

Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганитов

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин, Д.В.Перышков, Д.М.Иткис

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Химический факультет и Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0998

Рассмотрены особенности кристаллической структуры, фазовых соотношений, микроструктуры и физических свойств важнейших классов современных купратных и манганитных материалов — высокотемпературных сверхпроводников, магнитных полупроводников с эффектом колоссального магнетосопротивления и суперионных проводников.

Библиография — 189 ссылок.

Оглавление

I. Роль d-элементов в создании новых материалов	954
II. Кристаллические структуры купратов и манганитов	955
III. Локальная структура и дефекты	958
IV. Химические свойства и фазовые диаграммы	961
V. Монокристаллы	962
VI. Микроструктура и новые методы получения керамических композитов	964
VII. Геометрический контроль взаимной ориентации кристаллитов (графотекстурирование)	967
VIII. Области практического использования купратов и манганитов	970

I. Роль d-элементов в создании новых материалов

При создании современных функциональных материалов с нелинейными магнитными и электрическими свойствами важную роль играют переходные элементы, способные проявлять переменные степени окисления и находиться в различных спиновых состояниях.^{1,2} Среди оксидных материалов можно выделить два наиболее перспективных класса, которые интенсивно изучаются в последние годы, — высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП)^{3–8} и материалы,

обладающие эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС).^{9–11} Постоянное внимание исследователей также привлекают каркасные структуры.^{12,13} Эти важнейшие классы соединений во многих случаях представлены сложными оксидами меди и(или) марганца. Особенности свойств данных элементов и их оксидов представляют наибольший практический интерес, так как на их примере можно проследить влияние химических свойств d-элементов на функциональные свойства материалов.

Эпоха широкомасштабных исследований высокотемпературной сверхпроводимости за достаточно короткий срок вписала новые главы во многие разделы неорганической, физической химии, химии твердого тела, материаловедения.³ Являясь одним из наиболее перспективных классов керамических материалов со структурно-чувствительными свойствами, ВТСП-купраты по сей день остаются не только сложными и не до конца исследованными, но и одними из наиболее интересных объектов, для фундаментального изучения которых особенно важны методологические подходы и экспериментальный базис неорганической химии и химии твердого тела.

Способность марганца образовывать сложные каркасные структуры, состоящие из сочлененных определенным образом октаэдров MnO_6 с различным типом катионов, размещающихся в пустотах каркаса, предопределяет разнообразие марганецсодержащих оксидных материалов.¹⁴ Так, фаза голландита $BaMn_8O_{16}$ — один из наиболее ярких и известных примеров соединений со специфической туннельной структурой, обуславливающей возможность использования этой фазы как катализатора, твердого электролита, матрицы для захоронения радиоактивных отходов, электродного материала.^{13,15}

Магнитные, магнетотранспортные и другие физические свойства манганитов, интересные для практического приме-

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета, декан Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (095)939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая химия и химическая синергетика.

Е.А.Гудилин. Доктор химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–4729, e-mail: goodilin@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, фазовые диаграммы, процессы кристаллизации.

Д.В.Перышков. Аспирант Факультета наук о материалах МГУ.

Телефон: (095)939–4729, e-mail: pyoryshkov@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: синтез и локальная структура РЗЭ-бариевых купратов, компьютерное моделирование.

Д.М.Иткис. Студент того же факультета. Телефон: (095)939–4729, e-mail: itkis@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: магнитные материалы, синтез и локальная структура купроманганитов с колоссальным магнетосопротивлением.

Дата поступления 9 марта 2004 г.

нения, в значительной степени определяются способностью марганца одновременно находиться в структуре в различных степенях окисления, электронным обменом между Mn^{3+} и Mn^{4+} , а также возникающим в ряде случаев спиновым и зарядовым упорядочением.^{9–11} Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления для манганитов со структурой перовскита $R_{1-x}A_xMnO_{3-\delta}$ (R — редкоземельный, A — щелочной или щелочноземельный элемент^{9–11}) повлекло за собой новый всплеск исследований манганитных систем в связи с возможностью их применения в датчиках магнитного поля различного назначения, считывающих головках магнитной записи высокой плотности, устройствах хранения больших объемов информации, металлодетекторах, сенсорах и т.д.¹¹. Манганиты с перовскитоподобной структурой $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ имеют ряд особенностей: механизм магнетосопротивления для этих фаз отличается от традиционного (наблюдаемого в обычных перовскитах), достаточно высокие значения магнетосопротивления достигаются в сравнительно низких магнитных полях, а изменения этих параметров с температурой не носят экстремального характера (как для манганитов $AMnO_3$), что улучшает перспективы практического использования этих фаз.^{16–19} О значительном вкладе в общую величину магнетосопротивления в $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ межзеренного туннельного эффекта свидетельствуют температурная и полевая зависимости магнетосопротивления. В общем случае величина туннельного магнетосопротивления зависит от микроструктуры, в частности от размера и взаимной ориентации зерен, а также от площади межзеренных границ. Для оптимизации данных характеристик необходима разработка новых методов синтеза этих материалов.²⁰ Таким образом, фазы сложных оксидов щелочноземельных элементов и марганца, как и сверхпроводящие купраты, представляют особый интерес для неорганической химии и материаловедения.

В настоящем обзоре рассмотрены основные подходы к созданию современных функциональных материалов, а также обсуждены корреляции состав — воздействие — структура — свойства и обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области получения керамических материалов и покрытий на основе сверхпроводящих купратов, магнитных полупроводников с эффектом КМС на основе купроманганитов и суперионных проводников на основе каркасных манганитов.[†]

II. Кристаллические структуры купратов и манганитов

К основным структурам сверхпроводящих купратов относятся следующие:

кислород-дефицитные перовскиты, для которых характерно наличие «бесконечных слоев» CuO_2 , разделенных слоями

[†] Данные исследования являются частью проводимых сотрудниками Химического факультета МГУ совместно с российскими и зарубежными научными центрами работ по кристаллохимии ВТСП^{21–23} и модифицированию (фторированию)^{24–30} сверхпроводящих фаз и КМС-манганитов, синтезу фаз-гомологов ртутьсодержащих ВТСП,^{31–38} определению их кристаллохимических особенностей^{39–42} и физических свойств,^{43–45} проведению монокристалльных уточнений структуры,^{46–48} исследованию термодинамики ВТСП-систем,^{49,50} включая ртутные ВТСП,^{51,52} а также кислородной нестехиометрии и фазовой стабильности манганитов,⁵³ получению микрокомпозитов на основе висмутсодержащих ВТСП-фаз,^{54–57} керамик КМС-манганитов,^{58–61} тонких пленок и гетероструктур на основе ВТСП^{62–71} или КМС-манганитов с заданными микроструктурой и уровнем дефектности,^{72–82} изучению гигантского изотопного эффекта^{83–86} и магнитооптических свойств манганитов,^{87–90} эффекта стабилизации в пленочных структурах,⁹¹ определению локальной структуры сложных оксидных фаз.^{92–95} Детально указанные направления исследований освещены в работах^{5,11,96–107}.

(La,Ca)—вакансия (например, $(Sr,Ca)CuO_2$ (рис. 1,а), твердые растворы замещения $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_2O_z$) на основе утроенной перовскитоподобной ячейки $CuO_{1-z}-BaO-CuO_2-Nd-CuO_2-BaO-CuO_{1-z}$ с различным типом упорядочения тяжелых катионов и кислородной подрешетки (рис. 1,б,с);

структуры срастания — срастание блоков перовскита (содержащих сверхпроводящие плоскости CuO_2), $NaCl$ (например, La_2CuO_4 (рис.1,д), $BiSr_2CaCu_2O_8$ (рис. 1,е), $Pb_2SrYCu_3O_8$), флюорита и др;

гомологи — фазы с различным числом слоев CuO_2 (например, фазы $HgBa_2CaCu_2O_{6+z}$, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+z}$ (рис. 1,ф)) или CuO (например, $RBa_2Cu_3O_7$, $R_2Ba_4Cu_7O_{14}$, $RBa_2Cu_4O_8$);

низкоразмерные структуры, образованные плоскими фрагментами CuO_2 , сочлененными различным образом (например, $Sr_{14}Cu_{24}O_{48}$ (рис. 1,г), $Sr_2Cu_3O_5$ (рис. 1,и), $LaCuO_{2.5}$ (рис. 1,і)).

Практически все ВТСП являются сложными слоистыми медьсодержащими оксидами, структура которых включает кислород-дефицитные перовскитные блоки.^{5,7,8,106–108} Эффект Яна–Теллера и упорядочение ионов существенно влияют на структуру и свойства ВТСП.^{3,7,8} Первый эффект приводит к образованию в структуре низкокоординированных полиэдров меди, а второй — к локальным искажениям и переносу заряда между структурными блоками.

В плоском слое CuO_2 атомы меди образуют квадратную сетку и располагаются в ее узлах, атомы кислорода находятся на линиях, соединяющих узлы. Электроны атомов меди ($3d_{x^2-y^2}$) и кислорода ($2p_{xy}$), образующие плоско-направленные связи в слое, делокализованы и не принадлежат какому-либо одному из атомов. Сверхпроводимость при температурах ниже критической возникает при «легировании» слоев CuO_2 оптимальным количеством носителей заряда⁶ в отсутствие сильных структурных искажений. Фазами с практически идеально-плоскими слоями CuO_2 являются, например, ртутьсодержащие¹⁰⁶ ВТСП и «бесконечно-слоистые» структуры.⁸ Для возникновения сверхпроводимости необходимо, чтобы формальная степень окисления меди в этих слоях с обобщенными электронами находилась в диапазоне от +2.05 до +2.25 (дырочные сверхпроводники) или от +1.8 до +1.9 (электронные сверхпроводники). Длина связи между атомами меди и кислорода в слое должна составлять 0.19–0.197 нм при расстоянии между ближайшими атомами меди 0.380–0.394 нм. Для любого из членов гомологического ряда зависимость T_c от концентрации носителей заряда имеет экстремальный характер, при этом наиболее высокая температура перехода наблюдается обычно для гомолога с оптимальным числом сверхпроводящих плоскостей.^{21,107}

Считается, что переход в сверхпроводящее состояние происходит вследствие формирования куперовской пары (бозона) при коррелированном движении двух носителей заряда.¹⁰⁸ На начальном этапе изучения механизма ВТСП предполагалось, что куперовская пара представляет собой совокупность двух дырок, поляризующих решетку. Электрон-фононное взаимодействие и симметрия параметров порядка в терминах теории сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау (d-, s- или смешанного типа) до сих пор активно обсуждаются в литературе.¹⁰⁹ Наиболее вероятным механизмом сверхпроводимости в настоящее время считают механизм, соответствующий модели носителя заряда, образованного двумя дырками, в совокупности с магнитной упорядоченностью спиновых моментов атомов меди в районе локализации куперовской пары. Такую совокупность иногда называют магнитным поляроном или «спиновым мешком». Радиусы когерентности волновой функции носителя заряда при этом весьма малы и различны вдоль основных кристаллографических направлений.¹⁰⁸ Бозе-«жидкость» бездиссипативно протекает по кристаллиту ВТСП, если не превышена величина критического тока (величина

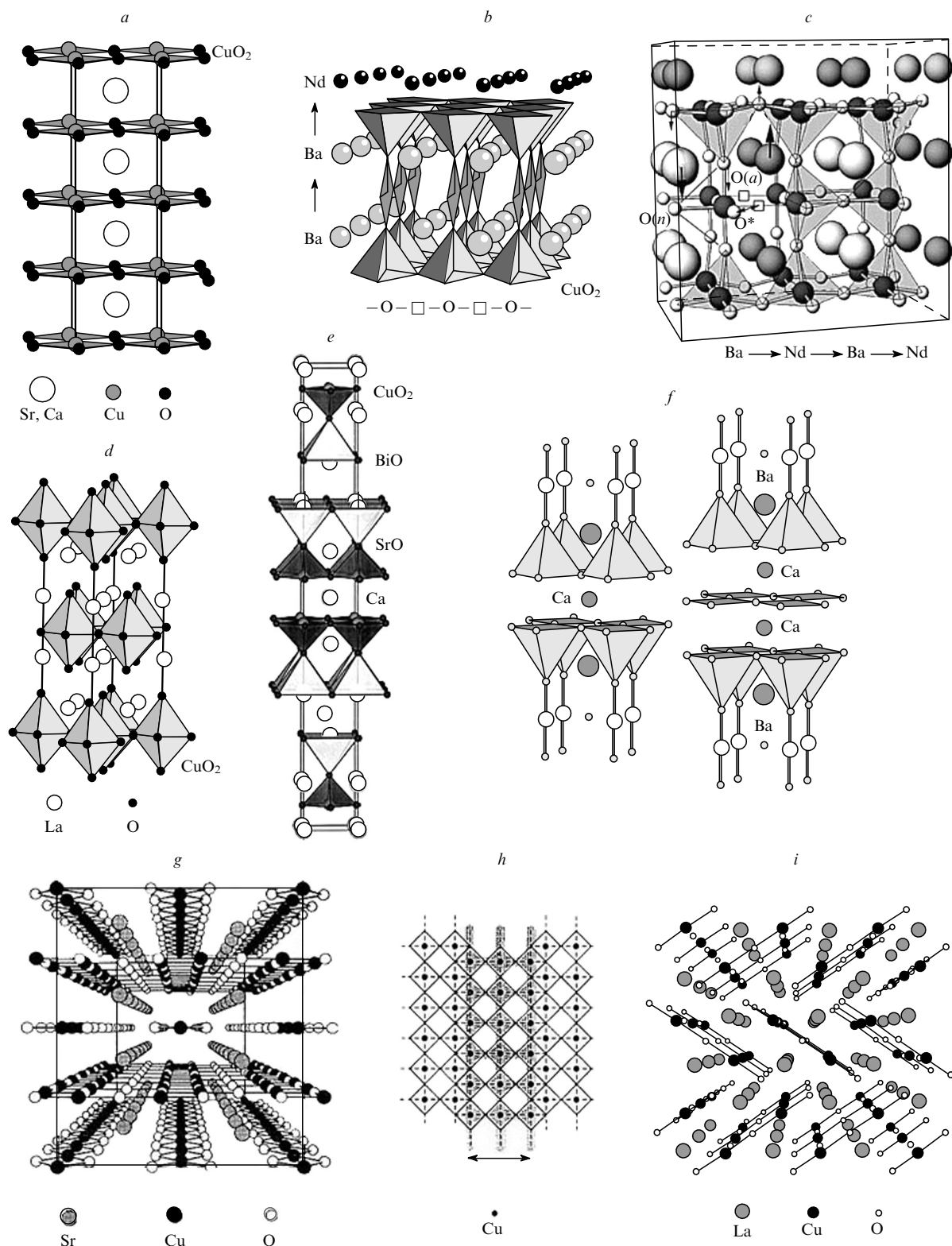


Рис. 1. Основные структуры сверхпроводящих купратов.^{7,8}

a — $(\text{Sr, Ca})\text{CuO}_2$, b — $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_2$, c — $\text{Nd}_2\text{BaCu}_3\text{O}_2$, d — La_2CuO_4 , e — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, f — $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+z}$ (слева) и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{8+z}$ (справа), g — $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{48}$, h — $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, i — $\text{LaCuO}_{2.5}$.

критического магнитного поля), разрушающего куперовские пары и переводящее ВТСП в нормальное резистивное состояние.

В большинстве известных сверхпроводников чередуются плоскости CuO_2 и «диэлектрические» слои BaO , SrO , TiO , BiO , PbO , HgO , Ca , и др.^{5,7,8,107} В структурах сращения несверхпроводящие блоки часто выступают в качестве своеобразных резервуаров заряда, обеспечивающих образование

и перенос заряда в сверхпроводящие плоскости за счет внедрения (или удаления) избыточного количества кислорода, а также гетероэлектронного легирования. Это обуславливает особую важность другого структурного параметра — длины связи атомов меди с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях. Такие связи обычно существенно

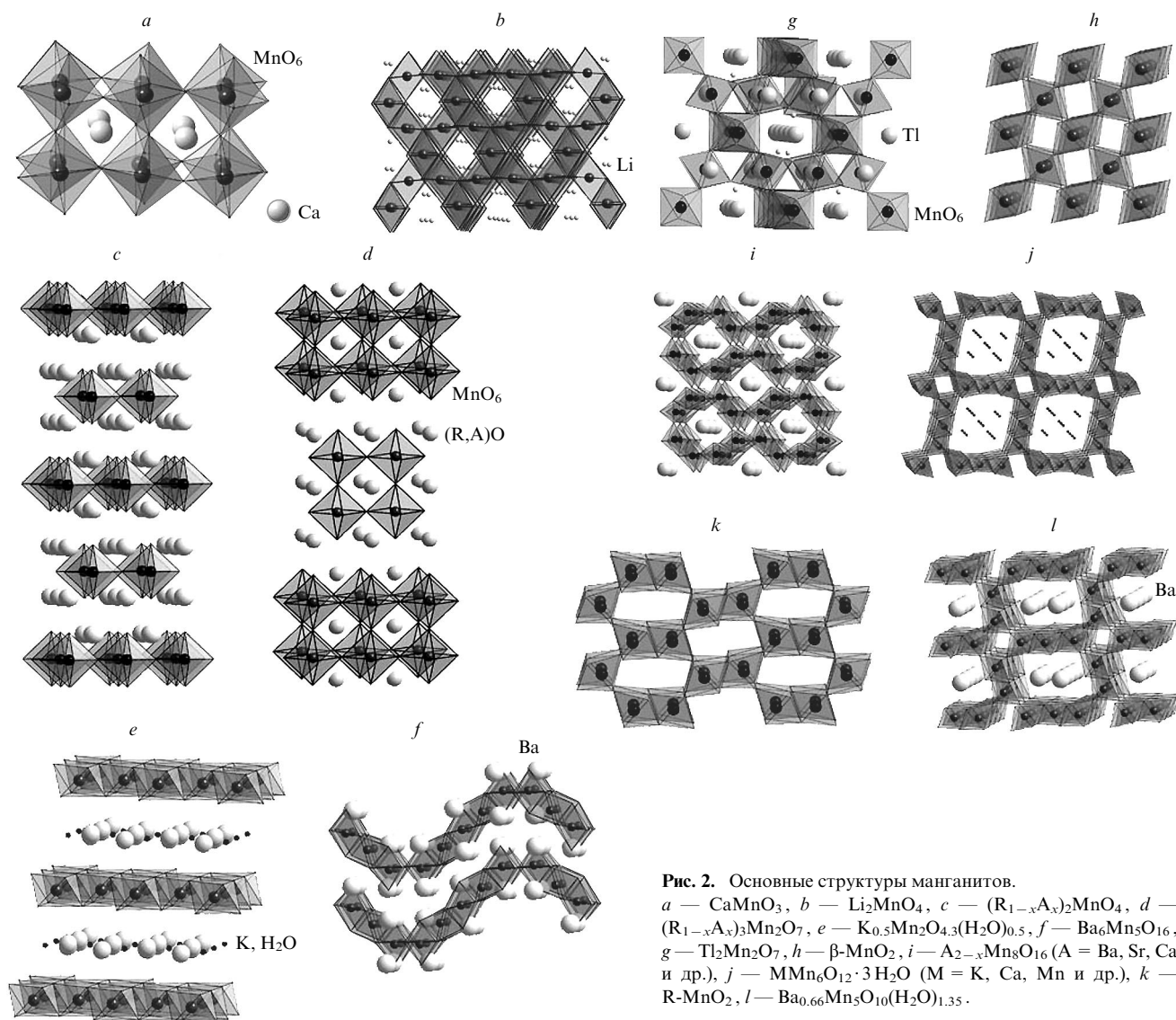


Рис. 2. Основные структуры манганитов.

a — CaMnO_3 , *b* — Li_2MnO_4 , *c* — $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{MnO}_4$, *d* — $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, *e* — $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, *f* — $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, *g* — $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, *h* — $\beta\text{-MnO}_2$, *i* — $\text{A}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ и др.), *j* — $\text{MMn}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Mn}$ и др.), *k* — R-MnO_2 , *l* — $\text{Ba}_{0.66}\text{Mn}_5\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{1.35}$.

