

УДК 548. 31:538. 945

Л.М. ВОЛКОВА, С.А. ПОЛИЩУК, С.А. МАГАРИЛЛ, В.М. БУЗНИК

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ  $T_c$  С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ  
КАТИОНОВ МЕДИ ИЗ СОСЕДНИХ  $\text{CuO}_2$ -СЛОЕВ

На основе анализа 60 известных высокотемпературных купратов из различных систем показано, что температура перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) связана с величиной кулоновского взаимодействия  $V_{ij}$  между Cu-катионами из соседних  $\text{CuO}_2$ -слоев. Графически зависимость  $T_c(V_{ij})$  представляется в виде двух семейств кривых параболического типа, напоминающих ортогональную систему софокусных парабол. Из этой зависимости следует, что оптимальное допирование  $\text{CuO}_2$ -слоев зависит от расстояний Cu—Cu между соседними  $\text{CuO}_2$ -слоями. Показаны методы варьирования величин зарядов атомов меди и расстояний между ними. Рассмотрены возможности использования данного соотношения для разработки составов новых высокотемпературных материалов и выбора методов увеличения  $T_c$  известных высокотемпературных купратов.

## ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в области исследования высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) наступила некоторая пауза в непрерывном повышении  $T_c$  высокотемпературных сверхпроводящих купратов. Остается открытым самый загадочный вопрос о реальности так называемых "неопознанных сверхпроводящих объектов" с температурами  $T_c$ , близкими или выше комнатной температуры [1]. Поиск выхода из создавшегося положения требует переосмысления накопленного за эти годы экспериментального материала, касающегося ВТСП. В связи с этим возрастает роль соотношений между макропараметрами сверхпроводников (в первую очередь  $T_c$ ) и характеристиками микроскопического строения вещества.

Проблемой связи  $T_c$  с различными характеристиками сверхпроводящих материалов занимались многие исследователи начиная с момента открытия ВТСП. Самым распространенным является исследование связи между  $T_c$  и концентрацией носителей заряда (например, [2—4]). Известны многочисленные попытки связать  $T_c$  с какими-либо структурными характеристиками купратных сверхпроводников, например с суммой валентностей связей меди [5], с расстояниями между атомами меди из соседних  $\text{CuO}_2$ -слоев [6, 7] или с длиной связи атома меди с атомом кислорода в вершине пирамиды  $\text{CuO}_5$  и изогнутостью  $\text{CuO}_2$ -слоев [8]. Однако найденные соотношения не носят универсального характера для всех систем ВТСП.

Вместе с тем наличие в купратных сверхпроводниках с числом  $\text{CuO}_2$ -слоев, большим единицы, подобных фрагментов  $\text{B}_{n-1}(\text{CuO}_2)_n$  ( $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Y}, \text{Ln}$  и др.) определенно указывает на существование универсальной зависимости  $T_c$  от параметров этих фрагментов или от некоторой функциональной зависимости между этими параметрами. Фрагменты состоят из  $\text{CuO}_2$ -слоев, разделенных плоскостями B-катионов, не содержащих атомов кислорода. Расстояния Cu—Cu ( $r_{ij}$ )

между соседними слоями самые короткие (3,1—3,5 Å) среди всех расстояний между атомами меди в структуре.

Настоящая работа посвящена установлению универсальной для всех купратных систем связи  $T_c$  с определенной функциональной зависимостью между параметрами  $V_{n-1}(\text{CuO}_2)_n$ -фрагментов и рассмотрению способов варьирования параметров этих фрагментов с целью увеличения  $T_c$  известных и разработки составов новых сверхпроводников.

#### ПОИСК ПАРАМЕТРОВ, СВЯЗАННЫХ С $T_c$

Идея работы заключалась в следующем. Опираясь на данные о существовании зависимости  $T_c$  от концентрации носителей заряда (зарядового состояния атомов меди) в каждой отдельной системе сверхпроводящих купратов, найти дополнительные параметры, связывающие эти зависимости между собой. Для выполнения задачи проведен анализ экспериментальных данных по структурам и сверхпроводящим свойствам известных авторам купратных ВТСП (60 образцов соединений из различных систем ВТСП). Основные характеристики этих образцов представлены в таблице.

Величины зарядов атомов меди ( $q$ ) оценивались по сумме валентностей связей (BVS) меди ( $BVS = \sum \exp[(1,679 - R_i/0,37)]$ , где  $R_i$  — расстояние Cu—O) [54], а число носителей заряда на атом меди ( $n$ ) как  $n = q - 2$ . Следует подчеркнуть, что главное достоинство этого метода, широко применяемого для оценки заряда меди при исследовании ВТСП, заключается в том, что он отражает взаимосвязь концентрации носителей заряда в слое  $\text{CuO}_2$  с длинами связей Cu—O в полиэдрах меди. Надежно установлено, что изменение концентрации носителей заряда в плоскости  $\text{CuO}_2$  (перенос заряда) изменяет длину связей Cu—O в полиэдре меди, и наоборот, изменение длин связей вызывает изменение концентрации носителей заряда. Первое доказано эффектом допирования кислородом и эффектом неизоэлектронных замещений, а второе — эффектом гидростатического и “химического” давления.

