



1

# Кристаллизация сверхпроводящих РЗЭ-бариевых купратов

**Е.А.Гудилин**

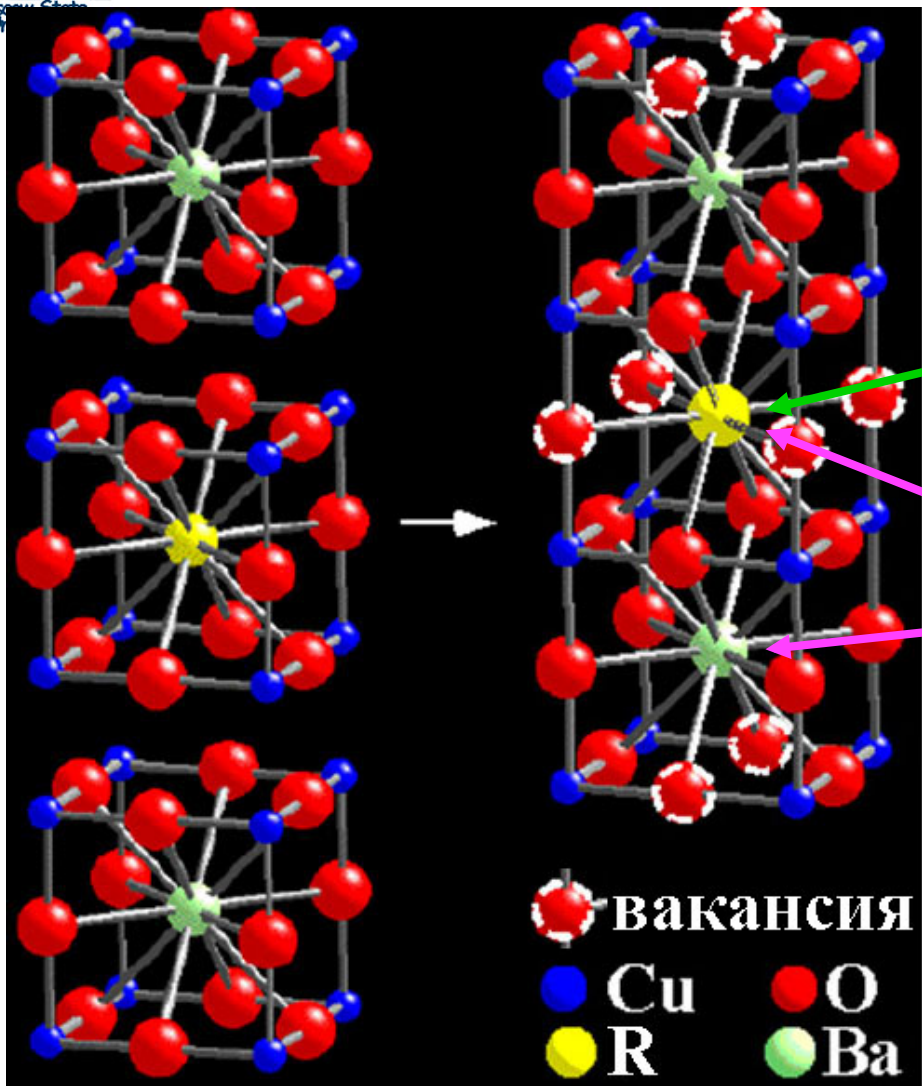
Химический факультет  
Факультет Наук о Материалах  
**МГУ им. М.В.Ломоносова**

**2011**

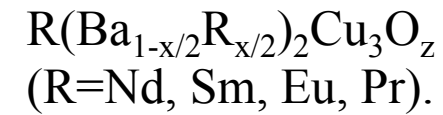
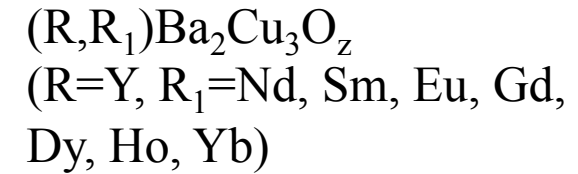