длиннее, чем в слое, и превышают 0.22 нм. Другими словами, в структурах сверхпроводящих купратов реализуются неравномерные химические связи $\text{Cu}-\text{O}$: сильные связи в плоскости слоя CuO_2 и значительно более слабые в направлении, перпендикулярном этим слоям.

Интересными как с позиций фундаментальной теории сверхпроводимости, так и с позиций кристаллохимии являются «бесконечнослойные» сверхпроводящие структуры, полученные под давлением⁸ (см. рис. 1, *a*), а также «лестничные» купраты (см. рис. 1, *g-i*).^{110, 111} Оба семейства купратов представляют собой низкоразмерные сильнокоррелированные системы, построенные из различным образом соединенных плоских фрагментов $(\text{CuO}_2)_n$ с изменяющейся размерностью (1D–2D), шириной (в случае ленточных структур) и, соответственно, уникальными особенностями спинового и магнитного взаимодействия.

Для манганитов характерны структуры типа перовскита (CaMnO_3 (рис. 2, *a*)), шпинели (Li_2MnO_4 (рис. 2, *b*)); гомологи, фазы Раддлсдена–Поппера $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (R — редкоземельный, A — щелочноземельный элемент; $n = 1$ (рис. 2, *c*), 2 (рис. 2, *d*)), у которых наблюдается срастание различного числа перовскитоподобных блоков $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)\text{MnO}_3$ и блоков типа $\text{NaCl}(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)\text{O}$; слоистые и цепочечные манганиты (бирнессит $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_{4.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (рис. 2, *e*) и $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ (рис. 2, *f*)); туннельные структуры

типа пирохлора ($\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (рис. 2, *g*)), пиролюзита ($\beta\text{-MnO}_2$ (рис. 2, *h*)), голландита ($\text{A}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, где $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ и др. (рис. 2, *i*)), тодорокита ($\text{MMn}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Mn}$ и др. (рис. 2, *j*)), рамделита R-MnO_2 (рис. 2, *k*), псиломелана ($\text{Ba}_{0.66}\text{Mn}_5\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{1.35}$ (рис. 2, *l*)).

Для большинства простых оксидов марганца характерно каркасное или слоистое строение (см. рис. 2).^{2, 12} Оксид Mn_3O_4 при комнатной температуре имеет искаженную структуру шпинели, а при температуре выше 1170°C переходит в кубическую модификацию ($\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$). В структуре гаусманита ($\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$) при комнатной температуре расстояние от катиона до каждого из двух анионов в направлении $[001]$ на 16% превышает расстояние от катиона до любого аниона в плоскости (001) . Для соединений $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и Mn_3O_4 характерен один и тот же тип тетрагонального искажения; MnO имеет структуру NaCl . Оксиду Mn_5O_8 соответствует формула $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_8$. Структуру Mn_5O_8 можно представить в виде слоев типа CdI_2 , из которых удалена 1/4 часть атомов металла и на их месте появились вакансии, а ионы Mn^{2+} , расположенные выше и ниже позиций этих вакансий, связывают слои в трехмерный каркас.

В зависимости от способа сочленения октаэдров MnO_6 образуются туннели различной формы и размера. Наличие туннелей обычно приводит к высокой анизотропии структуры, а в ряде случаев — к ионной проводимости. Так,

голландит, криптомелан и коронадит, а также α - MnO_2 относятся к группе минералов с общей формулой $\text{A}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8(\text{O}^{2-}, \text{OH}^-)_{16}$, где А — большой катион, обычно Ba^{2+} (голландит) или K^+ (криptomелан). Структура голландита состоит из двойных цепочек октаэдров MnO_6 , соединенных ребрами, при этом формируются туннели (2×2) . Структура псиломелана $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ состоит из двояных и строенных цепочек октаэдров и больших туннелей (2×3) , содержащих ионы Ba^{2+} и молекулы воды. Дегидратация этого соединения при нагревании до $\sim 550^\circ\text{C}$ сопровождается превращением в голландит,¹² в котором наблюдается разупорядочение, связанное с частичным размещением катионов во вместилищах туннелей, ограниченных с четырех сторон цепочками или лентами марганец-кислородных октаэдров. Туннели в структуре тодорокита построены из тройных цепочек октаэдров, соединенных ребрами (3×3) и содержат различное число атомов Na, Ca и K; возможно формирование туннелей и более сложной формы.¹²

Структура бирнессита, обозначаемого δ - MnO_2 , построена из слоев связанных ребрами октаэдров MnO_6 , между которыми расположены слои, состоящие из молекул воды и OH-групп (см. рис. 2,е). Главной особенностью структуры манганитов $\text{BaMn}_3\text{O}_5(\text{OH})$ и $\text{BaMn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ являются ленты из четырех параллельных цепочек октаэдров MnO_6 .¹¹² Среди слоистых соединений, не содержащих молекул воды, известны манганиты $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$.¹¹³ Присутствие ионов бария стабилизирует Mn(IV) в структуре. Все рассмотренные выше соединения могут быть получены за счет введения «молекулярных шаблонов» при синтезе оксидов марганца и их производных методами «мягкой химии» (см.[‡]).¹²

Широкий класс материалов, представляющих практический интерес, составляют соединения со структурой перовскита. Искажение идеальной структуры перовскита в манганитах обусловлено тремя факторами: кооперативным вращением октаэдров вокруг той или иной оси; искажением октаэдров MnO_6 вследствие эффекта Яна–Теллера; смещением катионов из своих позиций.² Таким образом, исходная кубическая сингония структуры перовскита испытывает тетрагональное, ромбическое, ромбоэдрическое или моноклинное искажение.

Фазы $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (A = Dy–Lu, Sc, In, Tl) со структурой пироксена¹¹⁴ имеют кубическую гранецентрированную элементарную ячейку. Структура представляет собой каркас, состоящий из октаэдров MnO_6 , которые соединены вершинами, с углом Mn–O–Mn около 135° . В структуре $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ атомы А расположены в центрах, образованных атомами кислорода (O) гексагональных колец из октаэдров MnO_6 и атомами кислорода (O'), находящимися над и под плоскостью кольца (см. рис. 2,г). Таким образом, окружение атома А может быть представлено в виде искаженного куба. Октаэдры MnO_6 искажены и фактически являются тригональными антипризмами, однако этот тип искажения не относится к ян–теллеровскому искажению (характерному для соединений $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$).

Соединения $(\text{R}_{1-x}\text{A}_x)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ являются представителями фаз Раддлсдена–Поппера¹¹⁵ — слоистых манганитов со структурой когерентного срастания блоков типа перовскита (число слоев в блоке равно n) и блоков типа NaCl (см. рис. 2,е,ф). В пределе $n = \infty$, что соответствует структуре перовскита, случай $n = 1$ отвечает структуре K_2NiF_4 .

‡ Под методами мягкой химии здесь понимается термическое разложение компонентов солей, гидроксидов, а также золь–гель-метод, криохимический или гидротермальный синтез, позволяющие получать материалы с заданным гранулометрическим составом, стехиометрией и т.д. при достаточно низких температурах.

III. Локальная структура и дефекты

Возможность получения материалов с заданными функциональными свойствами на основе купратов и манганитов и решение проблемы «аномальных» состояний фаз с невоспроизводимыми флуктуациями функциональных свойств^{116–122} во многом связаны с контролем упорядочения катионов в кристаллической решетке твердых растворов (рис. 3).

Детальное изучение физических свойств ВТСП-фаз показало, что они во многих случаях связаны с предысторией получения образцов.^{116, 120, 121, 123–125} Так, если синтез твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ проводить при низких температурах, то наблюдается катионное разупорядочение; соответственно, степень локальных искажений структуры в РЗЭ-барьерных купратах можно контролировать, изменяя температуру и время изотермического отжига (см. рис. 3,а). Для выяснения оптимального режима получения сверхпроводящих материалов необходимо построение ТТТ-диаграмм для различных состояний твердого раствора — керамики, монокристаллов, пленок. Подобный подход может быть использован и для эффективного контроля процесса твердофазного распада ВТСП-купратов, вследствие которого могут образоваться микровключения — эффективные центры пиннинга.

Сложность изучения катионного разупорядочения с помощью дифракционных методов, в частности с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции, связана с интегральным характером получаемой информации; изучение локальных искажений структуры другими методами может быть более информативным. Для количественного анализа локальной структуры высокотемпературных сверхпроводников и манганитов наряду с просвечивающей электронной микроскопией эффективны методы, основанные на аномальном поглощении веществом излучения, в частности мёссбауэровская спектроскопия (ядерный гамма-резонанс (ЯГР))^{119–122} и рентгеноспектральный анализ (тонкая структура полосы поглощения рентгеновских лучей, (EXAFS))^{116, 117}. С помощью метода EXAFS надежно определяют средние расстояния, координационные числа и раз-

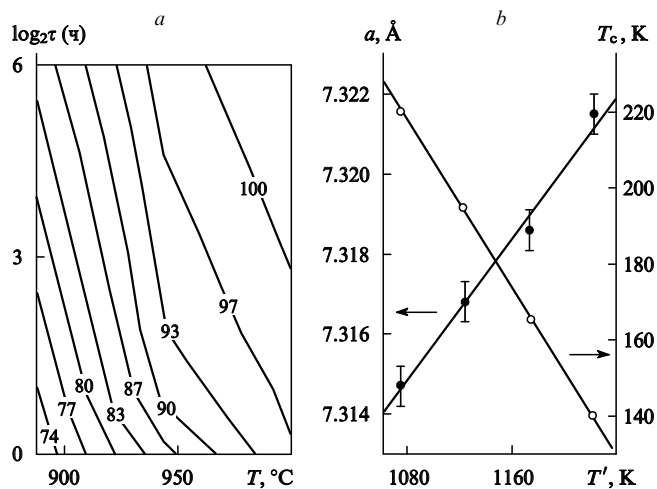


Рис. 3. ТТТ-Диаграмма[‡] для ВТСП-фазы $\text{NdBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ (а) и изменение параметра решетки и температуры магнитного упорядочения (T_c) образцов купроманганита $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ в зависимости от температуры их синтеза (T') (б).

На изолиниях указаны температуры (в % от $T_c = 94\text{ K}$) перехода в сверхпроводящее состояние.

‡ Диаграмма время–температура–свойство (Time–Temperature–Transformation).

упорядоченность координационного окружения в различных кластерах в твердых растворах. Важная дополнительная информация, позволяющая оценить параметры ближайшего кислородного окружения и валентное состояние зондовых атомов (^{57}Fe и др.), содержится в спектрах ЯГР. Спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия) дает важную информацию о локальной симметрии и силовых константах отдельных связей металл—кислород.^{116, 117} Оба метода позволяют изучать разупорядочение легких атомов (например, кислорода) и дополняют порошковые рентгено-дифракционные методы при уточнении структуры.

Мёссбауэровская спектроскопия — один из наиболее эффективных и широко используемых методов изучения локальной структуры ВТСП-фаз.¹²⁶ С его помощью нельзя непосредственно исследовать дефектность катионной подрешетки, поскольку параметры сверхтонких взаимодействий зависят в основном от состояния первой координационной сферы зондовых атомов железа в позициях меди (кислородного окружения). В то же время характер искажений кислородных полиэдров атомов меди в значительной мере определяется степенью заселенности позиций бария другими катионами (например, ионами неодима в твердом растворе $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$). Схемы, представленные на рис. 4, удобны для соотнесения параметров мёссбауэровских спектров с определенными типами координационных полиэдров железа, замещающего атомы меди.^{119, 120}

Вследствие гетеровалентного характера замещения бария на неодим изомерные сдвиги соответствующих компонент увеличиваются (см. рис. 4) за счет стабилизации Fe^{3+} в позиции CuI в твердых растворах замещения, в которых происходит перенос заряда между диэлектрическим блоком и сверхпроводящими плоскостями. Увеличение квадрупольного расщепления дублетов в спектре связано со смещением апикального кислорода O_3 , также характерным для твердых растворов замещения. Следует отметить существование компоненты, связанной с полиэдром $\text{Fe}_{\text{CuI}}(\text{III})\text{O}_{3+1}$, — необычной искаженной конфигурации кислородного окружения атома железа в позиции меди CuI ($2\text{O}(a) + \text{O}(n) + \text{O}^*$, см. рис. 1), характерной^{119, 127} только для закаленных образцов твердого раствора $\text{Nd}_{213} : \text{Fe}$ со сверхструктурным упорядочением атомов неодима и бария.

Главной особенностью мёссбауэровских спектров псевдокубической фазы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ и твердого раствора замещения Nd_{336} является наличие компоненты, связанной с полиэдром $\text{Fe}(\text{IV})_{\text{CuI}}\text{O}_6$.^{116–120} Эта компонента обусловлена замещением атомов неодима на барий.^{118, 119} Октаэдры $\text{Fe}(\text{IV})_{\text{CuI}}\text{O}_6$ искажены вследствие асимметрии второй координационной сферы, состоящей из атомов бария в собственных позициях и атомов неодима в позициях бария. Увеличение формальной степени окисления атомов железа (уменьшение изомерного сдвига) можно объяснить образованием ассоциата дефектов $\text{Fe}(\text{IV})_{\text{CuI}}\text{O}_6 - \text{Nd}_{\text{Ba}^{2+}}^{3+}$ (рис. 5). В таком случае за счет сдвига атомов апикального кислорода и заселения вакантных позиций кислорода O_4 при гетеровалентном замещении Ba^{2+} на Nd^{3+} координационная сфера атомов железа в позициях меди CuI становится искаженно-октаэдрической, избыточный локальный положительный заряд при этом не переносится в плоскости Cu_2O_2 , а увеличивает эффективный заряд на зондовых атомах ^{57}Fe . Приведенные данные подтверждают гипотезу о возможности частичного обмена неодима и бария в их кристаллографических позициях в псевдокубической фазе $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (см. рис. 5,а).

Экспериментально полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости КМС-манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ с $x > 0$ при высоких температурах подчиняются закону Кюри–Вейсса, однако имеют отчетливо выраженный нисходящий изгиб в широком температурном интервале, типичный для ферримангнетиков.^{16–20} При этом

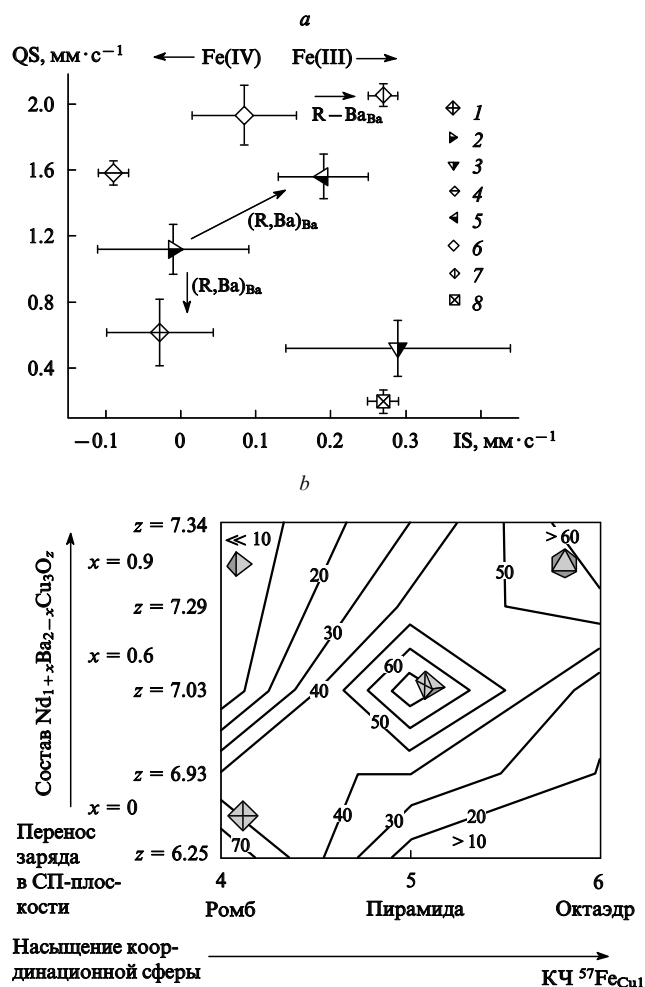


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая результаты исследования РЗЭ-бариевых купратов методом мёссбауэровской спектроскопии (а) и обобщенная схема изменения соотношения полиэдров железо–кислород (квадрат, искаженный ромб, пирамида или октаэдр), находящихся в позиции CuI в фазе твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, с увеличением x и z при окислении образцов (б). а: 1 — искаженный октаэдр (CuI), 2 — пирамида (CuI), 3 — пирамида (Cu_2), 4 — тетраэдр, двойники (CuI), 5 — искаженная пирамида (CuI), 6 — ромб (CuI), 7 — искаженный ромб (CuI), 8 — октаэдр (CuI); QS — квадрупольное расщепление, IS — изомерный сдвиг; б — на изолиниях приведен в (%) вклад соответствующих координационных чисел зондовых атомов железа.

