $\langle D \rangle$  до микронных и субмикронных значений приводит к образованию в них структурных дефектов особого типа, не свойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения. Главной особенностью таких дефектов является антиструктурное иновалентное взаимозамещение катионов  $Y^{3+}$  и  $Ba^{2+}$ , сопровождающееся соответствующими изменениями в положениях атомов кислорода. Такой вид катионного и анионного перераспределения, степень которого увеличивается при уменьшении  $\langle D \rangle$ , приводит к изменению решеточных параметров и их необычному соотношению в мелкокристаллических образцах.

Получено объяснение высоких значений  $T_c$  при наличии достаточно сильного структурного разупорядочения. Оказалось, что данный вид разупорядочения практически не влияет на степень заполнения кислородом цепочек Cu1–O4, которая является главным фактором, определяющим уровень допирования сверхпроводящих плоскостей носителями заряда и, соответственно, величины  $T_c$ .

Получено свидетельство того, что в мелкокристаллических ВТСП проявляет себя дополнительный (ранее для купратных ВТСП не рассматривавшийся) более слабый механизм, влияющий на величину  $T_c$ . Природа этого механизма пока точно не установлена, но полученные данные позволяют предполагать его связь либо с возможным небольшим межплоскостным перераспределением кислорода, либо с изменениями длин связей Cu2–O2 и Cu2–O3, а также углов Cu2–O2–Cu2 и Cu2–O3–Cu2.

Показано, что в мелкокристаллических  $YBa_2Cu_3O_y$  реализуется наномасштабная структурная неоднородность, приводящая, даже при оптимальных для сверхпроводимости значениях кислородного индекса  $y \approx 6.93$ , к изменениям фундаментальных сверхпроводящих характеристик: лондоновской глубины проникновения магнитного поля и длины когерентности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00289) и РФФИ–БРФФИ (совместный грант № 10-02-90043). Нейтронные эксперименты выполнены на нейтронном источнике SINQ (Институт П. Шерера, Виллиген, Швейцария).

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Садовский, УФН **171**, 539 (2001).
2. E. Dagotto, Science **309**, 257 (2005).
3. А. А. Вишнев, Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский и др., Хим. физика **21**, 86 (2002).
4. E. F. Makarov, L. G. Mamsurova, Yu. V. Permyakov et al., Physica C **415**, 29 (2004).
5. А. А. Вишнев, Е. Ф. Макаров, Л. Г. Мамсурова и др., ФНТ **30**, 373 (2004).
6. Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, А. А. Вишнев, Изв. РАН. Сер. физ. **37**, 1063 (2009).
7. Л. Г. Мамсурова, Н. Г. Трусевич, Н. Б. Бутко, Изв. РАН. Сер. физ. **37**, 1129 (2009).
8. Ch. Krüger, K. Conder, H. Schwer et al., J. Sol. St. Chem. **134**, 356 (1997).
9. I. S. Lyubutin, S. T. Lin, C. M. Lin et al., Physica C **248**, 222 (1995).
10. E. A. Goodilin, D. V. Peryshkov, I. A. Presniakov et al., Supercond. Sci. Technol. **17**, 1353 (2004).
11. А. А. Вишнев, Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский и др., Хим. физика **15**, 102 (1996).
12. A. S. Krasilnikov, L. G. Mamsurova, K. K. Pukhov et al., Physica C **235–240**, 2859 (1994).
13. А. С. Красильников, Л. Г. Мамсурова, К. К. Пухов и др., ЖЭТФ **109**, 1006 (1996).
14. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
15. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas et al., Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).
16. M. Francois, A. Junod, K. Yvon et al., Sol. St. Comm. **66**, 1117 (1988).
17. M. Calamiotou, A. Gantis, I. Margiolaki et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 395224 (2008).
18. S. Sh. Shilstein, A. S. Ivanov, and V. A. Somenkov, Physica C **245**, 181 (1995).
19. M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley et al., Physica C **176**, 95 (1991).
20. R. Liang, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, Phys. Rev. B **73**, 180505(R) (2006).
21. Д. В. Перышков, Е. А. Гудилин, М. В. Макарова и др., ДАН **387**, 491 (2002).
22. F. Wang and D.-H. Lee, Science **332**, 196 (2011).
23. Z. Hao, J. R. Clem, M. W. McElfresh et al., Phys. Rev. B **43**, 2844 (1991).
24. Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский, В. В. Погосов и др., ФНТ **27**, 153 (2001).
25. Н. Б. Бутко, Л. Г. Мамсурова, К. С. Пигальский и др., в сб. *Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости*, Изд-во ФИАН, Москва (2004), с. 158.
26. J. Gohng and D. K. Finnemore, Phys. Rev. B **46**, 398 (1992).