2

# Кристаллическая структура

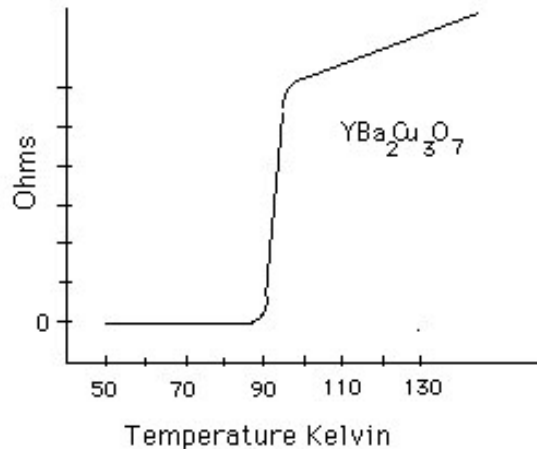


РЗЭ-бариевые купраты:

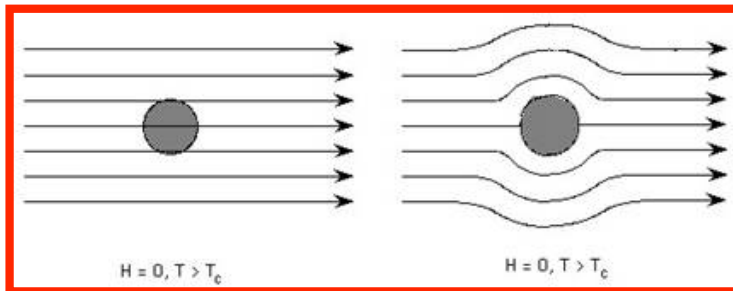


**Кислород-дефицитные перовскитоподобные фазы с широкими областями катионной и анионной гомогенности и структурно-чувствительными свойствами**

# Основные свойства СП

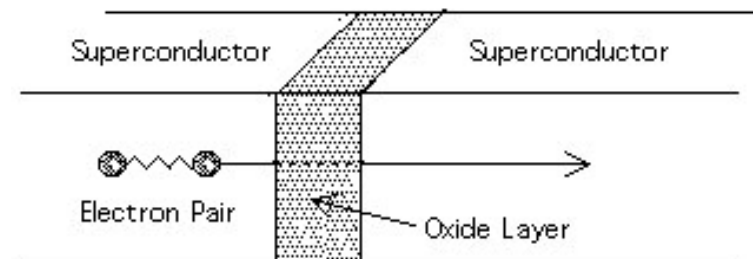


Идеальный проводник ниже T<sub>c</sub>



Идеальные диамагнетики  
(эффект Мейснера-Оксенфельда)

Эффект Джозефсона (туннелирование через диэлектрическую прослойку): сильная зависимость тока через джозефсоновский контакт от внешнего магнитного поля