В результате анализа экспериментальных данных (см. таблицу) не обнаружено непосредственной связи  $T_c$  ни с зарядом атомов меди (следовательно, и с концентрацией носителей заряда в слоях  $\text{CuO}_2$ ), ни с одним из следующих структурных параметров этих соединений: длинами связей Cu—O<sub>p</sub> в плоскости пирамиды  $\text{CuO}_5$  и длинами апикальных связей Cu—O<sub>ap</sub> до вершины пирамиды, короткими расстояниями Cu—Cu между соседними плоскостями  $\text{CuO}_2$  (через слой катионов В) и длинными расстояниями Cu—Cu ( $R_{ij}$ ) между плоскостями  $\text{CuO}_2$  (через “блок” слоев АО и МО). Обращает на себя внимание тот факт, что температуры  $T_c$  выше 100 К при нормальном давлении характерны для соединений, у которых произведение зарядов меди ( $q_i q_j$ ) из двух соседних плоскостей  $\text{CuO}_2$  и расстояния между ними ( $r_{ij}$ ) лежат в двух довольно узких областях, ограниченных следующими значениями  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$ : 4,27—4,48 и 3,11—3,22 Å и 4,74—5,06 и 3,25—3,37 Å соответственно. Температуры  $T_c$  выше 135 К наблюдаются под давлением при значениях  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$ , лежащих в пределах 4,88—5,45 и 3,09—3,14 Å соответственно. Это указывает на зависимость  $T_c$  от двух главных характеристик общих фрагментов  $V_{n-1}(\text{CuO}_2)_n$  рассматриваемых соединений: зарядового состояния атомов меди в  $\text{CuO}_2$ -слоях и расстояний между ними, и позволяет предполагать, что  $T_c$  коррелирует с величиной кулоновского взаимодействия  $V_{ij}$  между Cu- катионами из со-

Величины кулоновского взаимодействия ( $V_{ij}$ ),  $T_c$ , произведения рассчитанных зарядов Cu ( $q_i, q_j$ ), межатомные расстояния Cu—Cu ( $r_{ij}$  и  $R_{ij}$ ), длины связей Cu—O ( $d$ ) и суммы валентностей Cu—O<sub>p</sub>- и Cu—O<sub>ap</sub>-связей (BVS)

№ п/п	Соединение	$V_{ij}$	$T_c$ , K	$q_i q_j$	$r_{ij}$ , Å	$R_{ij}$ , Å	$d(\text{Cu—O}_p)$ , Å	$d(\text{Cu—O}_{ap})$ , Å	BVS Cu—O <sub>p</sub>	BVS Cu—O <sub>ap</sub>	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Pb <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	1,260	0	4,141	3,286	12,887	1,949*4	2,507	1,928	0,066	[9]
2	Sr <sub>2</sub> CuO <sub>3,14</sub>	1,285	70	4,837	3,764	6,281	1,8818*2,3	1,982*2	1,318	0,881	[10]
3	Y <sub>0,9</sub> Ba <sub>2,1</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	1,303	0	4,264	3,274	8,532	1,948*4	2,428	1,933	0,132	[11]
4	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1,321	93	4,461	3,377	8,317	1,9299*2	2,332	1,941	0,171	[12]
5	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	1,323	0	4,343	3,282	8,532	1,942*4	2,466	1,965	0,119	[13]
6	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	1,330	80	4,499	3,383	10,237	1,935*2	2,300	1,935	0,187	[14]
7	TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	1,330	117	4,268	3,208	9,506	1,930*4	2,760	2,030	0,054	[15]
8	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1,336	90	4,486	3,358	8,341	1,9266*4	2,341	1,951	0,176	[16]
9	TlBa <sub>2</sub> (Tl <sub>0,07</sub> Ca <sub>0,93</sub> )Cu <sub>2</sub> O <sub>6,55</sub>	1,340	112	4,297	3,206	9,577	1,931*4	2,794	2,024	0,049	[17]
10	TlBa <sub>1,9</sub> (Ca <sub>0,95</sub> Tl <sub>0,05</sub> )Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	1,349	110	4,313	3,197	9,519	1,927*4	2,727	2,046	0,059	[18]
11	Hg <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> YCu <sub>2</sub> O <sub>8-δ</sub>	1,357	0	4,393	3,238	11,220	1,9265*4	2,469	2,049	0,118	[19]
12	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8,10</sub>	1,355	94	4,282	3,160	9,505	1,9396*4	2,785	2,044	0,050	[20]
13	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8,13</sub>	1,356	107	4,284	3,159	9,508	1,9273*4	2,786	2,045	0,050	[20]
14	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	1,364	135	4,331	3,175	9,414	1,9273*4	2,786	2,045	0,050	[20]
15	TlBa <sub>2</sub> (Tl <sub>0,17</sub> Ca <sub>0,83</sub> )Cu <sub>2</sub> O <sub>6,75</sub>	1,365	103	4,368	3,201	9,553	1,926*4	2,727	2,052	0,059	[41]
							1,926*4	2,727	2,052	0,059	[41]
							1,929*4	2,760	2,036	0,054	[22, 23]