параметр кубической элементарной ячейки и температура магнитного упорядочения однофазных образцов с одинаковым катионным и анионным составом зависят от температуры синтеза (см. рис. 3).

Указанные корреляции обусловлены специфическими структурными особенностями твердого раствора. Так, твердые растворы $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ (рис. 6,а) принадлежат к перовскитам^{16–18} с общей формулой $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (A — катион щелочного, щелочноземельного или редкоземельного элемента; B = Mn^{4+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , Ru^{4+} или Ge^{4+} ; C = Cu^{2+} или Mn^{3+}). В туннелях каркаса находятся катионы Ca^{2+} , Mn^{3+} и Cu^{2+} . Ионы Mn^{3+} присутствуют также в искаженных октаэдрах MnO_6 , расположенных в вершинах углов элементарной ячейки, а катионы Mn^{4+} размещаются в идеально-октаэдрических позициях.

Твердые растворы (за исключением состава $x = 0$) кристаллизуются в кубической сингонии (пространственная группа $Im\bar{3}$). При этом происходит удвоение параметра

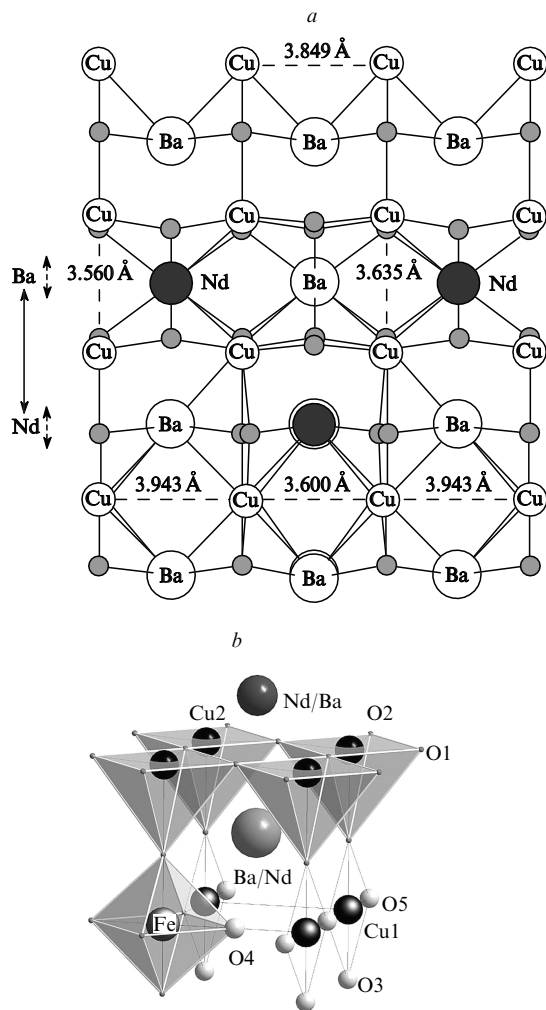


Рис. 5. Общая модель дефекта (а) и модель ассоциата дефектов (b) $\text{Fe(IV)}_{\text{Cu1}}\text{O}_6 - \text{Nd}_{\text{Ba}^{2+}}^{3+}$, образующегося при легировании железом твердых растворов замещения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, при антиструктурном разупорядочении неодима и бария.

идеальной перовскитной ячейки. Степень окисления марганца в В-позиции зависит от соотношения ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} (значения x) в твердом растворе. Магнитное упорядочение возникает при взаимодействии магнитных подрешеток Cu^{2+} и Mn^{3+} , которое зависит от заселенностей кристаллографических позиций катионами и обусловлено, в свою очередь, способом получения образцов.

Еще одной фазой, свойства которой зависят от предыстории получения, является $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с композитной структурой (см. рис. 6, b), родственной известным структурам рутила и голландита.¹²⁸ Кристаллическая структура $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ может быть представлена как комбинация двух подрешеток: каркаса $[\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}]$ с распределенными в нем случайным образом Mn(IV) и Mn(III) и подрешетки, состоящей из цепочек Ba^{2+} , размещающихся в туннелях марганец-кислородного каркаса. Обе подрешетки обладают тетрагональной симметрией с параметрами элементарной ячейки $a \approx 18.2$ и $c \approx 2.8$ Å. В подрешетке марганца образуются двойные колонки соединенных по ребрам октаэдров Mn_3O_6 и Mn_1O_6 и одинарные колонки октаэдров Mn_2O_6 ; последние связывают двойные колонки, в результате чего образуются двойные (D), голландитоподобные (H) или рутилоподобные туннели (R). Катионы бария в своей подрешетке частично разупорядочены и могут смещаться вдоль оси z . Кроме того, катионы бария, расположенные в туннелях D-типа, обла-

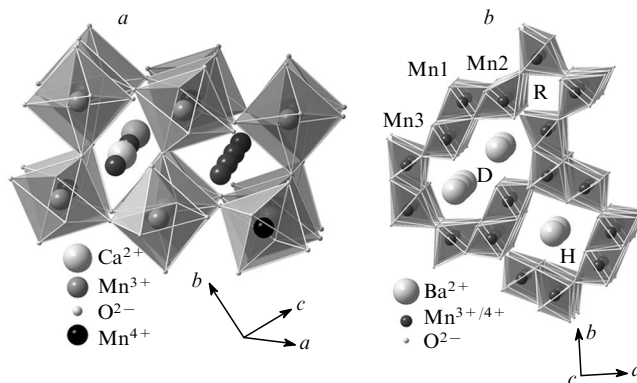


Рис. 6. Фрагменты кристаллических структур манганитов $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ (b).

дают собственной периодичностью ($c = 4.6$ Å) в доменах с характерным размером в несколько нанометров.

Мёссбауэровские спектры $\text{CaMn}_{6.86}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_{12}$, полученные при 300 К, представляют собой суперпозицию двух дублетов с близкими величинами химических сдвигов;¹²² малые величины квадрупольных расщеплений, характерные для обоих компонент, подтверждают тот факт, что все зондовые атомы железа находятся в октаэдрических позициях. Мёссбауэровский спектр $\text{Ba}_6\text{Mn}_{23.76}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_{48}$ более сложен и может быть описан как суперпозиция четырех дублетов с разными величинами квадрупольных расщеплений и одинаковыми вкладками.

Зондовые атомы железа находятся в одном и том же состоянии окисления (+3), поэтому мёссбауэровские спектры обоих типов манганитов могут быть описаны в модели непрерывного распределения (P) градиентов электрического поля (рис. 7).¹²² Симметричное узкое распределение для $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ указывает на то, что катионы Fe^{3+} занимают позиции с близкими величинами квадрупольного расщепления и их ближайшее окружение практически идентично. В отличие от гибкого, легко деформируемого каркаса $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, состоящего из октаэдров, соединенных вершинами, октаэдры фрагмента $\text{Mn}_1\text{O}_6 - \text{Mn}_3\text{O}_6$ фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, ограничивающие туннели типа D и H, жестко сочленены и искажения, характерные для них, «навязываются» зондовым атомам.

Композитный характер структуры $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и перераспределение заряда, вызванное спецификой распределения катионов бария, обуславливают дополнительные локальные искажения (см. рис. 7, b).¹²² В силу отмеченных особенностей описание мёссбауэровского спектра $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в рамках модели непрерывного распределения градиента электрического поля наиболее корректно; кривая распределения характеризуется двумя уширенными пиками, положения которых соответствуют значениям квадрупольных расщеплений зондовых атомов ^{57}Fe , замещающих марганец в двойных и одинарных колонках. Таким образом, параметры спектральных компонент мёссбауэровских спектров существенно зависят от искажений полиэдров в исходной структуре и определяются способом их сочленения, а также распределением катионов в пустотах каркаса.

Уникальная информация, которую можно получить при анализе мёссбауэровских спектров, связана также с особенностями магнитного упорядочения в этих системах. Методом мёссбауэровской спектроскопии среди манганитов в основном исследовали фазы состава $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, при этом изучали главным образом магнетотранспортные свойства в зависимости от соотношения Mn^{3+} и Mn^{4+} , которое варьировали путем изменения типа и количества внедряемого в перовскитную структуру двухвалентного

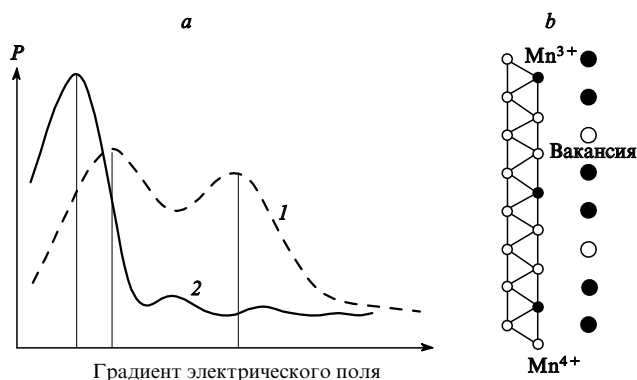


Рис. 7. Результаты обработки мёсбауэровских спектров образцов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{23.76}^{57}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_{48}$ (1) и $\text{CaMn}_{6.86}^{57}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_7$ (2) в рамках модели непрерывного распределения градиента электрического поля (a) и схема локального изменения степени окисления марганца при неполном заполнении структурных туннелей ионами бария (b).

катиона.^{129–133} Ввиду близких ионных радиусов марганца и железа при замещении $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ на Fe^{3+} в КМС-манганитах параметры элементарной ячейки практически не изменяются, однако при этом происходит изменение угла $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, что в свою очередь влияет на обменное взаимодействие. Тем не менее при легировании железом может быть получена информация о локализованном спиновом моменте в области магнитного упорядочения. Несомненно важность установления роли структурных искажений в температурных изменениях магнетотранспортных свойств,^{129, 130} поэтому с помощью метода ЯГР можно получить ценную информацию об особенностях физических свойств манганитов.

IV. Химические свойства и фазовые диаграммы

Трудности получения манганитных и особенно ВТСП-материалов связаны с их сложным химическим составом и структурой (в ряде случаев этим обусловлена их термическая и химическая нестабильность). Фазовые соотношения в купратных и манганитных системах зависят, в частности, от размеров катионов, находящихся в каркасе, сформированном марганец- или медь-кислородными полиэдрами, а также от существования твердых растворов с гетеровалентным характером замещения (рис. 8–10).

Политермическое сечение $\text{CaMn}_2\text{O}_4-\text{MnO}_x$ системы $\text{Ca}-\text{Mn}-\text{O}$ (см. рис. 8) характеризуется наличием большого числа фаз с отношением $\text{CaO}:\text{MnO}_x = 1:2, 1:3, 1:7$ и $1:8$ (адаптировано по данным работы¹³⁴). В исследовании¹³⁵ показано, что фазовые соотношения в системе $\text{BaO}-\text{MnO}_x$ существенно отличаются от таковых в системе $\text{CaO}-\text{MnO}_x$; определены также области существования соединения $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и голландита $\text{Ba}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. Таким образом, изменение ионного радиуса щелочноземельного катиона (Ca^{2+} или Ba^{2+}) значительно меняет картину фазовых соотношений.

Схема фазовых соотношений для политермического сечения $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}-\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ системы $\text{Ca}-\text{Mn}-\text{Cu}-\text{O}$ приведена на рис. 9.²⁰ Твердый раствор $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ (с различными степенями замещения $0 \leq x \leq 1.5$) образуется в температурном интервале $750 \leq T \leq 1060^\circ\text{C}$. Максимальная степень замещения ($x = 1.5$) достигается при $\sim 850^\circ\text{C}$, в то время как фаза $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ ($x = 1$) существует в широком интервале температур — от 750 до 1000°C . Оксид $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ разлагается при $\sim 1060^\circ\text{C}$ на марокит CaMn_2O_4 и гаусманит Mn_3O_4 . Твердый раствор $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ с максимальной

степенью замещения при $750-1050^\circ\text{C}$ находится в равновесии с CuMn_2O_4 и CuO .

Фазовые соотношения в надсолидной области в системах, содержащих переходные элементы, можно продемонстрировать^{4, 5, 136} на примере семейства ВТСП-купратов $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (см. рис. 9). При рассмотрении систем $\text{R}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{CuO}_n-\text{O}_2$ важными факторами являются парциальное давление кислорода (особенно в областях сосуществования твердых и жидкой фаз)^{137, 138} и возможность образования твердых растворов замещения бария на РЗЭ вследствие достаточно больших значений ионных радиусов для «легких» редкоземельных элементов (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Так, область существования твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ обладает «классической формой» с граничными фазами 123 и 213, $-0.1 < x < 1.0$ (см. рис. 9, a), имеющими перитектический характер плавления с максимальной температурой распада^{5, 136} при $x \approx 0.1$. Равновесия с жидкой фазой в области твердый раствор–расплав, а также причины изменения типов вторичных фаз ($\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ и Nd_2CuO_4), образующихся при перитектическом распаде, подробно исследованы в работах^{4, 136–140}.

В качестве примера хорошо изученных материалов с широкой областью катионной и анионной гомогенности можно привести ВТСП-купраты (см. рис. 10, a). Область существования твердых растворов может быть разделена на три части.^{4, 136, 137, 141} Соединения с $0 < x < 0.3$ обладают тетрагональной элементарной ячейкой после закалки от высоких температур и ромбической — после окисления, параметры элементарной ячейки a и $c/3$ ($a < c/3$) монотонно уменьшаются при замещении ионов Ba^{2+} на ионы с меньшим радиусом (Nd^{3+}). При $0.3 < x < 0.6$ элементарная ячейка тетрагональная, независимо от содержания кислорода ($a \approx c/3$). В области составов $0.6 < x < 0.9$ фаза обладает ромбической элементарной ячейкой из-за сверхструктурного упорядочения ионов неодима и бария. Взаимосвязь между катионным и анионным упорядочением подтверждается данными $T-x-z$ -диаграммы.¹³⁷ Диапазон средних степеней окисления меди в твердом растворе изменяется в соответствии с концентрационными фазовыми переходами, причем этот диапазон тем шире, чем меньше степень замещения (см. рис. 10, a).

Для твердого раствора $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Cu})_7\text{O}_{12}$ при увеличении степени замещения марганца(III) на медь(II) верхняя граница

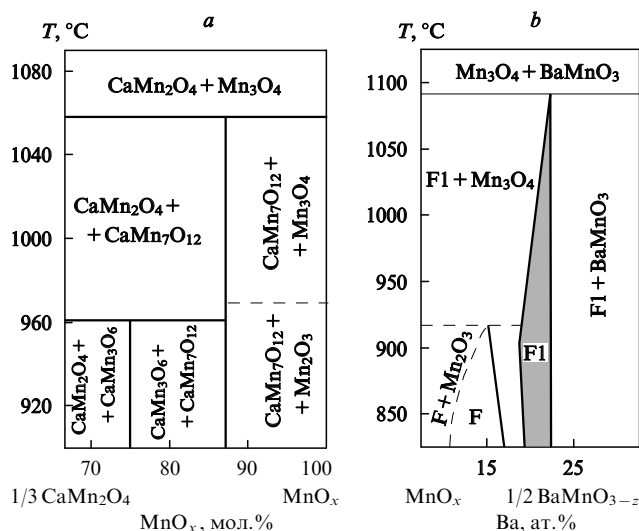


Рис. 8. Политермическое сечение $\text{CaMn}_2\text{O}_4-\text{MnO}_x$ (a) и схема фазовых соотношений в системе $\text{Ba}-\text{Mn}-\text{O}$ (b). $p_{\text{O}_2} = 1$ (a) и 0.21 атм (b).

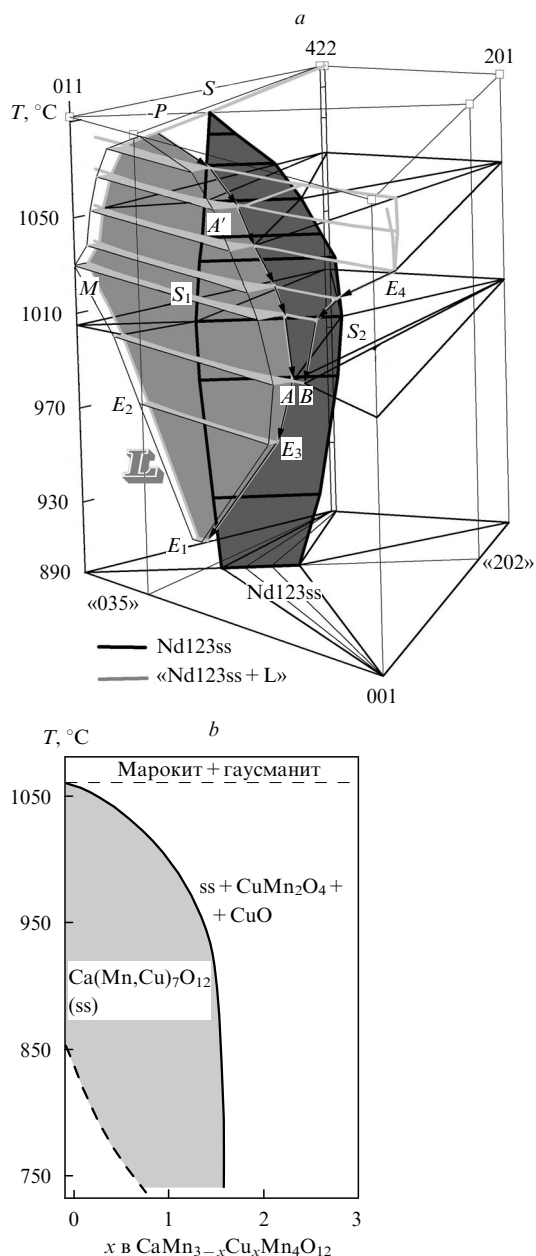


Рис. 9. Трехмерная модель фазовых соотношений в системе $\text{Nd}_{1.5}\text{-BaO-CuO}_x$, $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм (a) и схема политермического сечения $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}\text{-CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм (b). Темно-серым цветом выделена область твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (S_1SS_2 — высокотемпературная граница стабильности), серым цветом выделена часть поверхности ликвидуса, находящегося в равновесии с фазой твердого раствора ($E_1E_2MPA'AE_3$). Конноды для двухфазной области твердый раствор–расплав не показаны. A, B — точки перитектического распада предельного твердого раствора ($\text{Nd}_{123ss} + \text{Nd}_2\text{CuO}_4 + \text{L}$) и эвтектики $\text{Nd}_2\text{CuO}_4\text{-CuO-(BaO)}$, A' — переход от равновесия $\text{Nd}_{123ss} + 201 + \text{L}$ к равновесию $\text{Nd}_{123ss} + 422 + \text{L}$; E_1 , E_4 — эвтектики в бинарных системах $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$ и $\text{Nd}_2\text{CuO}_4\text{-CuO}$.