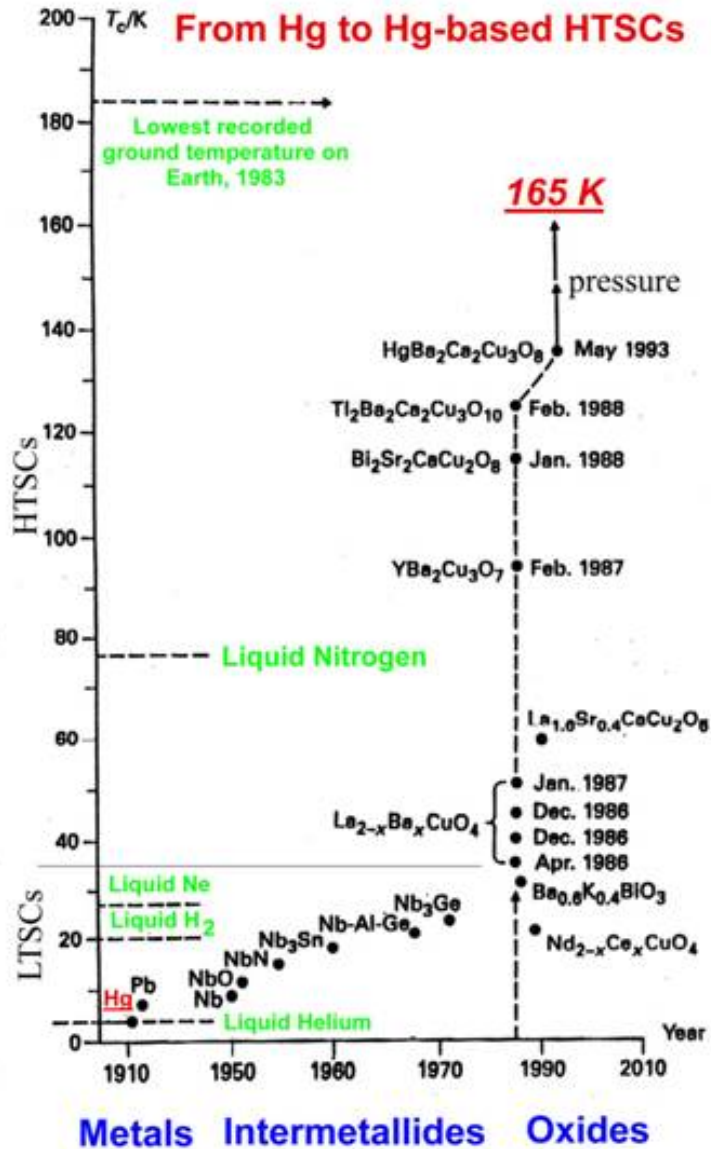


Магнитная левитация (ISTEC)





# Открытие ВТСП



E.V. Антипов, С.Н. Путилин и др.:

Hg-ВТСП

$T_c \sim 4 + 130 \text{ K}$



J.G. Bednorz, K.A. Muller  
Nobel Prize 1987

“химическая”

ЭВОЛЮЦИЯ



Kamerling Onnes:

Жидкий He, “плохой металл” Hg

$T_c \sim 4 \text{ K}$



5

# ВТСП

## ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники

Критерий чистоты полупроводникового кремния – число «девяток»

Чистота оптических материалов – километры оптоволокна без рассеивающих центров

ВТСП – **кристаллы**  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

0.1 ат.% ZnO – падение  $T_c$  на 10К

1 ат.% CaO - падение  $T_c$  на 10К

10 ат.%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - падение  $T_c$  на 50К

1% включений – плохое качество

**Иерархия структуры:  
влияние нано-, мезо-  
и микроуровня организации**

ВТСП – **керамика**  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

0.01 ат.% ZnO – повышение  $J_c$  (intra) на 50%

0.1 ат.% CaO - повышение  $J_c$  (inter) на 30%

1 ат.%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  - повышение  $J_c$  (intra) на 100%

40% включений – оптимум

ВТСП – **пленки**  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

100 нм диэлектрическая прослойка – падение  $J_c$  в 10-100 раз

$10^0$  разориентации в плоскости – падение  $J_c$  в 100-10000 раз

Падение содержания кислорода на 3-4 масс.% - отсутствие сверхпроводимости

Проблема деградации ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )