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
16	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub> (0,5 ГПа)	1,367	135,5	4,362	3,190	9,359	1,926*4 1,924*4	2,703	2,052 2,063	0,063	[21]
17	Cu <sub>0,68</sub> C <sub>0,32</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11,06</sub>	1,377	117	4,410	3,204	8,372	1,9325*4 1,9311*4	2,392 3,18	2,016 2,024	0,163	[24]
18	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8,18</sub>	1,378	135	4,376	3,176	9,426	1,9239*4 1,9239*4	2,741	2,064 2,064	0,057	[20]
19	Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14+δ</sub>	1,379	40	4,533	3,288	9,285	1,944*2 1,951*2 1,937*2 1,942*2	2,28 2,39	1,936 1,978	0,197 0,146	[25]
20	(Tl <sub>0,91</sub> Cu <sub>0,09</sub> ) <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> (Ca <sub>0,85</sub> Tl <sub>0,15</sub> )Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,381	87	4,343	3,146	11,444	1,932*4	2,686	2,019	0,065	[26]
21	(Tl <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,15</sub> ) <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> (Ca <sub>0,88</sub> Tl <sub>0,12</sub> )Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1,383	125	4,447	3,215	11,510	1,9266*4 1,9252*4	2,48	2,049 2,056	0,115	[23, 27]
22	Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> (Nd <sub>0,76</sub> Sr <sub>0,24</sub> )Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	1,384	>50	4,849	3,503	8,811	1,935*4	2,276	2,003	0,199	[28]
23	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,384	135	4,392	3,174	9,425	1,9233*4 1,9230*4	2,748	2,067 2,069	0,056	[29]
24	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1,391	116	4,470	3,213	11,367	1,926*4 1,924*4	2,48	2,052 2,063	0,115	[30]
25	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,401	110	4,435	3,166	11,493	1,9277*4	2,700	2,042	0,063	[23, 31]
26	(BiPb) <sub>1,77</sub> Sr <sub>1,74</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10-δ</sub>	1,408	>100	4,743	3,369	11,796	1,916*4 1,913*4	2,450	2,108 2,125	0,124	[32]
27	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	1,409	108	4,402	3,124	11,480	1,926*4	2,816	2,052	0,046	[33]
28	Tl <sub>1,92</sub> Ba <sub>1,94</sub> Ca <sub>0,86</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,420	110	4,477	3,154	11,500	1,926*4	2,696	2,052	0,064	[34]
29	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	1,426	114	4,433	3,109	11,568	1,925*4 1,925*4	2,539	2,057 2,057	0,098	[35]

30	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	1,429	85	4,563	3,194	11,456	1,926*4	2,593	2,052	0,085	[30]
31	$(\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	1,462	122	4,852	3,319	8,656	1,914*4	2,391	2,120	0,146	[36]
							1,910*4	2,141			
32	$(\text{BiPb})_2\text{Sr}_{1,72}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$	1,473	108	4,877	3,310	11,873	1,909*4	2,496	2,148	0,110	[32]
							1,907*4		2,160		
33	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	1,486	75	5,013	3,373	11,957	1,9259*4	2,30	2,052	0,187	[37]
34	$\text{Bi}_{2,06}\text{Sr}_{1,70}\text{Ca}_{1,24}\text{Cu}_2\text{O}_8$	1,498	80	4,902	3,273	12,051	1,913*2	2,464	2,094	0,120	[38]
							1,924*2				
35	$(\text{BiPb})_2\text{Sr}_{1,872}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	1,502	>120	4,987	3,320	11,867	1,913*4	2,306	2,125	0,184	[32]
							1,907*4		2,160		
36	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$	1,503	0	5,022	3,342	12,391	1,927*4	2,284	2,046	0,195	[39]
37	$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	1,506	65	4,964	3,297	9,383	1,917*4	2,447	2,102	0,126	[40]
38	$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3,26}$	1,521	0	5,734	3,771	6,271	1,8853*2,5	1,954*2	1,442	0,951	[10]
39	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8,39}$	1,543	89	5,004	3,244	12,056	1,89*2	2,47	2,119	0,118	[41]
							1,94*2				
40	$(\text{Tl}_{0,55}\text{Pb}_{0,55})\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_9$	1,557	118	5,055	3,247	8,737	1,9059*4	2,37	2,166	0,155	[42]
							1,9040*4		2,178		
41	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (3,5 ГПа)	1,558	138,5	4,877	3,130	9,140	1,906*4	2,613	2,166		
							1,905*4		2,172	0,080	[21]
42	$(\text{Pb}_{0,71}\text{Cu}_{0,29})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,73}\text{Ca}_{0,27})\text{Cu}_2\text{O}_7$	1,594	0	5,230	3,281	8,545	1,917*4	2,304		0,185	[43]
43	$\text{TlSr}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{6,75}$	1,607	37,6	5,230	3,255	8,799	1,909*4	2,411	2,148	0,138	[44]
44	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})\text{Cu}_3\text{O}_8$	1,623	70	5,476	3,373	9,014	1,914*4	2,238	2,120	0,221	[45]
45	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,5}$	1,631	111	5,183	3,178	9,534	1,923*4	1,986	2,069	0,436	[46]
							1,923*4		2,069		