области стабильности твердого раствора понижается с 1060 до $\sim 950^\circ\text{C}$ (см. рис. 9,b) за счет увеличения содержания Mn^{4+} (см. рис. 10,b).²⁰ Для кубического твердого раствора (пространственная группа $Im\bar{3}$) характерно уменьшение параметра элементарной ячейки в соответствии с законом Вегарда. Этот факт согласуется с гетеровалентным замещением ионов Cu^{2+} на ионы Mn^{3+} , приводящим к большему

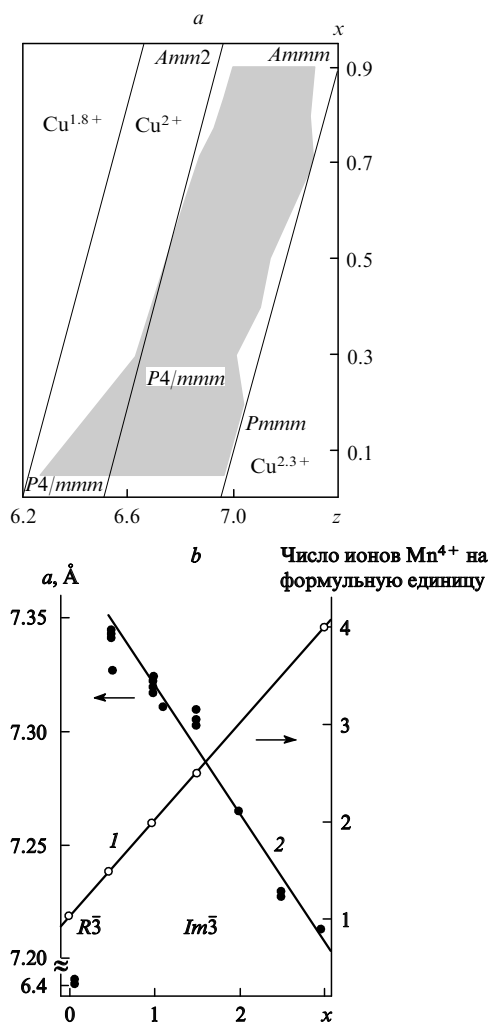


Рис. 10. Зависимость средних степеней окисления меди от катионного и анионного состава твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (a), а также средней степени окисления марганца в твердом растворе $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ при замещении Mn^{3+} на Cu^{2+} (1) и параметров решетки (2) от x (b).

Серым цветом выделена область существования твердого раствора в пределах изменения его катионного и анионного состава; указаны пространственные группы фаз.

содержанию Mn^{4+} в составе фазы и, следовательно, к уменьшению размера и степени искажения марганец-кислородного каркаса. Таким образом, степени окисления меди и марганца играют определяющую роль в стабильности фаз купратов и манганитов.

V. Монокристаллы

Построение фазовых диаграмм — одна из важных стадий экспериментального изучения роста монокристаллов. Монокристаллы купратов и манганитов с заданными химической однородностью, размером, формой, уровнем дефектов и примесей (рис. 11, 12) необходимы для фундаментальных и прикладных исследований, в частности для изучения механизмов кристаллизации многокомпонентных расплавов. Одним из преимуществ таких монокристаллов, является возможность исследования анизотропии свойств на разных гранях, что широко используют в структурном анализе, спектроскопии, исследованиях диффузии кислорода, атомно-силовой микроскопии, для определения фундаментальных физических констант⁴ и т.д.,

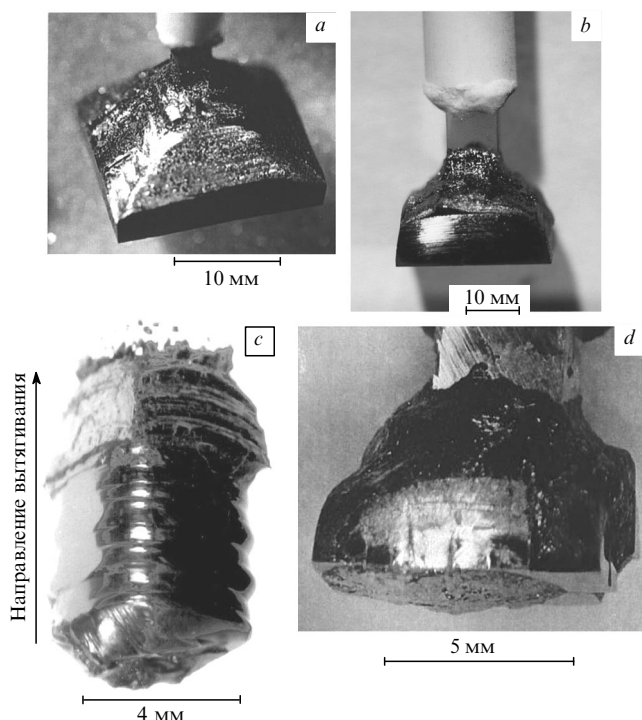


Рис. 11. Фотографии кристаллов РЗЭ-бариевых купратов различного состава, полученных модифицированным методом Чохральского (публикуется с разрешения профессора Ю.Широхары, SRL ISTECH, Япония).^{142–145}

a — один из самых крупных в мире сверхпроводящих кристаллов фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; *b* — крупный сверхпроводящий кристалл фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученный по модифицированной методике; *c* — цилиндрический кристалл сверхпроводящей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученный в автоматической ростовой установке; *d* — кристалл $\text{Nd}_{1.85}\text{Ba}_{1.15}\text{Cu}_3\text{O}_7$ с полупроводниковым типом температурной зависимости сопротивления.

Для получения монокристаллов ВТСП были использованы практически все известные (модифицированные с учетом специфики ВТСП) методы выращивания монокристаллов из расплавов:^{4, 138, 142–147} спонтанная кристаллизация из растворов в расплаве, метод Бриджмена и зонная плавка, методы Киропулоса и Чохральского (см. рис. 11). Отличительной чертой практической реализации большинства из этих методов является многокомпонентность кристаллизующихся систем и наличие различных взаимодействий на межфазных границах.⁴ Механизмы кристаллизации и роста граней кристаллов ВТСП в различных кристаллографических направлениях, по-видимому, не специфичны для данных систем и различны в каждом из перечисленных методов. Наиболее часто встречающимися механизмами являются рост по механизму Франка – Кабрера и послойный рост.⁴

Анизотропия скорости роста РЗЭ-бариевых сверхпроводящих купратов вдоль основных кристаллографических направлений сложным образом зависит от типа РЗЭ и условий кристаллизации.⁴ Это может быть связано как с кристаллографической анизотропией и различной энергией граней, так и с разным механизмом их роста; анизотропия роста приводит к изменению морфологии граней и габитуса кристалла в целом (см. рис. 11). Так, кристаллы, полученные при спонтанной кристаллизации, обычно представляют собой тонкие пластинки с наименьшей толщиной вдоль направления $\{001\}$, поскольку при высоких скоростях охлаждения («кинетический контроль») скорость роста граней $\{100\}$ примерно в пять раз выше, чем скорость роста граней $\{001\}$. Снижение скорости охлаждения расплава до 0.5–

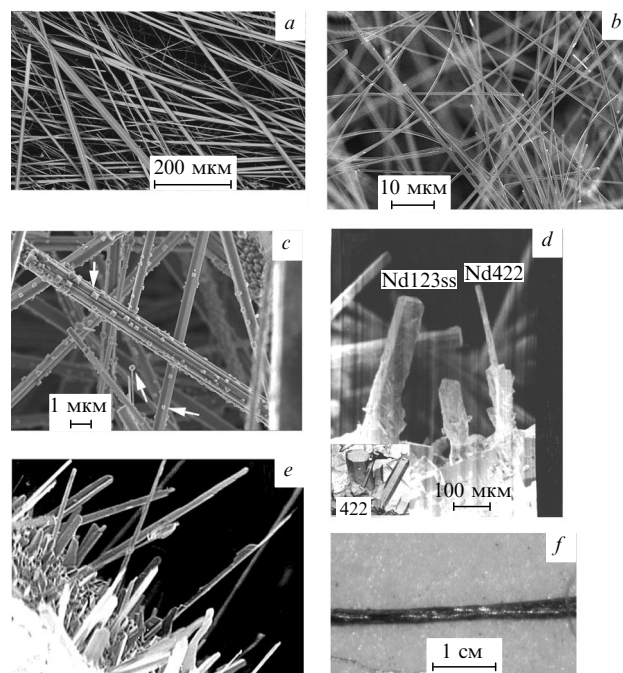


Рис. 12. Микрофотографии нитевидных кристаллов купратов и манганитов.

a — полые иглы голландита $\text{Ba}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, полученные изотермическим испарением хлоридных флюсов; *b* — нитевидные кристаллы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с туннельной структурой, ориентированной вдоль направления роста вискеро, которые были получены изотермическим испарением KCl ; *c* — те же кристаллы после выдерживания в расплаве LiNO_3 при 300°C (ионный обмен приводит к замещению бария в каналах структуры на литий, стрелками указаны образовавшиеся октаэдрические кристаллы шпинели Li_2MnO_4 , ориентированные вдоль ямок травления вискеро); *d* — игольчатые кристаллы ВТСП-фазы $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ и фазы $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$, образующиеся в полтермическом режиме; *e* — сверхпроводящие вискеры фазы $\text{BiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, *f* — нить, полученная вытягиванием клеевой массы, содержащей волокна $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$.

$1.0 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ приводит к формированию толстых призм-параллелепипедов и даже изометрических кристаллов. В этих условиях кроме граней $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$ происходит образование граней $\{101\}$ и $\{011\}$, а также $\{111\}$, т.е. рост кристалла происходит в условиях термодинамического контроля.

Достаточно низкие пересыщения характерны для метода вытягивания затравочного кристалла из переохлажденного расплава, причем большую роль при выращивании подобных монокристаллов играют гидродинамические условия и распределение температур и концентраций около растущего кристалла.^{142, 143} Контролируя скорости вытягивания с учетом анизотропии роста, можно получать различные «объемные» монокристаллы, включая обычные для метода вытягивания пирамидальные кристаллы с расширяющимся основанием, крупные изометрические кристаллы с малым углом скоса ребер, пирамидальные кристаллы с «вогнутой» нижней гранью, цилиндрические кристаллы (см. рис. 11). Другие методы кристаллизации дают возможность получить монокристаллы в виде игл, пластинок, параллелепипедов.^{4, 5}

Существенный прогресс в области получения монокристаллов был достигнут в результате разработки метода непрерывного роста кристаллов РЗЭ-бариевых купратов,¹⁴² в котором подпитка растущего монокристалла происходит в установившихся стационарных условиях за счет разделения слоев расплава зон роста кристалла ($T < T_p$) и растворения фазы Y_2BaCuO_5 ($T > T_p$, T_p — температура перитектики).

В условиях градиента температуры ($\sim 3 \text{ град} \cdot \text{см}^{-1}$) сквозь этот слой происходит диффузионный и конвекционный транспорт расплава, насыщенного иттрием. Чтобы предотвратить загрязнение кристалла материалом тигля, используют тигель из оксида иттрия (в общем случае — оксида РЗЭ). При выращивании монокристаллов фазы Nd123 модифицированным методом Чохральского процесс проводят без использования большого градиента температуры.^{143,144} В силу значительно большей растворимости оксида неодима в расплаве кристалл растет из переохлажденного расплава в тигле из оксида неодима при постоянной температуре. Модифицированный метод Чохральского универсален и позволяет получать монокристаллы практически любой фазы R123 ($R = Y, Nd, Sm, Pr$), а также твердых растворов $(R^1R^2)Ba_2Cu_3O_z$ ($R^1 = Y, R^2 = Sm, Nd$), $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$, $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_{3-y}Ga_yO_z$, $YBa_2Cu_{3-y}Zn_yO_z$ и др.^{4,143} С использованием метода плавающей зоны при пониженном парциальном давлении кислорода были получены¹⁴⁸ сверхпроводящие кристаллы Pr123. В последнее время большое внимание уделяют разработке методов получения монокристаллических «усов» ВТСП (см. рис. 12).^{149–152} Подобные кристаллы могут иметь уникальные электрофизические и механические свойства.

Экспериментальные трудности выращивания монокристаллов манганитов связаны с их высокими температурами плавления ($\sim 2000^\circ\text{C}$) и незначительной растворимостью в обычных высокотемпературных растворителях. В большинстве случаев эту проблему решают, применяя бесстигельный метод плавающей зоны,¹⁵³ поскольку в данном методе исключено взаимодействие кристалла с материалом контейнера. Для роста кристаллов требуемых соединений необходимо, чтобы питающий стержень был одинаково плотным по всей длине и однородным по составу. Для получения таких стержней используют спекание компонентов при $\sim 1100^\circ\text{C}$ и горячее прессование. Тем самым удается избежать затекания расплава в поры образца (за счет капиллярного эффекта) и стабилизировать состав расплава в зоне роста. В качестве затравки используют как плотный поликристаллический образец, так и затравочный монокристалл в определенной ориентации. При получении стержней (кристаллов) диаметром $\sim 5 \text{ мм}$, например фаз $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Sr, Ca; x = 0–0.3$), $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Nd_{1-x}(Sr,Pb)_xMnO_3$, скорость движения зоны роста обычно составляет $\sim 5–7 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Эффективен метод плавающей зоны и для получения монокристаллов фаз Раддлсдена–Поппера,¹⁵⁴ свойства которых вследствие особенностей кристаллической структуры носят ярко выраженный анизотропный характер. В то же время использование данного метода нецелесообразно для получения манганитов $R_{1-x}A_xMnO_3$ (A — щелочной металл) ввиду высокой летучести A_2O , и термически нестабильных фаз, родственных пирролюзиту MnO_2 и голландиту.

Используя традиционный метод спонтанной кристаллизации, можно выращивать кристаллы щелочноземельных манганитов. Например, с применением в качестве флюсов Bi_2O_3 , PbF_2 , PbO получают изотропные кристаллы $Ln_{1-x-y}Sr_xPb_yMnO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$) объемом до 3 см^3 . Для роста кристаллов $Sr_4Mn_3O_{10}$ использовали флюс $SrCl_2 + SrF_2$.¹⁵⁵ Альтернативным методом спонтанной кристаллизации является электролиз раствора манганита в расплаве смеси Cs_2MoO_4 и MoO_3 с платиновыми электродами в тиглях из стабилизированного диоксида циркония.¹⁵⁶ Этим методом были получены пластинчатые кристаллы манганита лантана, легированного стронцием, площадью от 0.25 до 4 мм^2 . В последнем случае температуру процесса удалось снизить до 1000°C , а кристаллы манганитов, легированные щелочными металлами, растут при $980–1000^\circ\text{C}$.

Для получения кристаллов метастабильных или термически неустойчивых фаз часто используют гидротер-

мальный метод, с помощью которого, в частности, были выращены кристаллы $BaMnO_3$, $BaMn_2O_3(OH)_2$ и $BaMn_3O_3OH$.^{112,157} Данным методом можно получить манганиты с туннельными структурами — пирролюзита, рамделита, голландита, тодорокита (см. рис. 2). Для этого в качестве исходного реагента используют слоистый манганит со структурной натриевого бирнессита, обработанный растворами $LiCl$, KCl , $MgCl_2$ или $BaCl_2$, причем размер и форма туннеля в образующейся структуре зависят от типа внедряемого катиона.¹²

С использованием гидротермального метода или микроэмульсий были выращены нити MnO_2 и Mn_3O_4 .^{158,159} В работе¹³⁵ развит простой метод получения нитей потенциальных одномерных суперионных проводников $BaMn_8O_{16}$ и $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой (см. рис. 12) — изотермическое испарение хлоридных флюсов. В этом методе помимо транспорта компонентов, необходимых для роста кристаллов по механизму пар–жидкость–кристалл, решается также важная проблема отделения полученных кристаллов от растворителя (флюса). Оптимальная температура роста кристаллов фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ из KCl равна 950°C , при $T < 900^\circ\text{C}$ всегда наблюдалась примесь игл голландита, а при $T > 950^\circ\text{C}$ образовывался гаусманит, что соответствует фазовой диаграмме (см. рис. 8,б). В пределах погрешности метода локального рентгеноспектрального анализа кристаллы были химически однородны по длине и содержали менее 1–2 ат. % компонентов флюса (K, Cl). Эти фазы с анизотропной элементарной ячейкой встречались в виде достаточно массивных «псевдомонокристаллов» с малоугловыми границами, полых трубок, а также дендритов и «кустов» (см. рис. 12,а–с). Толщина игл фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ варьировала от 1 до 5 мкм, иглы голландита были толще ($\sim 20–50 \text{ мкм}$).