Высочайшая агрессивность купратных расплавов



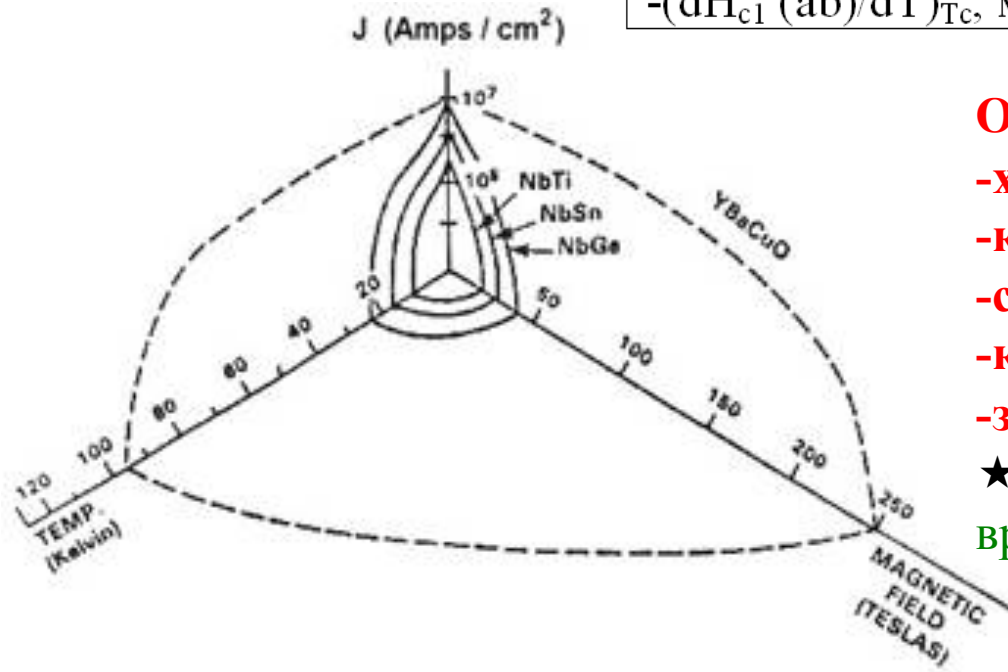
6

# Физическая фазовая диаграмма

Параметры Гинзбурга-Ландау для ВТСП  $YBa_2Cu_3O_7$   
в сравнении со слоистым НТСП  $NbSe_2$

Параметр	$YBa_2Cu_3O_7$	$NbSe_2$
$\xi$ (ab), нм	1.2 (2)	7.7
$\xi$ (c), нм	0.20 (4)	2.3
$\lambda$ (ab), нм	89 (20)	69
$\lambda$ (c), нм	550 (200)	230
$H_{c1}$ (ab), мТ	90 (20)	
$H_{c1}$ (c), мТ	21 (6)	
$-(dH_{c2} \text{ (ab)}/dT)_{T_c}$ , Т/К	14 (5)	
$-(dH_{c1} \text{ (ab)}/dT)_{T_c}$ , мТ/К	0.20 (6)	5

РЗЭ-бариевые купраты имеют высокие СП характеристики, обеспечивающие реальные перспективы их практического применения.