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
46	$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8,72}$	1,636	93	5,085	3,111	12,248	1,79*2 2,09*2	2,48	2,140	0,115	[41]
47	$(\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	1,651	85	5,345	3,238	8,869	1,9027*4	2,443	2,185	0,127	[36]
48	$\text{TlSr}_2(\text{Tl}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_{6,86}$	1,665	60	5,546	3,332	8,794	1,8991*4	2,388	2,208	0,147	[47]
49	$\text{TlSr}_2(\text{Tl}_{0,18}\text{Ca}_{0,82})\text{Cu}_2\text{O}_{6,85}$	1,667	60	5,527	3,316	8,812	1,8991*4	2,396	2,208	0,144	[48]
50	$\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{0,38}\text{Lu}_{0,62})\text{Cu}_2\text{O}_{6,92}$	1,668	72	5,434	3,258	8,772	1,9057*4	2,349	2,168	0,164	[48]
51	$(\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	1,675	90	5,490	3,277	8,807	1,899*4	2,419	2,207	0,135	[49]
52	$\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{0,2}\text{Lu}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_{6,96}$	1,676	50	5,452	3,254	8,745	1,9071*4	2,322	2,159	0,176	[48]
53	$\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{0,2}\text{Lu}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_7$	1,680	80	5,504	3,276	8,723	1,9069*4	2,303	2,161	0,185	[48]
54	$\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{0,38}\text{Lu}_{0,62})\text{Cu}_2\text{O}_{6,94}$	1,682	82	5,485	3,261	8,764	1,9044*4	2,343	2,175	0,166	[48]
55	$\text{TlSr}_2(\text{Tl}_{0,2}\text{Ca}_{0,8})\text{Cu}_2\text{O}_{6,86}$ (0,6 ГПа)	1,698	59,5	5,636	3,320	8,779	1,8960*4	2,384	2,225	0,149	[47]
56	$\text{TlSr}_2(\text{Tl}_{0,18}\text{Ca}_{0,82})\text{Cu}_2\text{O}_{6,93}$	1,699	0	5,703	3,357	8,762	1,8956*4	2,357	2,228	0,160	[48]
57	$\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{0,38}\text{Lu}_{0,62})\text{Cu}_2\text{O}_{7,00}$	1,700	77	5,617	3,304	8,720	1,9023*4	2,307	2,188	0,183	[48]
58	$\text{TlSr}_2(\text{Ca}_{0,5}\text{Er}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{6,75}$	1,701	34	5,518	3,244	8,770	1,899*4	2,403	2,207	0,141	[50]
59	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (6,0 ГПа)	1,707	141	5,276	3,091	8,998	1,892*4 1,891*4	2,570	2,249	0,090	[21] 2,255
60	$(\text{Tl}_{0,65}\text{Pb}_{0,35})(\text{Sr}_{0,91}\text{Ca}_{0,09})_2(\text{Ca}_{0,77}\text{Tl}_{0,23})\text{Cu}_2\text{O}_{6,9}$	1,714	76	5,664	3,305	8,776	1,900*4	2,316	2,201	0,179	[51]
61	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (9,2 ГПа)	1,738	144,2	5,454	3,139	8,813	1,8834*4 1,8825*4	2,713	2,302	0,061	[29] 2,308
62	$(\text{Tl}_{0,75}\text{Pb}_{0,25})\text{Sr}_2(\text{Ca}_{0,86}\text{Tl}_{0,14})\text{Cu}_2\text{O}_{6,9}$	1,762	0	5,915	3,356	8,770	1,892*4	2,309	2,249	0,182	[51]
63	$(\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$	1,788	50	5,799	3,243	8,664	1,91*4	2,17	2,143	0,265	[52]
64	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (8,5 ГПа)	1,821	143,5	5,651	3,103	8,812	1,883*4 1,880*4	2,440	2,305	0,128	[21] 2,323
65	$\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	1,839	84	6,170	3,355	12,090	1,918*4	2,030	2,097	0,387	[53]

седних  $\text{CuO}_2$ -слоев с зарядами  $q_i$  и  $q_j$ :

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}}.$$

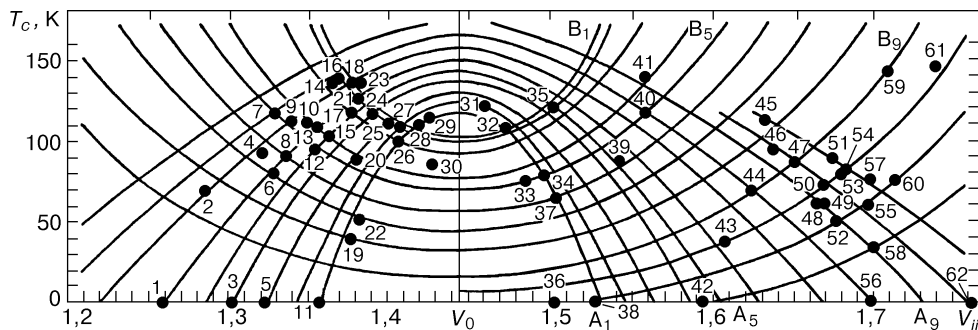
Для построения графической зависимости  $T_c(V_{ij})$  взяты значения  $V_{ij}$  с точностью до третьего знака, поскольку ряд структурных определений выполнен с большой точностью, и в основном значения  $T_c$  начала перехода. Следует подчеркнуть, что погрешность в определении расстояний  $\text{Cu—O}$  на 0,001 Å приводит к погрешности в определении  $q$  на 0,006, а  $V_{ij}$  — на 0,01. Есть некоторая неопределенность и в значениях  $T_c$ , поскольку в оригинальных работах нередко приводится одно из трех значений  $T_c$ : начала, середины или конца перехода в сверхпроводящее состояние. Значение  $T_c$  соединений Hg-1223 под давлением приведено согласно данным работы [55] об увеличении  $T_c$  с повышением давления со скоростью 1 К на гигапаскаль вплоть до 15 ГПа.

**СВЯЗЬ  $T_c$  С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КАТИОНОВ МЕДИ ИЗ СОСЕДНИХ  $\text{CuO}_2$ -СЛОЕВ**

Графически (см. рисунок) соотношение  $T_c(V_{ij})$  можно представить в виде двух семейств кривых параболического типа  $A_n$  и  $B_n$ , напоминающих ортогональную систему софокусных парабол с общей осью при  $V_{ij} = V_0$  [56]. Величина  $V_0$ , равная 1,444, определена по точкам 7 ( $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$  [15]:  $T_c = 117$  К,  $V_{ij} = 1,330$ ) и 40 ( $\text{Tl}_{0,55}\text{Pb}_{0,55}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1,9}\text{Cu}_3\text{O}_9$  [42]:  $T_c = 118$  К,  $V_{ij} = 1,557$ ), расположенным на пересечении кривых  $A_8$  и  $B_5$  практически симметрично относительно оси парабол. Когда  $V_{ij}$  приближается к  $V_0$  по кривой  $A_n$ -семейства,  $T_c$  стремится к оптимальному значению  $T_{c(n)}$ , для кривых  $B_n$ -семейства удаление, наоборот, вызывает увеличение  $T_c$ .