VI. Микроструктура и новые методы получения керамических композитов

Методы получения поликристаллических материалов с улучшенными функциональными свойствами базируются на концепции реальной структуры, обладающей несколькими иерархическими уровнями организации.⁵ Выше было показано, что кристаллическая структура и ее локальные искажения определяют фундаментальные свойства веществ. Отдельные кристаллиты, состоящие из блоков, разделенных протяженными дефектами, формируют мезоскопический уровень организации. Ансамбли кристаллитов и поры образуют макроскопический уровень организации.

Синтезировать сверхпроводящие фазы с контролируемой температурой перехода в сверхпроводящее состояние можно различными методами.⁵ В то же время улучшение таких важных характеристик сверхпроводящих материалов, как плотность критического тока J_c и его стабильность при высоких значениях магнитных полей, связаны с закономерными трудностями. Температура перехода в сверхпроводящее состояние для ВТСП-керамик гораздо выше, чем T_c металлических сверхпроводников, а длина когерентности у керамики (0.2 нм) на порядок меньше, чем у интерметаллидов. Толщина межзеренных границ в поликристаллической ВТСП-керамике больше, чем длина когерентности, поэтому величина тока, протекающего через подобные поликристаллические образцы, существенно зависит от межзеренных контактов. Кроме того, вследствие слоистой кристаллической структуры почти все высокотемпературные сверхпроводники обладают высокой анизотропией физических свойств, что требует текстурирования поликристаллических материалов. Высокотемпературные сверхпроводники являются сверхпроводниками второго рода, поэтому при некоторых значениях внешнего магнитного поля оно проникает в объем образца в виде вихрей Абрикосова, стабилизирую-

щихся на несверхпроводящих включениях — центрах пиннинга.^{5, 160} Для достижения высоких значений критического тока $> 10^5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и их стабильности в магнитных полях 1–10 Тл необходимо создание эффективных центров пиннинга, что является важной практической задачей материаловедения ВТСП.

Магнетосопротивление, как явление относительного изменения электрического сопротивления во внешнем магнитном поле, известно давно.^{9–11} Собственные магнорезистивные эффекты обусловлены свойствами самого вещества; с особенностями границ раздела и различными естественными или искусственно созданными неоднородностями связаны туннельные магнорезистивные эффекты. Устоявшейся моделью механизма собственного магнетосопротивления стало представление о двойном обмене, впервые предложенное Зенером¹⁶¹ и успешно применяемое для объяснения эффекта магнетосопротивления в твердых растворах $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$. Для объяснения экспериментально наблюдаемой величины магнетосопротивления рассматривают также влияние дополнительных факторов, в частности электрон-фононное взаимодействие и динамический эффект Яна–Теллера для Mn^{3+} (см.¹⁶²). Модель, предложенная Миллисом, Литтлвудом и Шрейманом,¹⁶³ учитывает локальную перестройку решетки, поскольку перескок носителя между узлами, занятыми ионами марганца, вызывает зарядовую флуктуацию и носитель заряда в кристалле становится заряженным магнитоупругим поляроном.

Для манганитов со структурой пироклора и купроманганитов^{16–19, 114} модель двойного обмена неприменима, так как отсутствуют ионы Mn^{3+} или угол $\text{Mn}—\text{O}—\text{Mn}$ существенно отличается от 180° . В связи с этим появились альтернативные модели, описывающие явление КМС, например магнитопримесная теория¹⁶⁴ и модель, основанная на представлении об одноэлектронном σ -связывании между ионами марганца и кислорода, обусловленном сильной ковалентностью связи марганец–кислород и приводящем к образованию сильно коррелированного состояния электронов.¹⁶⁵

Для поликристаллических материалов эффект собственного магнетосопротивления является лишь частью его суммарной величины, поскольку в большинстве таких материалов магнетосопротивление проявляется в широком диапазоне температур и магнитных полей, а не только в окрестности точки Кюри в сильных магнитных полях. В связи с этим было высказано предположение о наличии туннельного магнетосопротивления.

В силу описанных выше особенностей, связанных с микроструктурной организацией поликристаллических материалов, традиционные методы твердофазного синтеза купратов и манганитов малоэффективны для получения материалов с практически приемлемыми свойствами. В связи с этим закономерным стало развитие новых методов получения купратов и манганитов, к которым следует отнести использование механоактивированных реагентов,¹⁶⁶ а также разработку расплавных технологий,^{5, 160} ведущих к комплексному воздействию на реальную структуру материала.

В работах^{166, 167} предложен метод получения сверхпроводящих материалов на основе фаз $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (рис. 13) при рекордно низких температурах ($500–600^\circ\text{C}$) за уникально короткие времена взаимодействия (10–30 мин). В качестве исходных реагентов в работе¹⁶⁶ были использованы оксид меди(II), полученный методами «мягкой» химии, и смешанный оксид « $\text{YBa}_2\text{O}_{3.5}$ » (содержащий BaO_2), механоактивированные в мельнице планетарного типа и подвергнутые «теплому» прессованию при температуре 250°C . Особенностью приведенного метода является то, что реагенты — оксиды, взаимодействие которых происходит без выделения газообразных продуктов, разрушающих межзеренные контакты в реакционной смеси. Кроме того, смешанный РЗЭ-бариевый оксид концентрирует в себе ионы иттрия и бария,

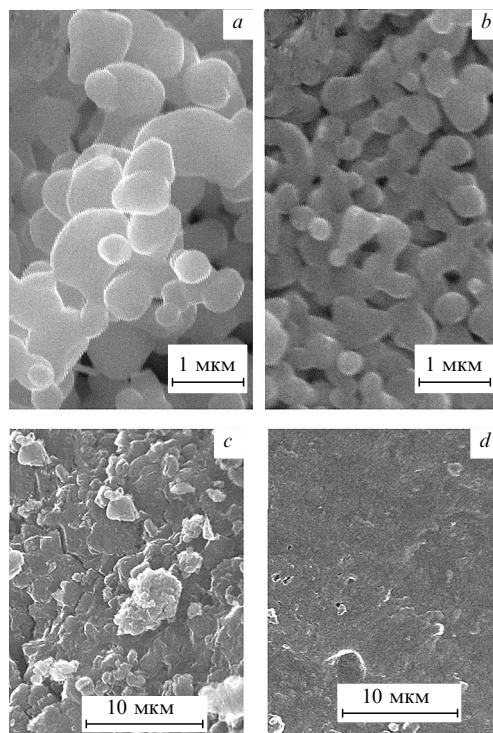


Рис. 13. Изменение морфологии керамических образцов КМС-манганитов $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ (a, b) и ВТСП-купратов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (c, d) при использовании механоактивированных реагентов, подвергнутых прессованию при 250°C .

Время механоактивации фаз, мин: a, c — 15 (различные усилия при прессовании), b — 120, d — 240.

обладающие низкой диффузионной подвижностью, в то время как оксид меди представляет собой источник ионов меди, характеризующихся более высокими коэффициентами диффузии. В разных реагентах присутствуют различные катионы, поэтому обеспечиваются высокий градиент химических потенциалов компонентов и однозначная направленность диффузионных процессов в системе, а в целом — высокое значение движущей силы процесса формирования сверхпроводника. Проведены первые пилотные эксперименты по получению сверхпроводящих лент с алюминиевой оболочкой и оксидной жилой, трансформирующейся в сверхпроводящую фазу ($T_c \approx 45–85 \text{ К}$) после низкотемпературного (600°C) синтеза с использованием методики механоактивации «двухпорошковых» реагентов, предложенной в работе¹⁶⁶.

Для предупреждения восстановления марганца в состояние со степенью окисления ниже +3 при синтезе целого ряда манганитов необходимо высокое давление кислорода. Так, фазы в системе $\text{Ca}—\text{Mn}—\text{Cu}—\text{O}$ обычно синтезируют под давлением кислорода 0.18–50 тыс. атм в запаянных кварцевых ампулах или автоклавах.^{16–18} Для получения купроманганитов оказался эффективным метод механоактивированных реагентов, аналогичный описанному выше для ВТСП-фаз.²⁰ Очевидно, что прессование механоактивированных порошков при повышенных температурах ($250–400^\circ\text{C}$) в значительной мере способствует последующему протеканию твердофазной реакции и позволяет получать сложные оксиды марганца в виде керамики (см. рис. 13, a, b) с улучшенными магнетотранспортными свойствами при столь низких температурах, что Mn(IV) оказывается устойчивым при обычном парциальном давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 0.21–1 \text{ атм}$.

Известно, что микроструктурные особенности в значительной степени влияют на транспортные свойства ВТСП-керамики,^{4,5} аналогичный эффект характерен для манганитов и купроманганитов. Несмотря на то что КМС является внутренним свойством смешанно-валентных манганитов, уменьшение размера зерен может привести к возрастанию роли межзеренных границ и способствовать движению заряда за счет спин-поляризованного туннелирования между зернами. Именно этим может быть обусловлено изменение в 2–3 раза магнетосопротивления образцов одного и того же состава $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$, синтезированных в одних и тех же условиях, но обладающих различной микроструктурой (рис. 14).

Расплавные методы наилучшим образом зарекомендовали себя для получения ВТСП-материалов.^{4,5} Для крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава, характерно присутствие ансамблей псевдомоноткристаллических доменов, размер которых может достигать 0.5–5 см. Каждый домен представляет собой агрегат ламелей (5–50 нм) фазы $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Пластины ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, через которые может протекать ток. Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется наличием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы, высокодисперсные включения не сверхпроводящей фазы, дислокации, микро- и макротрещины.

Таким образом, ВТСП-керамику, полученную из расплава, можно рассматривать как систему с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, обусловленными специфическими механизмами кристаллизации. Псевдомоноткристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые могут протекать большие токи, поскольку на микроструктурном уровне они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и двусонно текстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию эффективных центров пиннинга.

Современные методы помимо крупнокристаллической керамики (рис. 15,а), позволяют получать ВТСП-материалы

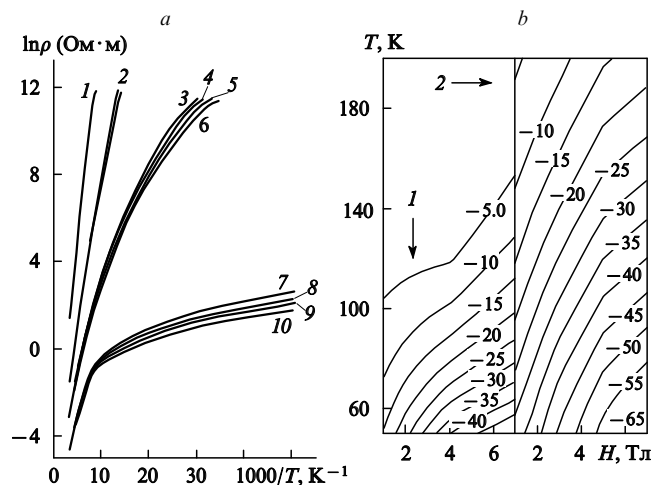


Рис. 14. Магнеторезистивные свойства керамических образцов твердого раствора $\text{CaCuMn}_{6-x}\text{O}_{12}$, полученных с использованием механически активированных реагентов, (а) и магнеторезистивный эффект в образцах $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ с различной микроструктурой (b).
а — $x = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3–6), 1.5 (7–10); $T_c = 194$ (1–6) и 245 К (7–10); $H = 0$ (3, 7), 1 (4, 8), 3 (5, 9) 5 Тл (6, 10);
b — микроструктуру образца 1 см. на рис. 13,а, образца 2 — на рис. 13,б; числа на изолиниях — магнеторезистивный эффект в %.

сложной формы и(или) в виде толстополеночных покрытий (рис. 15,б–е).^{168–174} К этим методам относится метод

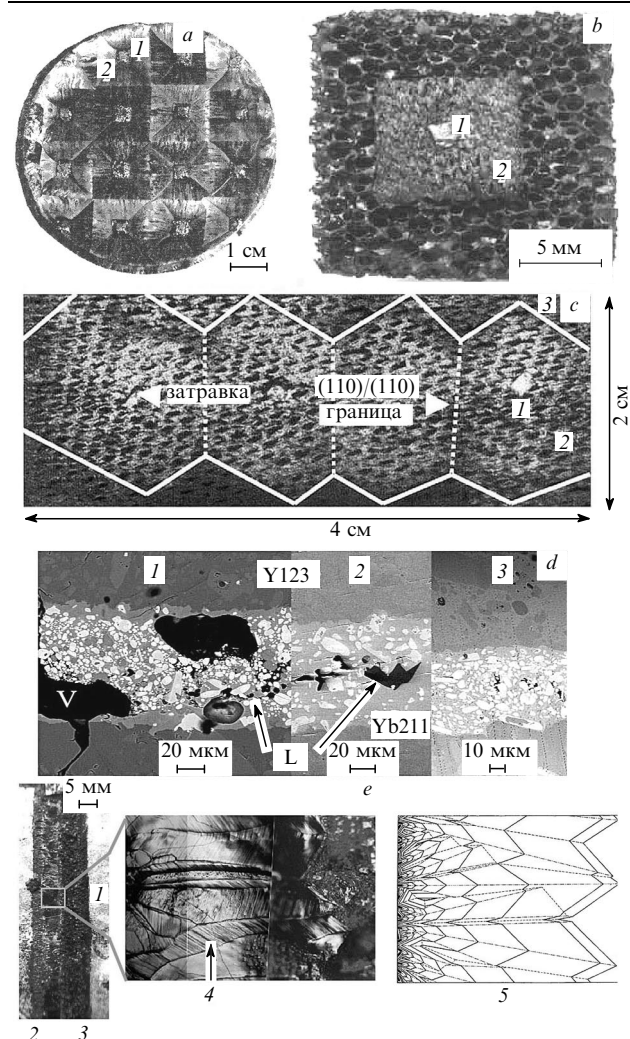


Рис. 15. Крупнокристаллические сверхпроводящие образцы РЗЭ-барьерных купратов, полученные с использованием кристаллизации расплава (публикуется с разрешения профессора Г.Шмитца, ACCESS e.V., Германия).

а — керамика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: 1 — взаимно-ориентированные затравочные кристаллы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 2 — псевдомоноткристаллические блоки; б — сверхпроводящая керамическая «пена» $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: 1 — затравочный кристалл $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 2 — псевдомоноткристаллическая область; в — ВТСП-образцы с тканевой структурой, полученные методом пропитки с использованием затравок (1), 2 — ориентированные области, 3 — поликристаллическая область; д — «склеивание» псевдомоноткристаллических сверхпроводящих РЗЭ-барьерных купратов с использованием низкотемпературных итербий-барьерных купратов: 1 — полирование поверхностей блоков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 2 — то же с применением внешнего давления 20 кПа, 3 — то же с добавлением диоксида платины, уменьшающего размер кристаллитов вторичных фаз, V — пустоты, L — жидкая фаза; е — метод самопроизвольной направленной кристаллизации в концентрационном градиенте: 1 — подложка из сплава серебро–палладий; 2 — затравочная полоса поликристаллической фазы $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с высокой температурой перитектического плавления, полученная графитной печатью, 3 — полоса фазы $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ или $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ для создания концентрационного градиента РЗЭ. Прямоугольником выделена область слоя Y_2BaCuO_5 , пропитываемого купратным расплавом, в котором при охлаждении происходит рост кристаллитов сверхпроводящего раствора $(\text{Y},\text{Nd},\text{Yb})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, 4 — общий вид кристаллитов сверхпроводника при большем увеличении, 5 — графическая реконструкция процесса селекции зерен.

пропитки высокотемпературным купратным расплавом ткани, состоящей из волокон оксида иттрия, или керамической «пены», приготовленной с использованием порошка Y_2BaCuO_5 , органической связки и полимерной матрицы.^{168–173} При охлаждении системы Y_2BaCuO_5 –расплав несверхпроводящие оксиды РЗЭ превращаются в сверхпроводящий РЗЭ-бариевый купрат за счет реакции с расплавом. Введение ориентированных затравок инициирует направленную кристаллизацию сверхпроводящей фазы в виде керамики, ткани, пены и т.д. (рис. 15, *b, c*). Отдельно следует отметить работы, связанные со «склеиванием» в сложные конструкции отдельных геометрически подогнанных друг к другу блоков плотной крупнокристаллической керамики с помощью РЗЭ-бариевых купратов, серебро- и фторсодержащих флюсов с низкими температурами плавления (рис. 15, *d*).¹⁷⁴ Уникальным является метод направленной кристаллизации РЗЭ-бариевых купратов на металлической подложке в искусственно созданном градиенте концентрации РЗЭ-элементов (рис. 15, *e*).¹⁷⁵

Использование концентрационных градиентов¹⁷⁵ — эффективный способ контроля ориентации кристаллитов в толстых пленках в силу большой величины локально создающихся пересыщений (переохлаждений) в системе. Исходная пленка на всем ее протяжении может состоять из слоя аэрозольно-осажденной фазы Y_2BaCuO_5 , которая впоследствии пропитывается расплавом. Вдоль основного слоя располагается затравочная полоса из поликристаллического порошка фазы $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$, а с противоположной стороны — полоса фазы Yb_2BaCuO_5 , усиливающая концентрационный градиент и предотвращающая образование ВТСП-фазы в прилегающей к ней области.

При охлаждении системы после пропитки расплавом около затравочной полосы начинают образовываться кристаллиты ВТСП-фазы, имеющие, как и затравки, произвольные начальные ориентацию и направление роста. В процессе роста таких кристаллитов «выживает» наиболее быстро растущее направление, т.е. происходит геометрическая селекция кристаллитов. В результате пространственное развитие всего ансамбля кристаллитов за пределами переходной зоны определенной длины происходит согласованно в одном и том же направлении. Экспериментальное подтверждение (см. рис. 15, *e*) эффективности приема текстурирования толстых пленок с использованием концентрационного градиента открывает широкие перспективы для разработки новых технологий получения высокоориентированных слоев функциональных материалов с анизотропными свойствами.