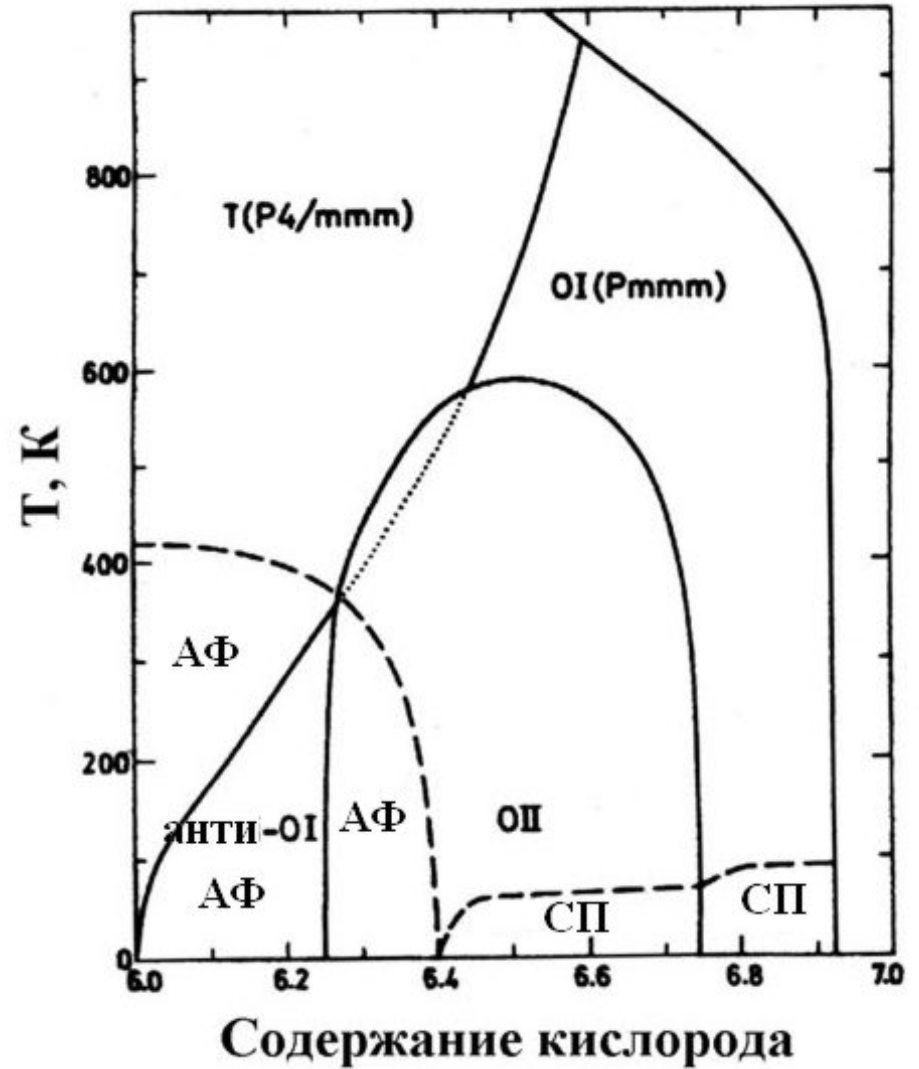
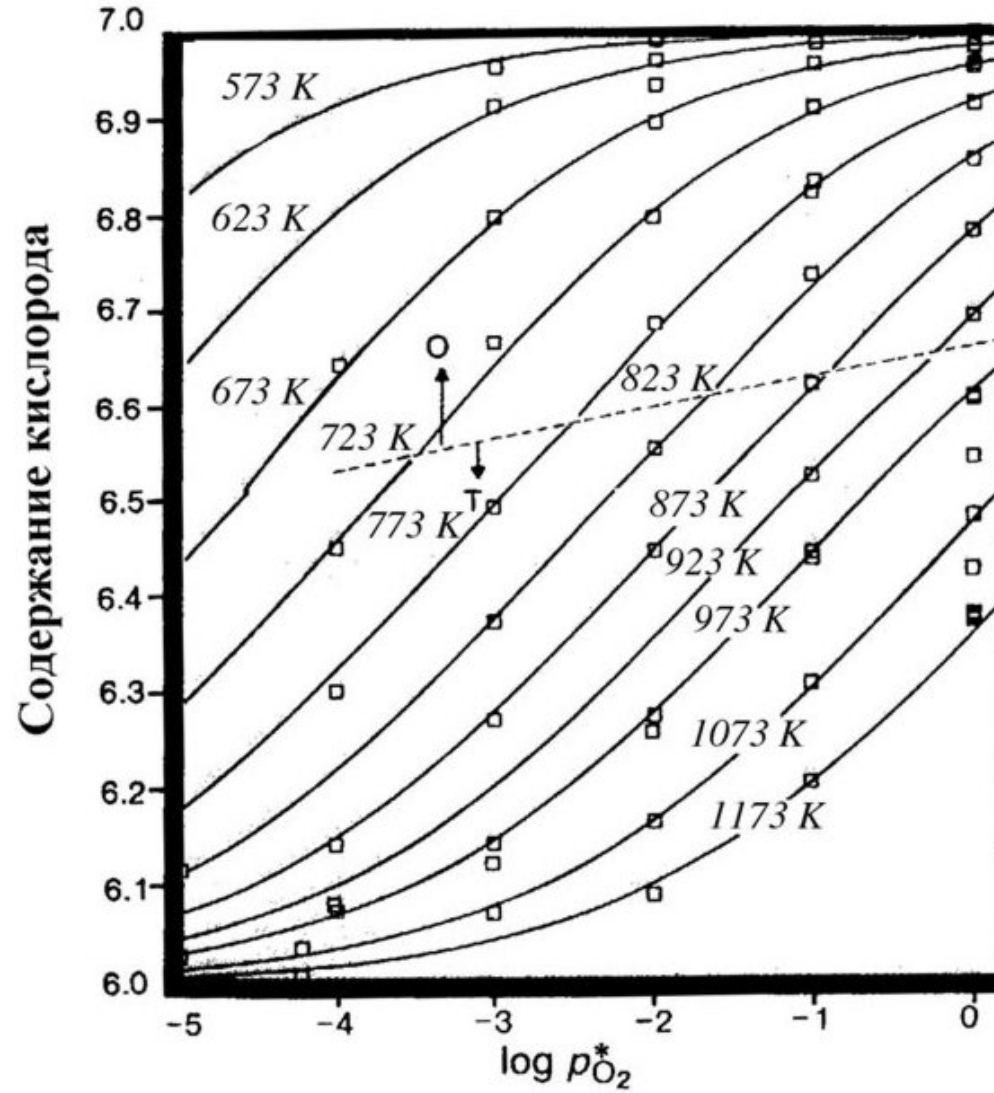