Очевидно, что значения  $V_{ij}$  увеличиваются при выполнении одного из следующих условий: (1)  $q_i q_j$  увеличивается,  $r_{ij}$  уменьшается; (2) уменьшение  $r_{ij}$  опережает уменьшение  $q_i q_j$ ; (3) увеличение  $q_i q_j$  опережает увеличение  $r_{ij}$ ; (4)  $q_i q_j$  увеличивается,  $r_{ij} = \text{const}$ ; (5)  $q_i q_j = \text{const}$ ,  $r_{ij}$  уменьшается. В большинстве случаев для рассматриваемых соединений  $V_{ij}$  увеличивается по ходу кривых  $A_n$  и  $B_n$  при выполнении условий (2) и (3).

Когда  $V_{ij} = \text{const}$ , одновременное уменьшение (в большинстве случаев) или увеличение значений  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  приводит к резкому повышению  $T_c$ . Например, в образцах 19, 22, 20, 21, 18, 23 ( $V_{ij} = 1,378 \div 1,384$ ) с тремя слоями  $\text{CuO}_2$   $T_c$  увеличивается от 40 до 135 К при уменьшении  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  от 4,533 до 4,376 и от 3,288 до 3,174 Å соответственно. Введение внутренней  $\text{CuO}_2$ -плоскости и при сохранении значений



Связь  $T_c$  с кулоновским взаимодействием ( $V_{ij}$ ) катионов  $\text{Cu}$  из соседних  $\text{CuO}_2$ -слоев (нумерация точек на графике соответствует номерам соединений в таблице)

$q_i q_j$  и  $r_{ij}$  также вызывает резкое увеличение  $T_c$ . Например, в парах образцов 39—40 и 15—16  $T_c$  соединений с тремя слоями  $\text{CuO}_2$  выше, чем с двумя на 29 и 32,5 К соответственно. По-видимому, внутренняя плоскость, не имеющая химических связей с другими плоскостями (отсутствуют апикальные атомы кислорода), благоприятствует осуществлению связанных колебаний соседних  $\text{CuO}_2$ -плоскостей, которые сопровождают перенос зарядов в  $\text{CuO}_2$ -слоях перпендикулярно оси  $c$ .

Зависимость  $T_c(V_{ij})$  можно качественно объяснить, если использовать выдвинутое нами ранее [57—59] предположение о том, что возникновение ВТСП вблизи фазового перехода металл—неметалл типа Мотта связано с переходом системы в динамическое состояние со связанными колебательными смещениями атомов  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$  как внутри слоев  $\text{CuO}_2$ , так и между соседними слоями. Согласно этому предположению при переходе в сверхпроводящее состояние перенос заряда внутри слоев  $\text{CuO}_2$  (изменение заряда ионов меди) взаимообусловлен колебательными изменениями длин связей  $\text{Cu—O}$  (удлинением — укорочением) в пирамидах  $\text{CuO}_5$ . Изменение зарядов ионов меди, расположенных друг против друга в соседних слоях, вызовет, в свою очередь, изменение (увеличение — уменьшение) расстояний  $\text{Cu—Cu}$  между ними из-за изменения величины электростатического отталкивания. Однако достичь согласованности межслоевых колебаний и таких колебательных изменений расстояний  $\text{Cu—Cu}$ , которые смогут привести к возникновению антиферромагнитных спиновых флуктуаций (см., например, [60]) можно только при определенных значениях концентрации носителей заряда и расстояний  $\text{Cu—Cu}$ . Очевидно, чем длиннее расстояние между  $\text{CuO}_2$ -слоями, тем большая концентрация носителей заряда потребуется для "раскачивания" слоев до необходимой величины. Несоответствие величин  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  потребует большего понижения температуры для перехода вещества в сверхпроводящее состояние, если оно вообще будет достигнуто.

#### СПОСОБЫ ВАРЬИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИН $q_i q_j$ И $r_{ij}$

Многочисленные исследования показали, что значения  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  можно варьировать путем изменения состава сверхпроводника и воздействием гидростатического и "химического" давления. Существование такой возможности, очевидно, связано с необходимостью сохранения зарядового баланса структуры. Направленное изменение заряда различных слоев структуры вызовет компенсационное изменение концентрации дырок или электронов в слое  $\text{CuO}_2$  за счет изменения длин связей  $\text{Cu—O}$  в полиэдрах меди. Вероятно и обратное. Следствием увеличения концентрации дырок в слое  $\text{CuO}_2$  за счет сокращения расстояний  $\text{Cu—O}$  под действием давления (при условии сохранения содержания кислорода) должно быть компенсационное изменение состава других слоев структуры, понижающее величину их положительного заряда (например, возникновение вакансий катионов), вплоть до разрушения сверхпроводника. Так, непрерывное повышение  $T_c$  до 160 К под давлением у сверхпроводника  $\text{Hg1223}$  завершается его разрушением при 30 ГПа [61]. Предотвратить разрушение сверхпроводника под давлением, по-видимому, можно, если параллельно с увеличением давления проводить додопирование его кислородом. В [62] предлагается оптимизировать повышение  $T_c$  комбинацией эффектов химического допирования и давления.

Значение  $q_i q_j$  может быть увеличено следующими способами: (1) увеличением концентрации атомов кислорода в  $(\text{MO})_n$ -слоях ( $n = 1, 2$ ;  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Pb}$  и др.), расположенных между  $\text{V}_{n-1}(\text{CuO}_2)_n$ -фрагментами (например, в трех сериях образцов: 12, 13, 18; 52, 53 и 5, 8, см. таблицу); (2) понижением валентности  $\text{M}$  за счет неизовалентного допирования или замещений (например,  $\text{Tl}$  на  $\text{Hg}$  в системе