VII. Геометрический контроль взаимной ориентации кристаллитов (графотекстурирование)

Современные функциональные материалы (сверхпроводники, пьезоэлектрики, материалы с гигантским магнетосопротивлением и др.), как правило, характеризуются высокой кристаллографической анизотропией физических свойств, поэтому фактор улучшения требуемых рабочих характеристик слоя за счет его двусонного текстурирования составляет в ряде случаев порядки величины. Примером, наглядно иллюстрирующим влияние текстурирования, являются РЗЭ-бариевые купраты, для которых плоскостная разориентация всего на $5–10^\circ$ может понизить плотность межзеренного транспортного тока в 10–100 раз. Текстурирование современных функциональных материалов связано с разнообразными аспектами роста кристаллов в сложных оксидных системах. В работах^{176–178} предложены новые подходы к получению текстурированных ВТСП-покрытий, в частности использование искусственного рельефа поверхности подложки — графотекстурирование (рис. 16–19).

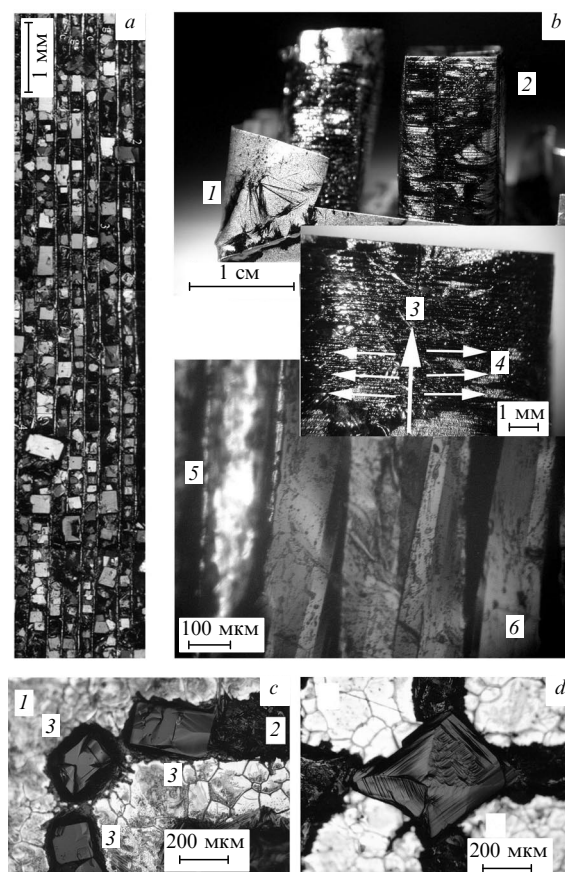


Рис. 16. Микрофотографии графотекстурированных ВТСП-фаз.

a — двусонное текстурирование поликристаллического слоя иттрий-бариевого купрата за счет использования симметричного поверхностного рельефа: $\sim 75\%$ из 220 кристаллитов ориентировано относительно периодического полосчатого рельефа (и друг относительно друга) за счет образования центров кристаллизации вблизи элементов рельефа; *b* — двусонно текстурированные образцы ВТСП состава $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, полученные с использованием лент из серебра с искусственным рельефом поверхности: 1 — серебряная ванночка с перитектическим расплавом ВТСП-фазы, 2 — цилиндр, покрытый текстурированным слоем ВТСП, 3 — вертикальные канавки, поднимающие расплав вдоль поверхности образца за счет капиллярных сил, 4 — горизонтальные канавки, распределяющие расплав по поверхности и создающие при кристаллизации взаимную ориентацию зерен ВТСП, 5 — канавка, 6 — ансамбль ориентированных кристаллитов; *c* — трафаретная печать на подложке из серебра (1) требуемой поверхностной структуры (2) с использованием суспензии фазы Y_2BaCuO_5 с последующей пропиткой расплавом. Образующиеся при охлаждении кристаллиты иттрий-бариевого купрата (3) повторяют геометрическую форму элементов исходной поверхностной структуры; *d* — поверхностная структура в виде прямоугольной сетки, которая способствует самопроизвольному образованию кристаллитов РЗЭ-бариевых купратов в $\langle 110 \rangle$ -ориентации.

В настоящее время особый интерес представляет получение высокотекстурированных покрытий на длинномерных подложках или поверхностях сложной геометрии. Эта проблема мало исследована в силу многочисленных технических сложностей. Большинство достаточно хорошо изученных методов осаждения текстурированных тонких пленок основано на эпитаксии.⁵ Высокие абсолютные значения функциональных параметров могут быть достигнуты на объемных керамических материалах, для текстурирования которых используют градиенты температуры, магнитных или электрических полей.^{4,5} Однако в подобных случаях удельные характеристики материалов оказываются значительно пони-

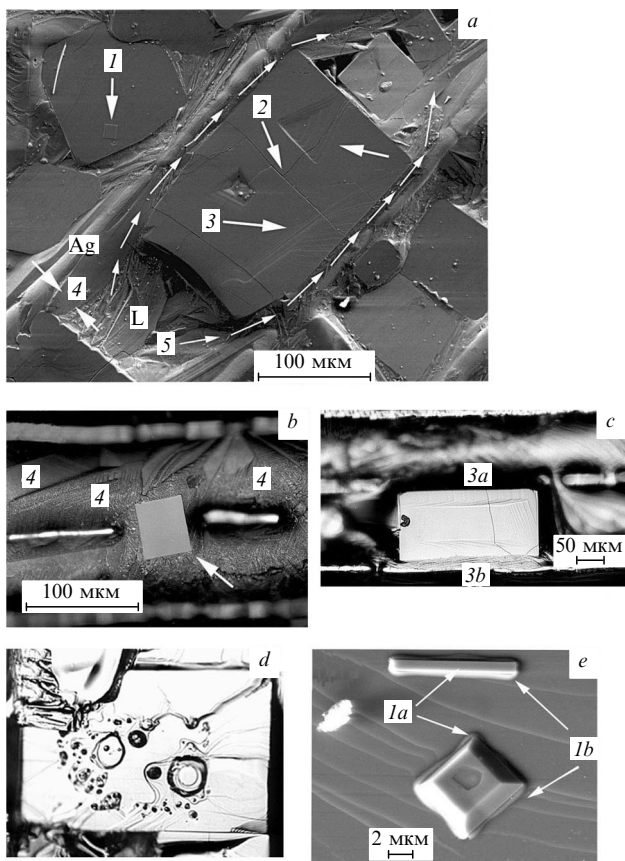


Рис. 17. Микрофотографии графотекстурированных РЗЭ-барьерных купратов.

a — ориентирование кристаллитов стенками рельефа, *b* — подвижный кристаллит, «плавающий» в расплаве на ранней стадии роста, *c* — фиксация положения кристаллита около стенки, *d, e* — ростовая морфология граней.

Обозначения: 1 — купрат бария на грани кристаллита РЗЭ-барьерного купрата, взаимодействующий со ступенями роста (*1a, b*); 2 — трещины; 3, 3*a, b* — террасы роста, перемещающиеся от краев к центру при капиллярном перемещении питающей среды в районе мениска (4) между стенками рельефа и кристаллитом (перемещение жидкой фазы L показано стрелками 5).

женными по сравнению с аналогичными характеристиками пленок из-за несовершенства текстуры и наличия разнообразных макродефектов. Недостаток указанных методов (при использовании эпитаксии, или градиентной кристаллизации) заключается в том, что они не позволяют получать изделия сложной формы: в случае тонких пленок это связано со сложностью подготовки подложки, к качеству которой предъявляют жесткие требования, а в случае объемных образцов — с хрупкостью керамики и сложностью ее механической обработки.

Естественным компромиссом в такой ситуации могут быть толстые пленки. Для достижения у них высоких удельных и абсолютных значений функциональных параметров следует применять гибридный подход — ориентирующее влияние подложки (использующееся в случае тонких пленок) и формирование крупных зерен из расплава (использующееся в случае объемных материалов). К сожалению, эпитаксия в силу своей «молекулярной» природы эффективна только для пленок толщиной до 1 мкм, а стандартные методики получения толстых пленок не могут быть использованы для полного двуслоного текстурирования.¹⁷⁹ В случае толстых пленок ориентирующее влияние подложки должно быть основано на других принципах (рис. 19). Метод кристаллизации из рас-

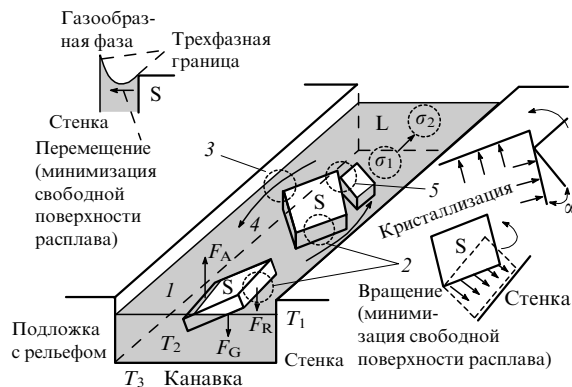


Рис. 18. Модель ориентации растущих кристаллитов (S).

T_1 — температура поверхности подложки, контактирующей с газовой фазой и переизлучающей тепло, T_2 — температура расплава внутри элементов искусственного рельефа (1), T_3 — температура объема подложки, F_A — архимедова сила, F_G — сила тяжести, F_R — сила поверхностного натяжения в пленке расплава (2) около кристаллитов (равнодействующая этих сил стабилизирует небольшие кристаллиты в горизонтальном положении на поверхности расплава), 3 — область мениска, 4 — взаимодействующие кристаллиты (кристаллизационное давление или изменение формы мениска); $\sigma_{1,2}$ — поверхностное натяжение, зависящее от концентрации компонентов расплава L (эффект Марангони).

плава также необходимо модифицировать, чтобы сохранялась сплошность и форма исходного слоя, подвергающегося плавлению и кристаллизации, а также было минимизировано химическое взаимодействие пленки и подложки.

Текстура пленки возникает как следствие двух основных процессов: зародышеобразования на поверхности, при котором как положение, так и ориентация зародышей фиксируются за счет короткодействующих сил молекулярной природы (насыщение «нескомпенсированных связей на поверхности»), и/или движения и взаимной подстройки «строительных блоков» из питающей среды, например за счет внешних

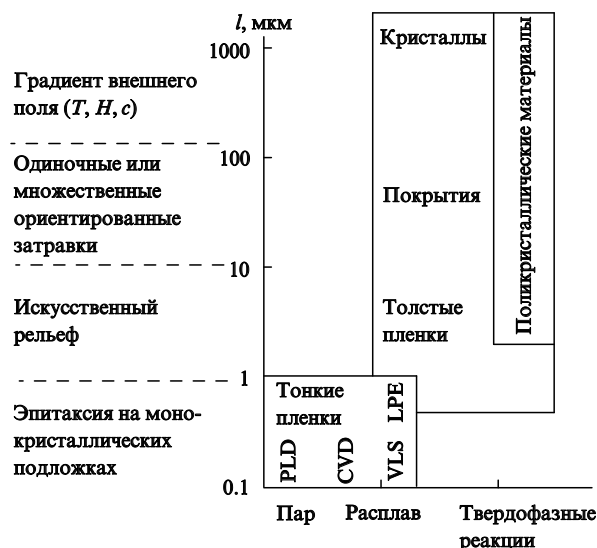


Рис. 19. Основные методы текстурирования поликристаллических ВТСР-материалов в зависимости от толщины сверхпроводящего слоя и метода его осаждения.

Обозначения: PLD — Physical Layer Deposition, CVD — Chemical Vapour Deposition, VLS — Vapour Liquid Solid (механизм), LPE — Liquid Phase Epitaxy.

полей и сил (см. рис. 19). В соответствии с этим существуют два подхода к текстурированию пленок.

Первый подход (фиксация–рост) реализуется как газовой или жидкофазная гетероэпитаксия на монокристаллических или двучастно текстурированных подложках. Его наиболее широко используют для получения тонких пленок современных функциональных материалов и гетероструктур.^{4,5} Однако он имеет существенные недостатки: сложная процедура нанесения пленок, плохая адаптируемость к масштабированию, низкая производительность, высокая стоимость процедуры осаждения и подложек, низкая скорость осаждения, невозможность нанесения пленок на двусторонние изделия сложной формы. Перечисленные недостатки характерны даже для наиболее современных методов, таких как IBAD (Ion Beam Assisted Deposition), RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) и ISD (Inclined Substrate Deposition).¹⁸⁰

Второй подход (миграция–подстройка–рост) практически не имеет ограничений на толщину пленки, поскольку не зависит от природы подложки и не использует (подобно методам текстурирования керамики) внешние факторы, такие как градиенты термических или магнитных полей, одиночные или множественные затравки (см. рис. 19). Как правило, при реализации данного подхода необходимо присутствие конденсированной среды, например расплава или раствора, обеспечивающей большую скорость роста толстых пленок. Для решения проблемы масштабирования могут быть использованы принципы самоорганизации или самосборки поликристаллических слоев многокомпонентных функциональных материалов, позволяющие одновременно осуществлять взаимный скоррелированный рост на всех участках поверхности ленты. Подобные идеи используют в настоящее время в нанотехнологии: самособирающиеся монослои приводят к спонтанному образованию сложных структур из необходимых «строительных блоков», причем это явление включает в себя энергетические взаимодействия на различных уровнях и ограничения ряда степеней свободы системы.¹⁷⁹ В области полупроводниковой техники проводятся разработки по использованию «фильтров ориентации» растущих зерен, контролирующих предпочтительное направление их роста.¹⁸¹

В основе метода, предложенного около 40 лет назад для органических кристаллов и ряда полупроводников и названного искусственной эпитаксией (графоэпитаксией),¹⁸² лежит ориентирующее влияние созданной на поверхности подложки решетки определенной симметрии с периодом, который может на несколько порядков превышать период кристаллической решетки материала. Таким образом, кристаллы могут быть «вынуждены» принять требуемую ориентацию, если создаются соответствующие геометрические ограничения для их роста. Следует отметить, что опубликовано небольшое число статей, в которых рассмотрены вопросы использования специальных подложек, «атомной» графоэпитаксии или применения фотолитографии для создания микрорельефа поверхности, влияния дефектов подложки на морфологию пленок ВТСП на поликристаллическом серебре.^{183–185} Графоэпитаксия эффективна лишь для тонких слоев (~ 1 мкм) и, соответственно, лишь для небольших кристаллитов (размерами $\sim 1–10$ мкм), для контроля ориентации которых вполне эффективны приемы обычной эпитаксии тонких пленок.

Работы^{176–178} посвящены оптимизации методов нанесения и режимов термообработки, ведущих к двучастному текстурированию толстых пленок ВТСП. Установлено, что искусственный рельеф должен удовлетворять нескольким требованиям: состоять только из элементов, которые способны ориентированному росту наиболее эффективных элементов, вызывающих ориентированный рост кристаллитов, и обеспечивать заданные геометрические ограни-

чения роста кристаллитов при соответствии симметрии расположения эффективных элементов рельефа симметрии (габитусу) кристаллитов. Также очень важно обеспечение условий, при которых образование центров роста кристаллитов должно происходить вблизи элементов искусственного рельефа, так как в противном случае эффективность воздействия будет ограничена.

Искусственный рельеф является управляемым параметром системы, обеспечивающим развитие кристаллизации в требуемом направлении. Полученную микроструктуру образцов (см. рис. 17) можно объяснить с учетом влияния, которое оказывает искусственный рельеф поверхности на элементарные процессы, происходящие в системе при кристаллизации, — зародышеобразование, рост граней индивидуальных кристаллитов и процессы взаимодействия в ансамбле растущих кристаллитов.

Элементы искусственного рельефа, обеспечивающего «благоприятные» ограничения роста кристаллитов, фактически представляют собой геометрический шаблон, который оказывает статическое воздействие, нарушающее изотропность кристаллизующейся системы и, в конечном итоге, приводящее к желательной ориентации кристаллитов в ансамбле. Наличие такого шаблона — необходимое, но, к сожалению, недостаточное условие формирования двучастно текстурированных слоев.

Стохастическое возникновение и хаотический рост множества кристаллитов могут выступать в качестве неблагоприятных факторов, мешающих росту и(или) перемещению тех кристаллитов, которые могли бы быть ориентированы за счет влияния искусственного рельефа. Соответственно, число кристаллитов, приходящихся на один элемент искусственного рельефа, зависит как от плотности вероятности зародышеобразования, так и от характеристических размеров элементов искусственного рельефа.

Результаты работ^{176,178} показали, что для ориентации кристаллитов ВТСП-материалов наиболее эффективен простой полосчатый рельеф (см. рис. 16). Такая форма обеспечивает эффективные геометрические ограничения роста кристалла в виде параллельных стенок узких канавок, требуемую симметрию, соответствующую габитусу растущих кристаллов РЗЭ-барьерных купратов, почти независимую от скорости охлаждения плотность ансамбля кристаллитов (так как размер кристаллитов ограничен шириной канавок). К настоящему времени около 75–90% кристаллитов субмиллиметрового размера достаточно легко и воспроизводимо могут быть ориентированы с углом разориентации менее 10° на подложках с искусственным рельефом.

В методе искусственной эпитаксии для ориентации кристаллитов не имеют значения эпитаксиальные соотношения, поскольку он основан на специфических аспектах смачивания, поверхностного натяжения и мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава, капиллярных эффектах, эффектах кристаллизационного давления и топографическом влиянии стенок элементов рельефа, локальных градиентах температур^{176,182} и т.д. (см. рис. 18). Очевидно, что высокая подвижность среды и частиц в расплаве должны обеспечивать «подстройку» растущих эмбриокристаллов, плавающих на поверхности расплава, в соответствии с расположением элементов рельефа, в то время как кинетика этого процесса зависит от адгезии, смачиваемости кристаллитов и подложки, капиллярных сил и сил поверхностного натяжения. В рассмотренном процессе можно использовать различные механические, электрические и термические эффекты, которые возникают вследствие нанесения искусственного рельефа; он удобен при использовании различных материалов и произвольных подложек и может привести к практически полному текстурированию материала поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения элементов рельефа. Вероятно, резуль-

таты работ^{176–178} — одна из первых успешных попыток использовать метод, развивающий принципы графоэпитаксии, для текстурирования толстых поликристаллических слоев сложных, многокомпонентных систем.