1223, образцы: 7, 10, 18 и 23; или Tl на Pb в образцах 48 и 62); (3) увеличением радиуса  $M$  при изовалентных замещениях в  $(MO)_n$ -слоях (создается эффект повышения содержания атомов кислорода, так как длина связи  $M-O$  в слое вынужденно увеличена до  $2,7 \text{ \AA}$ , поскольку определяется слоем  $CuO_2$  [63]); (4) удалением внутренних  $CuO_2$ -плоскостей (так как заряд меди в последних уменьшен на долю, вносимую апикальным атомом кислорода, 40, 47); (5) уменьшением заряда В-катионов во фрагментах  $V_{n-1}(CuO_2)_n$  (53, 57; 54, 56 и 36, 44); (6) сокращением  $Cu-O_p$  (в плоскости) и апикальных  $Cu-O_{ap}$  длин связей  $CuO_2$ -слоя под действием "химического" сжатия при изовалентном замещении катионов большего размера на катионы меньшего размера в АО-слое (Ba в 15, 27 на Sr в 48, 49 из системы Tl1212) и В-слое (22, 44) или гидростатического сжатия (48, 55 и 14, 16, 41, 59, 64). Здесь и далее в скобках приводятся номера образцов из таблицы для демонстрации данного заключения.

Поскольку в большинстве работ при исследованиях переноса заряда основное внимание уделяется наглядному изменению длин апикальных  $Cu-O_{ap}$ -связей, следует подчеркнуть значимость в этом процессе изменений длин  $Cu-O_p$ -связей в плоскости. Как правило, даже незначительные изменения длин четырех связей  $Cu-O_p$  в плоскости фиксируют или вносят больший вклад в изменение числа носителей заряда на атом меди, чем большие изменения более длинных апикальных связей  $Cu-O_{ap}$  при любых воздействиях на сверхпроводник. Это объясняется экспоненциальной зависимостью валентности связи от ее длины. Например, сжатие под давлением длин связей  $Cu-O_p$  на  $0,043 \text{ \AA}$  только одного внешнего слоя  $CuO_2$  в Hg1223 (14, 64) увеличивает число носителей в 3,7 раза больше, чем сжатие  $Cu-O_{ap}$  на  $0,287 \text{ \AA}$ . При замещениях катионов Ba на Sr и Ca на Sm в Tl1212 (15, 43) сокращение  $Cu-O_p$ -связей на  $0,020 \text{ \AA}$  соответствует в 1,3 раза большему увеличению числа носителей, чем сокращение  $Cu-O_{ap}$ -связей на  $0,349 \text{ \AA}$ . При допировании кислородом Hg1223 (12, 18) также сокращение  $Cu-O_p$  всего лишь на  $0,0035 \text{ \AA}$  фиксирует в 2,86 раза больший вклад в увеличение числа носителей, чем сжатие  $Cu-O_{ap}$  на  $0,044 \text{ \AA}$ . Однако, если длины связей  $Cu-O_{ap}$  короткие, как в образцах 54 и 57 ( $2,3 \text{ \AA}$ ) и их сокращение во много раз больше (в 17 раз), чем сокращение длин связей  $Cu-O_p$ , то произойдет обратное: вклад в увеличение числа носителей от сокращения длин  $Cu-O_{ap}$ -связей превысит (в 1,3 раза) вклад от сокращения длин  $Cu-O_p$ -связей.

Величина расстояний  $Cu-Cu$  между соседними  $CuO_2$ -слоями определяется четырьмя факторами: размером, величиной заряда, наличием вакансий В-катионов и величиной заряда Cu-катионов. Увеличение расстояния  $r_{ij}$  можно осуществить рядом способов: (1) увеличением размера (44, 22) или заряда (36, 44) В-катиона; (2) увеличением заряда Cu (концентрации дырок в  $CuO_2$ -слоях) (3, 4 и 49, 56), (3) уменьшением числа вакансий В-катионов (28, 25). Очевидно, что это связано с увеличением электростатического отталкивания как между двумя Cu-катионами, расположенными в соседних слоях, так и между Cu- и В-катионами с увеличением их заряда. Существование вакансий В-катионов уменьшает  $r_{ij}$  из-за уменьшения среднего радиуса В-катионов и силы отталкивания между Cu- и В-катионами [64].

Приняв зависимость  $T_c(V_{ij})$ , можно предсказать, как нужно изменить параметры  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  конкретного соединения, чтобы переход в сверхпроводящее состояние осуществлялся при более высокой  $T_c$ . Зная способы варьирования данных параметров, можно найти конкретные условия, при которых это можно достигнуть. Согласно приведенной выше зависимости, резко повысить  $T_c$  Hg1223 можно не только путем увеличения числа носителей и сокращения расстояний  $Cu-Cu$  под действием давления, но и другим способом. Например, если в образце 14, сохраняя соответствующее ему значение  $V_{ij} = 1,364$ , уменьшить величины  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  путем уменьшения содержания кислорода и введения вакансий в плоскость Ca.

Возможно, при значениях  $r_{ij}$ , равных 3,130 и 3,103 Å, как в Hg1223 (41 и 64) под давлением, но при меньших значениях  $q_i q_j$ , равных 4,269 и 4,232 соответственно, будут достигнуты высокие  $T_c$ . Однако следует обратить внимание на работу [10], в которой на основе нейтронно-дифракционных исследований показано, что в  $\text{CuO}_2$ -плоскости сверхпроводника  $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$  с  $T_c = 70$  К, синтезированного под высоким давлением, наблюдается большая (достигающая 50 %) концентрация вакансий атомов кислорода. Из этого можно предположить, что вместо обычных слоев  $\text{CuO}_2$  в рассматриваемом сверхпроводнике содержатся слои из цепей  $\text{CuO}_{3+\delta}$ . Этот результат противоречит общепринятому убеждению в том, что для поддержания сверхпроводимости  $\text{CuO}_2$ -плоскости должны быть не повреждены. Несмотря на то что сами авторы указывают на недостаточную точность эксперимента, чтобы быть уверенными в существовании этой находки, нам это предположение не кажется неправдоподобным, если принять во внимание, что цепи еще в большей степени, чем внутренние плоскости  $\text{CuO}_2$ , введение которых резко повышает  $T_c$ , могут благоприятствовать осуществлению связанных колебаний расстояний  $\text{Cu—O}$  и  $\text{Cu—Cu}$  при переносе заряда. Вероятно, что столь резкое повышение  $T_c$  (до 160 К [55]) в Hg1223 под действием высоких давлений, и вообще возможность достижения такого порядка  $T_c$  в других системах без применения давления могут быть связаны с образованием слоев из цепей  $\text{CuO}_{3+\delta}$ , разделенных катионами меди, вплоть до образования слоев из цепей  $\text{CuO}$  при большой потере кислорода.

Из-за зависимости заряда  $\text{Cu}$  и расстояний  $r_{ij}$  от большого числа взаимозависимых факторов синтезировать материал с заданными значениями  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$ , к тому же однородный по составу и структуре, очень сложно. Незначительные же изменения величин  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$  согласно зависимости  $T_c(V_{ij})$  могут привести к значительным изменениям  $T_c$ .

Таким образом, установлена связь между  $T_c$  и величиной кулоновского взаимодействия между соседними  $\text{CuO}_2$ -слоями  $T_c(V_{ij})$ . Из этого следует, что оптимальная концентрация носителей заряда в  $\text{CuO}_2$ -слоях для достижения максимальной  $T_c$  зависит от расстояний  $\text{Cu—Cu}$  между соседними  $\text{CuO}_2$ -слоями. Даны способы варьирования величин  $q_i q_j$  и  $r_{ij}$ . Найденная зависимость может оказаться полезной при выборе составов новых высокотемпературных сверхпроводников или при определении методов повышения  $T_c$  известных сверхпроводящих купратов. Краткое сообщение о связи  $T_c$  с  $V_{ij}$  опубликовано в [65].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Service R.F. // Science. – 1994. – **265**. – P. 2014 – 2015.
2. Tallon J.L., Buckley R.G., Haines E.M. et al. // Physica. – 1991. – **C185–189**. – P. 855 – 856.
3. Kluge T., Koike Y., Fujivara A. et al. // Phys. Rev. – 1995. – **B52**, N 2. – P. 727 – 730.
4. Tallon J.L., Bernhard C., Shaked H. et al. // Ibid. – **B51**, N 18. – P. 12911 – 12914.
5. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T., Kondo T. // NES RESEARCH & DEVELOPMENT. – 1993. – **34**, N 1. – P. 35 – 49.
6. Nobumasa H., Shimizu K., Kawai T. // Physica. – 1990. – **C167**. – P. 515 – 519.
7. Motida K. // J. Phys. Soc. Jap. – 1991. – **60**, N 9. – P. 3194 – 3195.
8. Radaelly P.G., Wagner J.L., Hunter B.A. et al. // Physica. – 1993. – **C216**. – P. 29 – 35.
9. Fu W.T., Zandbergen H.W., Haije W.G., DEJongh L.J. // Ibid. – 1989. – **C159**. – P. 210 – 214.
10. Shimakawa Y., Jorgensen J.D., Mitchell J.F. et al. // Ibid. – 1994. – **C228**. – P. 73 – 80.
11. Bordet P., Chaillout C., Capponi J.J. et al. // Nature. – 1987. – **327**. – P. 687 – 689.
12. Greedan J.E., O'Reilly A.H., Stager C.V. // Phys. Rev. – 1987. – **B35**, N 16. – P. 8770 – 8773.
13. Garbaskas M.F., Green R.W., Arendt R.H., Kasper J.S. // Inorg. Chem. – 1988. – **27**, N 5. – P. 3191 – 3193.
14. Marsh P., Fleming R.M., Mandich M.L. // Nature. – 1988. – **334**. – P. 141 – 143.