VIII. Области практического использования купратов и манганитов

Наиболее перспективная область практического применения рассмотренных выше купратов — создание материалов для высокотокковой техники, в частности для ограничителей предельно допустимых токов (ОПТ). Оптимальный материал для ОПТ должен удовлетворять следующим требованиям:^{172, 186} он должен быть сверхпроводником во время нормального функционирования цепи; иметь высокое сопротивление при превышении предельно допустимого тока; обладать высокой скоростью переключения между указанными состояниями. С возникновением высокого сопротивления при превышении опасных токов выделяется значительное количество джоулева тепла, поэтому дополнительным условием следует считать возможность рассеяния этого тепла без нарушения функциональности основных элементов конструкции. Рассеяние возможно, например, если существует хороший контакт сверхпроводящих элементов и жидкого хладагента, что зависит от специфики охлаждающей системы и формы сверхпроводящего элемента. Высокотемпературные сверхпроводники с тканевой структурой, обладающие развитой системой регулярных пор (см. рис. 15, *b, c*), улучшающих контакт с жидким азотом, могут представлять в этом плане значительный практический интерес.

Авторам работ^{176–178} за счет создания периодического и симметричного искусственного рельефа поверхности с использованием в качестве подложки лент из промышленного поликристаллического нетекстурированного серебра удалось добиться взаимной ориентации в плоскости *ab* до 90% растущих из расплава кристаллитов ВТСП. Такие образцы можно использовать в качестве «затравочных лент», «умных» затравок и для получения изделий сложной формы. В последнем случае (см. рис. 16, *b*) на прототипе реального устройства (ВТСП-ленты с искусственным рельефом) показано, что метод, включающий капиллярное «засасывание» расплава, его распределение по поверхности и двусное графотекстурирование образующихся при охлаждении зерен сверхпроводящих купратов может быть эффективным при массовом производстве толстых пленок ВТСП на достаточно недорогих металлических подложках заданной формы в однородном термическом поле. При этом за один и тот же цикл термообработки можно получить сразу несколько изделий.

Выращивание крупных кристаллов со сверхпроводящими свойствами представляет скорее всего академический интерес и необходимо прежде всего для отработки методики, определения механизма и параметров роста таких кристаллов и т.д. Для измерения фундаментальных физических характеристик вполне достаточно кристаллов небольшого размера. Из-за высокой стоимости и более низкого значения критического тока сверхпроводящие кристаллы не могут соперничать ни с крупнокристаллической керамикой при использовании в сильноточковых устройствах, ни с тонкими пленками при использовании в качестве активных элементов в микроэлектронике.

В то же время кристаллы неодим-бариевых купратов с предельными содержаниями неодима, замещающего ионы бария, перспективны в качестве материалов подложек для получения тонких сверхпроводящих пленок в силу наличия у них приемлемых диэлектрических свойств и малой величины рассогласования параметров решетки с параметрами решеток сверхпроводящих фаз других РЗЭ-бариевых купратов.¹⁸⁷ Процесс получения крупных кристаллов фазы

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ba}_{1.15}\text{Cu}_3\text{O}_x$ методом Чохральского в данном случае имеет смысл, так как требующаяся площадь полированных подложек может достигать нескольких квадратных сантиметров для одного устройства, а при массовом производстве таких подложек может значительно снизиться пока еще высокая стоимость устройств сверхпроводящей микроэлектроники.

Дополнительными преимуществами рассматриваемого типа подложек являются их химическая однородность, достигаемая при использовании модифицированного метода Чохральского, приемлемая химическая стабильность даже во влажной атмосфере, небольшая нестехиометрия по кислороду, а также ромбичность элементарной ячейки. При окислении таких образцов может быть предотвращено нарушение морфологии осажденных ВТСП-пленок при температурах *тетра*–*орто*-перехода, поскольку анизотропия параметров решетки в плоскости *ab* для фазы $\text{R}_2\text{BaCu}_3\text{O}_x$ может действовать как анизотропное поле напряжений, предотвращающее образование двойниковых дефектов в осаждаемой сверхпроводящей пленке.

Твердый раствор $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ можно считать потенциальным материалом для применения в магнеторезистивных приборах и спинтронике.¹⁸⁸ Проводимость этой фазы (см. рис. 14) существенно изменяется в зависимости от значения *x*; эффект магнетосопротивления не проявляет ярко выраженных температурных особенностей. С использованием механоактивированных реагентов синтезированы керамические образцы с рекордным для данной системы значением магнетосопротивления — 65% при 35 К и 5 Тл.²⁰ Соответственно композиты на основе ВТСП-фаз с КМС имеют хорошие перспективы практического применения.¹⁸⁹

Неорганические волокна — удобная форма для создания новых типов материалов, например в виде ион-проводящих или каталитически активных «войлоков», многожильных нитей или ткани (см. рис. 12, *e*). Направление структурных туннелей в барий-марганцевых вискерах $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ совпадает с направлением их роста. С учетом этого можно в полной мере реализовать структурно обусловленную анизотропию одномерной суперионной проводимости. Вискеры, как правило, не содержат дислокаций и в силу малой дефектности характеризуются улучшенными механическими свойствами. Кроме того, исследование поведения игл в расплаве нитрата лития (см. рис. 12, *c*) показало, что литий в результате обменной реакции входит в структуру фазы, вызывая сжатие ее элементарной ячейки перпендикулярно направлению роста игл. В силу этого иглы могут быть более устойчивы по сравнению с керамическими образцами и не будут разрушаться в циклах заряда–разряда в случае их использования в качестве электродного материала.

Таким образом, в фундаментальных физических свойствах купратов, манганитов и купроманганитов отражается сложная химия меди и марганца, которая предопределяет структурные и химические особенности фаз. С учетом этого возможен выбор способа синтеза материалов с желаемыми структурой, микроструктурой и функциональными свойствами.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 04-03-32183а, 04-03-32827а), программ «Ведущие научные школы», и «Университеты России», а также Междисциплинарных проектов МГУ. Авторы благодарны Н.Н.Олейникову, И.А.Преснякову, Е.В.Антипову, А.М.Абакумову, Н.Р.Хасановой, М.А.Новожилову, И.С.Безверхому, В.А.Кнотько, М.В.Макаровой (Химический факультет МГУ), Е.И.Гиваргизову (ИК РАН), В.В.Петрыкину (ТИТ, Япония), Г.Шмитцу, Е.Рэдди (ACCESS e.V., Германия), Ю.Шиохаре (SRL ISTE, Япония) за плодотворное обсуждение результатов.

Литература

1. M.P. Atfield. *Annu. Rep. Sect. A: Inorgan. Chem.*, **98**, 435 (2002)
2. А.Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. Т. 2. (Под ред. М.А.Порай-Кошица). Мир, Москва, 1987
3. *Handbook of Superconducting Materials. Vols 1, 2.* (Eds D.A.Cardwell, D.S.Ginley). IoP Publ., Bristol, Philadelphia, 2002
4. Y.Shiohara, E.A.Goodilin. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths. Vol. 30. Ch. 189.* (Eds K.A.Gschneidner Jr., L.Eyring, M.B.Maple). Elsevier, Amsterdam, 2000. P. 67
5. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Успехи химии*, **69**, 3 (2000)
6. B.J.Batlogg, R.Buhrman, J.R.Clem. *J. Supercond.*, **10**, 583 (1997)
7. J.M.S.Skalle. *Mater. Sci. Eng. R*, **23**, 1 (1998)
8. R.J.Cava, F.J.DiSalvo, L.E.Brus. *Prog. Solid State Chem.*, **30**, 1 (2002)
9. B.Raveau, A.Maignan, C.Martin, M.Hervieu. *Chem. Mater.*, **10**, 2641 (1998)
10. C.N.R.Rao, A.K.Cheetham, R.Mahesh. *Chem. Mater.*, **8**, 2421 (1996)
11. О.Ю.Горбенко, А.А.Босак. *Сенсор*, **2**, 28 (2002)
12. Q.Feng, H.Kanoh, K.Ooi. *J. Mater. Chem.*, **9**, 319 (1999)
13. H.Sato, T.Enoki, J.I.Yamaura, N.Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **59**, 12836 (1999)
14. S.Barbato, J.L.Gautier. *Electrochim. Acta*, **46**, 2767 (2001)
15. A.Dyer, M.Pillinger, J.Newton, R.Harjula, T.Moller, S.Amin. *Chem. Mater.*, **12**, 3798 (2000)
16. Z.Zeng, M.Greenblatt, J.E.Sunstrom, M.Croft, S.Khalid. *J. Solid State Chem.*, **147**, 185 (1999)
17. Z.Zeng, M.Greenblatt, M.Croft. *Phys. Rev. B*, **58**, 595 (1998)
18. I.O.Troyanchuk, L.S.Lobanovsky, N.V.Kasper, M.Hervieu, A.Maignan, C.Michel, H.Szymczak, A.Szewczyk. *Phys. Rev. B*, **58**, 14903 (1998)
19. R.Weht, W.E.Pickett. *Phys. Rev. B*, **65**, 014415 (2001)
20. Е.А.Померанцева, Д.М.Иткис, Е.А.Гудилин, М.В.Макарова, М.В.Лобанов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **388**, 344 (2003)
21. Е.В.Антипов, Л.Н.Лыкова, Л.М.Ковба. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 458 (1989)
22. N.R.Khasanova, A.L.Kharlanov, E.V.Antipov, L.M.Kovba, A.A.Gippius, V.V.Moshchalkov. *Physica C*, **190**, 522 (1992)
23. A.V.Mironov, A.M.Abakumov, E.V.Antipov. *Rigaku J.*, **19–20**, 23 (2003)
24. S.N.Putilin, E.V.Antipov, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, K.A.Lokshin, D.A.Pavlov, A.M.Balagurov, D.V.Sheptyakov, M.Marezio. *Physica C*, **338**, 52 (2000)
25. G.Van Tendeloo, O.I.Lebedev, R.V.Shpanchenko, E.V.Antipov. *J. Electron Microsc.*, **1**, 23 (1997)
26. E.V.Antipov, S.N.Putilin, R.V.Shpanchenko, V.A.Alyoshin, M.G.Rozova, A.M.Abakumov, D.A.Mikhailova, A.M.Balagurov, O.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Physica C*, **282–287**, 61 (1997)
27. A.M.Abakumov, V.L.Aksenov, V.A.Alyoshin, E.V.Antipov, A.M.Balagurov, D.A.Mikhailova, S.N.Putilin, M.G.Rozova. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 385 (1998)
28. A.M.Abakumov, M.G.Rozova, R.V.Shpanchenko, M.L.Kovba, S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, E.M.Kopnin, J.Karpinski. *Physica C*, **301**, 155 (1998)
29. П.Н.Олейников, Р.В.Шпанченко, М.Г.Розова, А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Й.Хадерманн, Г.Ван Тенделлоо. *Журн. неорг. химии*, **46**, 197 (2001)
30. А.М.Алексева, А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.В.Антипов, J.Hadermann. *J. Solid State Chem.*, **177**, 731 (2004)
31. И.Ф.Волошин, Д.А.Емельянов, С.О.Климонский, В.Д.Кузнецов, А.В.Ляшенко, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **392**, 779 (2003)
32. S.N.Putulin, I.Bryntse, E.V.Antipov. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 1299 (1991)
33. S.N.Putilin, E.V.Antipov, O.Chmaissem, M.Marezio. *Nature (London)*, **362**, 226 (1993)
34. S.N.Putilin, E.V.Antipov, M.Marezio. *Physica C*, **212**, 266 (1993)
35. E.V.Antipov, S.M.Loureiro, C.Chailout, J.J.Capponi, P.Bordet, J.L.Tholence, S.N.Putilin, M.Marezio. *Physica C*, **215**, 1 (1993)
36. M.Nunez-Regueiro, J.L.Tholence, E.V.Antipov, J.J.Capponi, M.Marezio. *Science*, **262**, 97 (1993)
37. J.J.Capponi, J.L.Tholence, C.Chailout, M.Marezio, P.Bordet, J.Chenavas, S.M.Loureiro, E.V.Antipov, E.M.Kopnin, M.F.Gorius, M.Nunez-Regueiro, B.Souletie, P.Radaelli, F.Gerhards. *Physica C*, **235–240**, 146 (1994)
38. V.A.Alyoshin, D.A.Mikhailova, E.V.Antipov. *Physica C*, **271**, 197 (1996)
39. A.M.Balagurov, D.V.Sheptyakov, V.L.Aksenov, E.V.Antipov, S.N.Putilin, P.G.Radaelli, M.Marezio. *Phys. Rev. B*, **59**, 7209 (1999)
40. O.Chmaissem, Q.Huang, E.V.Antipov, S.N.Putilin, M.Marezio, S.M.Loureiro, J.J.Capponi, J.L.Tholence, A.Santorio. *Physica C*, **217**, 265 (1993)
41. G.Van Tendeloo, C.Chailout, J.J.Capponi, M.Marezio, E.V.Antipov. *Physica C*, **223**, 219 (1994)
42. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, B.N.Savenko, V.P.Glazkov, I.N.Goncharenko, V.A.Somenkov, E.V.Antipov, S.N.Putilin, J.J.Capponi. *High Pressure Res.*, **14**, 127 (1995)
43. G.Fuchs, K.A.Nenkov, A.Attenberger, K.Luders, M.Baenitz, C.Ecker, K.Kajikawa, E.V.Antipov, H.R.Khan. *Physica C*, **355**, 299 (2001)
44. P.Schilbe, K.Lüders, M.Baenitz, D.A.Pavlov, I.Bryntse, A.Abakumov, E.V.Antipov. *Physica C*, **391**, 298 (2003)
45. P.Schilbe, K.Lüders, M.Baenitz, D.A.Pavlov, A.Abakumov, E.V.Antipov. *Physica C*, **388–389**, 247 (2003)
46. J.Karpinski, S.M.Kazakov, M.Augst, A.Mironov, M.Mali, J.Roos. *Phys. Rev. B*, **64**, 094518 (2001)
47. P.Bordet, F.Duc, S.Le Floch, J.J.Capponi, E.Alexandre, M.Rosa-Nunes, S.Putilin, E.V.Antipov. *Physica C*, **271**, 189 (1996)
48. D.V.Fomichev, O.G.D'yachenko, A.V.Mironov, E.V.Antipov. *Physica C*, **225**, 25 (1994)
49. С.Ф.Пашин, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Ю.Я.Сколис. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **2**, 102 (1989)
50. D.A.Mikhailova, V.A.Alyoshin, E.V.Antipov, J.Karpinski. *J. Solid State Chem.*, **146**, 151 (1999)
51. V.A.Alyoshin, D.A.Mikhailova, E.V.Antipov, A.S.Monayenkova, A.A.Popova, L.A.Tiphlova, J.Karpinski. *J. Alloys Compd.*, **284**, 108 (1999)
52. V.A.Alyoshin, D.A.Mikhailova, E.B.Rudnyi, E.V.Antipov. *Physica C*, **383**, 59 (2002)
53. С.Н.Мудрецова, А.Ф.Майорова, А.А.Босак, О.Ю.Горбенко, А.Р.Кауль, Н.А.Бабушкина, Л.М.Белова. *Журн. физ. химии*, **74**, 1765 (2000)
54. П.Е.Казин, Д.Д.Зайцев, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **385**, 355 (2002)
55. П.Е.Казин, А.С.Карпов, Ю.Д.Третьяков, М.Янсен. *Solid State Sci.*, **3**, 285 (2001)
56. П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков, V.V.Lennikov, M.Jansen. *J. Mater. Chem.*, **11**, 168 (2001)
57. П.Е.Казин, А.А.Ковалевский, В.В.Полтавец, Ю.Д.Третьяков, М.Янзен. *Неорг. материалы*, **37**, 1383 (2001)
58. M.V.Lobanov, A.M.Balagurov, V.Ju.Pomjakushin, P.Fisher, M.Gutmann, A.M.Abakumov, O.G.D'yachenko, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Phys. Rev. B*, **61**, 8941 (2000)
59. O.A.Shlyakhtin, Y.-J.Oh, Yu.D.Tretyakov. *Solid State Commun.*, **117**, 261 (2001)
60. O.A.Shlyakhtin, Y.-J.Oh, Yu.D.Tretyakov. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2047 (2000)
61. A.M.Abakumov, A.V.Mironov, V.A.Govorov, M.V.Lobanov, M.G.Rozova, E.V.Antipov, O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo. *Solid State Sci.*, **5**, 1117 (2003)
62. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, I.V.Pogosova, S.N.Polyakov, E.V.Kolosova, S.A.Pozigun, V.I.Scritny. *Mater. Sci. Eng. B*, **17**, 157 (1993)
63. W.Decker, Yu.Erokhin, O.Gorbenko, I.Graboy, A.Kaul, A.Nurnberg, M.Pulver, R.Stolle, G.Wahl. *J. Alloys Compd.*, **195**, 291 (1993)
64. O.Yu.Gorbenko, W.Decker, G.Wahl. *J. Phys. IV*, **3**, 25 (1993)
65. W.Decker, A.Nurnberg, M.Pulver, R.Stolle, G.Wahl, Yu.Erokhin, O.Gorbenko, I.Graboy, A.Kaul. *Physica C*, **209**, 195 (1993)
66. O.Yu.Gorbenko, V.N.Fuflyigin, Yu.Yu.Erokhin, I.E.Graboy, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov, L.Klippe, G.Wahl. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1585 (1994)