15. Morosin B., Ginley D.S., Schirber J.E., Venturini E.L. // *Physica*. – 1988. – **C156**. – P. 587 – 591.
16. Calestani G., Rizzoli C. // *Nature*. – 1987. – **328**. – P. 606 – 607.
17. Morosin B., Baughman R.J., Ginley D.S. et al. // *Physica*. – 1990. – **C161**. – P. 115 – 118.
18. Subramanian M.A., Parise J.B., Calabrese J.C. et al. // *J. Sol. State Chem.* – 1988. – **77**. – P. 192 – 195.
19. Radaelly P.G., Marezio H., Perroux M. et al. // *Science*. – 1994. – **265**. – P. 380 – 383.
20. Wagner J.L., Hunter B.A., Hinks D.D. et al. // *Phys. Rev.* – 1995. – **B51**, N 21. – P. 15407 – 15414.
21. Armstrong A.R., David W.I.F., Gameson I. et al. // *Ibid.* – 1995. – **B52**, N 21. – P. 15551 – 15557.
22. Morosin B., Ginley D.S., Hlava P.F. et al. // *Physica*. – 1988. – **C152**. – P. 413 – 423.
23. Shimakawa Y. Thallium-Based High-Temperature Superconductors / Eds. A.M. Hermann, J.V. Yakhmi. – New York – Basel – Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1993. – P. 23 – 39.
24. Shimakawa Y., Jorgensen J.D., Hinks D.L. et al. // *Phys. Rev.* – 1994. – **B50**, N 21. – P. 16008 – 160014.
25. Bordet P., Chaillout C., Chenavas J. et al. // *Nature*. – 1988. – **334**. – P. 596 – 598.
26. Onoda M., Kondoh S., Fukuda K., Sato M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – **27**, N 7. – P. L1234 – L1236.
27. Torardi C.C., Subramanian M.A., Calabrese J.C. et al. // *Science*. – 1988. – **240**. – P. 631 – 633.
28. Cava R.J., Batlogg B., Krajewski J.J. et al. // *Nature*. – 1988. – **336**. – P. 211 – 214.
29. Hunter B.A., Jorgensen J.D., Wagner J.L. et al. // *Physica*. – 1994. – **C221**. – P. 1 – 10.
30. Shimakawa Y., Kubo Y., Manako T. et al. // *Ibid.* – 1988. – **C156**. – P. 97 – 102.
31. Subramanian M.A., Calabrese J.C., Torardi C.C. et al. // *Nature*. – 1988. – **332**. – P. 420 – 422.
32. Carrilo-Cabrera W., Gopel W. // *Physica*. – 1989. – **C161**. – P. 347 – 350.
33. Sequeira A., Rajagopal H., Gopalakrishnan I.K. et al. // *Ibid.* – 1988. – **C156**. – P. 599 – 604.
34. Gao Y., Li R., Coppens P. et al. // *Acta Crystallogr.* – 1989. – **A45**, N 2. – P. 11 – 14.
35. KiKuchi M., Kajitani T., Suzuki T. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – **28**, N 3. – P. L382 – L385.
36. Parise J.B., Gai P.L., Subramanian M.A. et al. // *Physica*. – 1989. – **C159**. – P. 245 – 254.
37. Torrance J.B., Tokura Y., LaPlaca S.J. et al. // *Sol. State Comm.* – 1988. – **66**, N 7. – P. 703 – 706.
38. Imai K., Nakai L., Kawashima T. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1988. – **27**, N 9. – P. L1661 – L1664.
39. Cava R.J., Marezio M., Krajewski J.J. et al. // *Physica*. – 1989. – **C157**. – P. 272 – 278.
40. Hervieu M., Maignan A., Martin C. et al. // *J. Sol. State Chem.* – 1988. – **75**. – P. 212 – 215.
41. Sequeira A., Rajagopal H., Sastry P.V.P.S.S. et al. // *Physica*. – 1991. – **C173**. – P. 267 – 273.
42. Subramanian M.A., rardi C.C., Gopalakrishnan I.K. et al. // *Science*. – 1988. – **242**. – P. 249 – 252.
43. Lee J.Y., Swinnea J.S., Steinfink H. // *J. Matter. Res.* – 1989. – **4**, N4. – P. 763 – 766.
44. Liang J.K., Zhang Y.L., Rao G.H. et al. // *Sol. State Comm.* – 1989. – **70**, N 6. – P. 661 – 665.
45. Subramanian M.A., Calabrese J.C., Torardi C.C. et al. // *Physica*. – 1989. – **C157**. – P. 124 – 130.
46. Liang J.K., Zhang Y.L., Huang J.Q. et al. // *Ibid.* – 1988. – **C156**. – P. 616 – 624.
47. Shimakawa Y., Jorgensen J.D., Hunter B.A. et al. // *Ibid.* – 1995. – **C253**. – P. 71 – 78.
48. Shimakawa Y., Jorgensen J.D., Shaked H. et al. // *Phys. Rev.* – 1995. – **B51**, N 1. – P. 568 – 575.
49. Ganguli A.K., Nanjundaswamy K.S., Rao C.N.R. et al. // *Mat. Res. Bull.* – 1989. – **24**. – P. 883 – 888.
50. Liang J.K., Zhang Y.L., Rao G.H. et al. // *Z. Phys. B. Cond. Matt.* – 1989. – **76**. – P. 277 – 281.
51. Otto H.H., Zetterer T., Renk K.F. et al. // *Ibid.* – 1989. – **75**. – P. 433 – 438.
52. Rouillon T., Provost J., Hervien M. et al. // *Physica*. – 1989. – **C159**. – P. 201 – 209.

53. *Sunshine S.A., Siegrist T., Schneemeyer L.F. et al. // Phys. Rev. – 1988. – B38, N 1. – P. 893 – 896.*
54. *Brown I.D., Altermatt D. // Acta Crystallogr. – 1985. – B41. – P. 244 – 247.*
55. *Nunez-Regueiro M., Tholence J.-L., Antipov E.V. et al. // Science. – 1993. – 262. – P. 97 – 99.*
56. *Корн Г., Корн Т. Савочник по математике (для научных работников и инженеров). – М.: Наука, 1973. – С. 193.*
57. *Волкова Л.М., Полищук С.А., Магарилл С.А., Борисов С.В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1989. – 2, № 8. – С. 127 – 128.*
58. *Волкова Л.М. Полищук С.А., Магарилл С.А., Борисов С.В. // Там же. – 1991. – 4, 1. – С. 155 – 58.*
59. *Volkova L.M., Polishchuk S.A., Magarill S.A. // Physica. – 1994. – C235–240. – P. 757–758.*
60. *Ritter C., Cywski R., Kilcoyne S.H. et al. // Phys. Rev. – 1994. – B50, N 14. – P. 9894 – 9905.*
61. *Eggert J.H. Hu J.Z., Mao H.K. et al. // Ibid. – B49, N 21. – P. 15299 – 15304.*
62. *Gao L., Xue Y.Y., Chen F. et al. // Ibid. – B50, N 6. – P. 4260 – 4263.*
63. *Волкова Л.М., Полищук С.А., Магарилл С.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1993. – 6, № 7. – С. 1366 – 1382.*
64. *Tao S., Nissen H.-U. // Phys. Rev. – 1995. – B51, N 13. – P. 8638.*
65. *Волкова Л.М., Полищук С.А., Магарилл С.А., Бузник В.М. // Докл. АН. – 1997. – 353, № 2. – С. 200 – 202.*

*Институт химии ДВО РАН  
пр. Столетия Владивостока, 159  
Владивосток 690022  
E-mail: chemi@online.ru*

*Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3 Новосибирск*

*Статья поступила  
11 февраля 1998 г.*