67. С.В.Самойленков, О.Ю.Горбенко, А.Р.Кауль, Ю.Д.Третьяков. *Сверхпроводимость*, **8**, 113 (1995)
68. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul. *Physica C*, **267**, 74 (1996)
69. S.V.Samoylenkov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, Y.A.Rebane, V.L.Svetchnikov, H.W.Zandbergen. *J. Alloys Compd.*, **251**, 342 (1997)
70. S.O.Klimonsky, S.V.Samoilekov, O.Yu.Gorbenko, D.A.Emelianov, A.V.Lyashenko, S.R.Lee, A.R.Kaul, Yu.D.Tretyakov, D.G.Andrianov, A.V.Kalinov, I.F.Voloshin. *Physica C*, **383**, 37 (2002)
71. Г.А.Цирлина, С.Н.Путилин, О.А.Петрий, Е.В.Антипов, Я.Г.Пономарев, Х.Т.Рахимов. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **4**, 1580 (1991)
72. O.I.Lebedev, G.Van Tendeloo, A.M.Abakumov, S.Amelinckx, B.Leibold, H.-U.Habermeier. *Philos. Mag. A*, **79**, 1461 (1999)
73. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, N.A.Babushkina, L.M.Belova. *J. Mater. Chem.*, **7**, 747 (1997)
74. О.Ю.Горбенко, Р.В.Демин, Л.И.Королева, А.Р.Кауль, Р.Шимчак. *Физика тв. тела*, **40**, 290 (1998)
75. N.A.Babushkina, L.M.Belova, D.I.Khomskii, K.I.Kugel, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul. *Phys. Rev. B*, **59**, 6994 (1999)
76. O.Yu.Gorbenko, A.A.Bosak, V.A.Amelichev, A.Yu.Ganin, I.E.Graboy, A.R.Kaul, G.Wahl, H.W.Zandbergen. *J. Phys. IV*, **9**, 659 (1999)
77. O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.A.Bosak, I.E.Graboy, H.W.Zandbergen, V.L.Svetchnikov, N.A.Babushkina, L.M.Belova, K.I.Kugel. *Solid State Commun.*, **114**, 407 (2000)
78. A.A.Bosak, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, I.E.Graboy, C.Dubourdieu, J.P.Senateur, H.W.Zandbergen. *J. Magn. Magn. Mater.*, **211**, 61 (2000)
79. M.Bibes, O.Gorbenko, B.Martinez, A.Kaul, J.Fontcuberta. *J. Magn. Magn. Mater.*, **211**, 47 (2000)
80. O.Yu.Gorbenko, I.E.Graboy, A.R.Kaul, H.W.Zandbergen. *J. Magn. Magn. Mater.*, **211**, 97 (2000)
81. V.A.Amelichev, B.Güttler, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.A.Bosak, A.Yu.Ganin. *Phys. Rev. B*, **63**, 104430 (2001)
82. B.Guettler, V.A.Amelichev, O.Yu.Gorbenko. *Phase Transitions*, **76**, 63 (2003)
83. N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, A.A.Bosak, V.I.Ozhogin, K.I.Kugel. *Nature (London)*, **391**, 159 (1998)
84. L.M.Belova, N.A.Babushkina, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, K.I.Kugel, D.I.Khomskii. *Physica B*, **284–288**, 1434 (2000)
85. Н.Н.Лошкарева, Ю.П.Сухоруков, Е.А.Ганьшина, Е.В.Мостовщикова, Р.Ю.Кумаритова, А.С.Москвин, Ю.Д.Панов, О.Ю.Горбенко, А.Р.Кауль. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **119**, 533 (2001)
86. A.M.Balagurov, V.Yu.Pomjakushin, D.V.Sheptyakov, V.L.Aksenov, N.A.Babushkina, L.M.Belova, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul. *Eur. Phys. J. B*, **19**, 215 (2001)
87. M.Baran, S.L.Gnatchenko, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, R.Szymczak, H.Szymczak. *Phys. Rev. B*, **60**, 9244 (1999)
88. Ю.П.Сухоруков, Н.Н.Лошкарева, Е.А.Ганьшина, А.Р.Кауль, О.Ю.Горбенко, К.А.Фатиева. *Письма в ЖТФ*, **25**, 6 (1999)
89. Е.А.Ганьшина, О.Ю.Горбенко, А.Г.Смечова, А.Р.Кауль, N.A.Babushkina, L.M.Belova. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 2857 (2000)
90. T.Mertelj, A.A.Bosak, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, D.Mihailovic. *Int. J. Mod. Phys. B*, **14**, 3584 (2000)
91. A.A.Bosak, A.A.Kamenev, I.E.Graboy, S.V.Antonov, O.Yu.Gorbenko, A.R.Kaul, C.Dubourdieu, J.P.Senateur, V.L.Svechnikov, H.W.Zandbergen, B.Holländer. *Thin Solid Films*, **400**, 149 (2001)
92. A.A.Gippius, E.V.Antipov, O.Klein, K.Lüders. *Physica B*, **284–288**, 935 (2000)
93. A.A.Gippius, E.N.Morozova, E.V.Antipov, A.M.Abakumov, M.G.Rozova, K.Lüders, W.Hoffmann, G.Buntkowsky, O.Klein. *Phys. Rev. B*, **61**, 14370 (2000)
94. A.A.Gippius, E.V.Antipov, W.Hoffmann, K.Lüders, G.Buntkowsky. *Phys. Rev. B*, **59**, 654 (1999)
95. W.Hoffmann, H.Breitzke, M.Baenitz, M.Heinze, K.Lüders, G.Buntkowsky, H.H.Limbach, E.V.Antipov, A.A.Gippius, O.Loebich, H.R.Khan, M.Paranthaman, J.R.Thompson. *Physica C*, **227**, 225 (1994)
96. Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 731 (2003)
97. Ю.Д.Третьяков. *Химия в России*, **9**, 11 (2000)
98. П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Успехи химии*, **72**, 960 (2003)
99. О.Ю.Горбенко, В.Н.Фуфлыгин, А.Р.Кауль. *Сверхпроводимость: исследования и разработки*, **5–6**, 38 (1995)
100. О.Ю.Горбенко, С.В.Самойленков. *Сверхпроводимость*, **8**, 800 (1995)
101. А.М.Абакумов, М.Г.Розова, Е.И.Ардашникова, Е.В.Антипов. *Успехи химии*, **71**, 442 (2002)
102. Е.В.Антипов, В.А.Алешин. *Журн. неорг. химии*, **47**, 530 (2002)
103. А.М.Абакумов, М.Г.Розова, С.Н.Путилин, Е.В.Антипов. *Наукоемкие технологии*, **1**, 50 (2003)
104. S.M.Loureiro, J.J.Capponi, E.V.Antipov, M.Marezio. In *Studies of High Temperature Superconductors. Vol. 25*. Nova Science Publisher, New York, 1997. P. 229
105. E.V.Antipov, A.M.Abakumov, S.N.Putilin. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, R31 (2002)
106. А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Е.М.Копнин, С.Н.Путилин, Р.В.Шпанченко. *Успехи химии*, **64**, 769 (1995)
107. Е.В.Антипов. Дис. докт. хим. наук. МГУ, Москва, 1997
108. *Высокотемпературная свехпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Вып. 1.* (Под ред. А.А.Киселева). Машиностроение, Ленинград, 1990
109. H.B.Brom, J.Zaanen. In *Handbook of Magnetic Materials*. (Ed. K.H.J. Buschow). Elsevier, Amsterdam, 2003. P. 379
110. A.Läuchli, G.Schmid, M.Troyer. *Phys. Rev. B*, **67**, 100409(R) (2003)
111. T.M.Rice. *Z. Phys. B*, **103**, 165 (1997)
112. O.Tamada, H.Paulus, H.Fuess, N.Yamamoto, S.Muranaka. *J. Solid State Chem.*, **108**, 112 (1994)
113. V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, I.F.Berger, V.I.Voronin, G.V.Bazuev, C.A.Moore, P.D.Battle. *J. Solid State Chem.*, **167**, 453 (2002)
114. M.A.Subramanian, A.P.Ramirez, G.H.Kwei. *Solid State Ionics*, **108**, 185 (1998)
115. M.M.Cruz, M.D.Carvalho, A.Casaca, G.Bonfai, F.M.Costa, M.Godinho. *J. Magn. Magn. Mater.*, **226–230**, 800 (2001)
116. V.V.Petrykin, E.A.Goodilin, J.Hester, E.A.Trofimenko, N.N.Oleynikov, M.Kakihana, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **340**, 16 (2000)
117. V.V.Petrykin, E.A.Goodilin, J.Hester, E.A.Trofimenko, M.Kakihana, N.N.Oleynikov, Y.D.Tretyakov. *Physica C*, **357**, 388 (2001)
118. Е.А.Гудилин, И.А.Пресняков, М.В.Тарасов, С.Н.Мудрецова, А.Ф.Майорова, Дж.Хэстер, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **373**, 160 (2000)
119. К.В.Диденко, Д.В.Перышков, Е.А.Гудилин, И.А.Пресняков, Е.А.Померанцева, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **387**, 343 (2002)
120. Д.В.Перышков, Е.А.Гудилин, М.В.Макарова, Е.А.Померанцева, С.Н.Мудрецова, А.Ф.Майорова, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **387**, 491 (2002)
121. Д.В.Перышков, Е.А.Гудилин, М.В.Макарова, Е.А.Трофименко, С.Н.Мудрецова, А.Ф.Майорова, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **383**, 651 (2002)
122. Е.А.Померанцева, Д.М.Иткис, И.А.Пресняков, Е.А.Гудилин, Дж.Хэстер, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **387**, 207 (2002)
123. M.F.Limonov, E.A.Goodilin, X.Yao, S.Tajima, Y.Shiohara, Yu.E.Kitaev. *Phys. Rev. B*, **58**, 12368 (1998)
124. Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin. *Cur. Appl. Phys.*, **3**, 377 (2003)
125. Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin. *Physica B*, **321**, 249 (2002)
126. Z.Hommonay. In *Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides*. (Eds A.Vertes, Z.Hommonay). Akademiai Kiado, Budapest, 1997. P. 159
127. А.В.Кравченко, Е.А.Гудилин, И.С.Безверхий, Д.М.Предтеченская, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 983 (2000)
128. Ph.Boullay, M.Hervieu, B.Raveau. *J. Solid State Chem.*, **132**, 239 (1997)

129. H.H.Hamdeh, J.C.Ho, S.A.Oliver, J.G.Lin, S.Y.Lin, P.C.Kuo, C.Y.Huang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **232**, 175 (2001)
130. F.Studer, N.Nguyen, O.Toulemonde, A.Ducouret. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 671 (2000)
131. I.D.Fawcett, M.V.Gabriel, M.Greenblatt, M.Croft, I.Nowik. *Solid State Sci.*, **2**, 821 (2000)
132. A.Nath, V.Chechersky, R.L.Greene. *J. Solid State Chem.*, **155**, 116 (2000)
133. V.Chechersky, A.Nath, I.Isaac, J.P.Franck, K.Ghosh, R.L.Greene. *Phys. Rev. B*, **63**, 52411 (2001)
134. H.S.Horowitz, J.M.Longo. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1359 (1978)
135. Е.А.Гудилин, Е.А.Померанцева, О.Ю.Горбенко, В.В.Петрыкин, В.В.Полтавец, А.В.Кнотько, А.М.Абакумов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков, М.Какихана. *Докл. АН*, **372**, 100 (2000)
136. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Журн. неорг. химии*, **46**, 203 (2001)
137. E.Goodilin, A.Oka, J.G.Wen, Y.Shiohara, M.Kambara, T.Umeda. *Physica C*, **299**, 279 (1998)
138. E.Goodilin, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Physica C*, **289**, 37 (1997)
139. M.Kambara, M.Tagami, X.Yao, E.Goodilin, Y.Shiohara, T.Umeda. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2116 (1998)
140. E.Goodilin, M.Kambara, T.Umeda, Y.Shiohara. *Physica C*, **289**, 251 (1997)
141. E.A.Goodilin, N.N.Oleynikov, G.Yu.Popov, V.A.Shpanchenko, E.V.Antipov, G.V.Balakirev, Yu.D.Tretyakov. *Physica C*, **272**, 65 (1996)
142. Y.Yamada, M.Nakamura, Y.Shiohara, S.Tanaka. *J. Cryst. Growth*, **148**, 241 (1995)
143. M.Kambara, X.Yao, M.Nakamura, Y.Shiohara, T.Umeda. *J. Mater. Res.*, **12**, 2866 (1997)
144. X.Yao, Y.Shiohara. *Supercond. Sci. Technol.*, **10**, 249 (1997)
145. M.Egami, Y.Shiohara. In *Advances in Superconductivity. Vol. 9*. (Eds S.Nakajima, M.Murakami). Springer, Tokyo, 1997. P. 809
146. X.Yao, E.A.Goodilin, T.Izumi, Y.Shiohara. *J. Mater. Res.*, **16**, 529 (2001)
147. X.Yao, E.Goodilin, Y.Yamada, H.Sato, Y.Shiohara. *Applied Superconductivity*, **6**, 175 (1998)
148. Z.Zou, J.Ye, K.Oka, Y.Nishihara. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1074 (1998)
149. H.Zhang, G.Wang, H.Wu. *J. Cryst. Growth*, **154**, 293 (1995)
150. E.A.Goodilin, A.P.Soloshenko, V.V.Lennikov, A.V.Knot'ko, N.N.Oleynikov, Y.D.Tretyakov. In *Proceedings of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials, MSM'99*. (Eds M.Akhavan, J.Jensen, K.Kitazawa). World Scientific, Singapore, 2000. P. 167
151. Е.А.Гудилин, А.П.Солошенко, В.В.Ленников, А.В.Кнотько, Д.А.Ветошкин, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **45**, 917 (2000)
152. S.Lee, K.-J.Kwon, W.-S.Kim, S.-I.Lee. *Physica C*, **251**, 149 (1995)
153. C.Kloc, S.W.Cheong, P.Matl. *J. Cryst. Growth*, **191**, 294 (1998)
154. R.Suryanarayanan, G.Dhalenne, A.Revcovschi, W.Prellier, J.-P.Renard, C.Dupas, W.Caliebe, T.Chatterji. *Solid State Commun.*, **113**, 267 (2000)
155. V.A.Cherepanov, L.Yu.Barkhatova, V.I.Voronin. *J. Solid State Chem.*, **134**, 38 (1997)
156. W.H.McCarroll, K.V.Ramanujachary, I.D.Fawcett, M.Greenblatt. *J. Solid State Chem.*, **145**, 88 (1999)
157. D.Zhu, H.Zhu, Y.Zhang. *J. Cryst. Growth*, **249**, 172 (2002)
158. X.Wang, Y.Li. *Chem. Eur. J.*, **9**, 300 (2003)
159. C.Xu, X.Zhao, G.Wang. *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, 406 (2003)
160. Е.А.Гудилин, Н.Н.Олейников, С.Р.Ли, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 1043 (1994)
161. C.Zener. *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951)
162. R.V.Krishnan, A.Banerjee. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 3835 (2000)
163. A.J.Millis. *Nature (London)*, **392**, 147 (1998)
164. Э.Л.Нагаев. *Успехи физ. наук*, **168**, 918 (1998)
165. М.В.Красильникова. *Журн. техн. физики*, **72**, 30 (2002)
166. E.A.Goodilin, D.V.Pyorishkov, A.V.Knot'ko, V.V.Lennikov, N.N.Oleynikov, Y.D.Tretyakov. *Physica C*, **349**, 278 (2001)
167. Е.А.Гудилин, Г.Ю.Попов, Н.Н.Олейников, Г.П.Муравьева, П.Е.Казин, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **344**, 773 (1995)
168. E.S.Reddy, G.J.Schmitz. *Supercond. Sci. Technol.*, **15**, L21 (2002)
169. E.S.Reddy, J.G.Noudem, E.A.Goodilin, M.Tarka, G.J.Schmitz. *Supercond. Sci. Technol.*, **16**, 402 (2003)
170. J.G.Noudem, E.S.Reddy, E.A.Goodilin, M.Tarka, M.Noë, G.J.Schmitz. *Physica C*, **372–376**, 1631 (2002)
171. E.S.Reddy, E.A.Goodilin, M.Tarka, M.Zeisberger, G.J.Schmitz. *Physica C*, **372–376**, 1200 (2002)
172. J.G.Noudem, E.S.Reddy, M.Tarka, M.Noë, E.A.Goodilin, G.J.Schmitz. *Physica C*, **366**, 93 (2002)
173. G.J.Schmitz, E.S.Reddy, E.A.Goodilin. *Physica C*, **378–381**, 607 (2002)
174. J.G.Noudem, E.S.Reddy, E.A.Goodilin, M.Tarka, M.Noë, G.J.Schmitz. *Physica C*, **372–376**, 1187 (2002)
175. G.J.Schmitz, O.Kugeler. *Physica C*, **275**, 205 (1997)
176. E.A.Goodilin, E.S.Reddy, J.G.Noudem, M.Tarka, G.J.Schmitz. *J. Cryst. Growth*, **241**, 512 (2002)
177. E.A.Goodilin, E.S.Reddy, J.G.Noudem, M.Tarka, G.J.Schmitz. *Physica C*, **372–376**, 842 (2002)
178. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин, Е.С.Рэдди, Г.Дж.Шмитц. *Кристаллография*, **49**, 283 (2004)
179. F.Schreiber. *Prog. Surface Sci.*, **65**, 151 (2000)
180. S.Tanaka. *Physica C*, **392–396**, 1 (2003)
181. H.Tanabe, C.M.Chen, H.A.Atwater. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 4325 (2000)
182. E.I.Givargizov. In *Handbook of Crystal Growth. Pt. 3b*. (Ed. D.T.J.Hurle). Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 941
183. H.U.Habermeier. *J. Supercond.*, **13**, 871 (2000)
184. S.Miyazawa, M.Mukaida. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2160 (1994)
185. W.D.Dozier, C.E.Platt. *App. Phys. Lett.*, **62**, 2048 (1993)
186. M.Chen, L.Donzel, M.Lakner, W.Paul. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1815 (2004)
187. F.M.Saba, M.Tagami, E.A.Goodilin, Y.Shiohara, Y.Enomoto. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **10**, 1662 (2000)
188. S.A.Wolf, D.D.Awschalom, R.A.Buhrman, J.M.Daughton, S. von Molna, M.L.Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D.M.Treger. *Science*, **294**, 1488 (2001)
189. О.Ю.Горбенко, И.Е.Грабо, А.А.Босак, В.А.Амеличев, А.Ю.Ганин, А.Р.Кавл, Г.Вahl, H.W.Zandbergen. *J. Phys. IV*, **9**, 659 (1999)

STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL FEATURES OF FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON CUPRATES AND MANGANITES

Yu.D.Tretyakov, E.A.Goodilin, D.V.Peryshkov, D.M.Itkis

Department of Chemistry and Department of Materials Sciences

M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–0998

The review considers characteristics features of the crystal structure, phase relations, microstructure and physical properties of most important classes cuprate and manganate materials including high-temperature superconductors, manganite semiconductors with an enormous magnetic resistance effect and superionic conductors.

Bibliography — 189 references.

Received 9th March 2004