**Оксидные функциональные материалы:**

- хрупкость
- кристаллографическая анизотропия
- сложность состава
- композиты
- заданные геометрические размеры
- ★ управление ориентацией кристаллитов во время роста

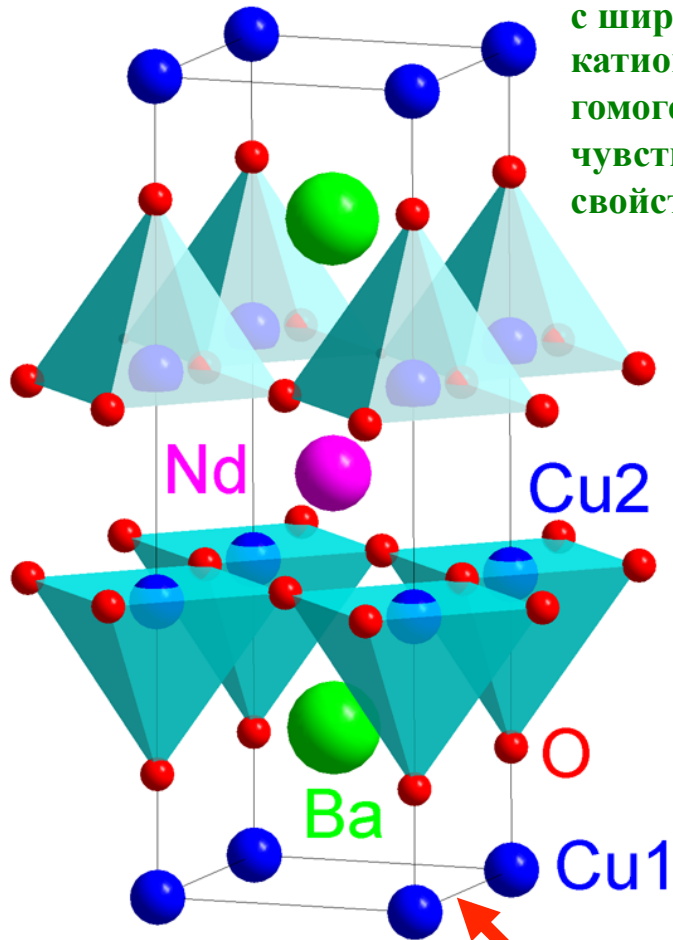


# Содержание кислорода



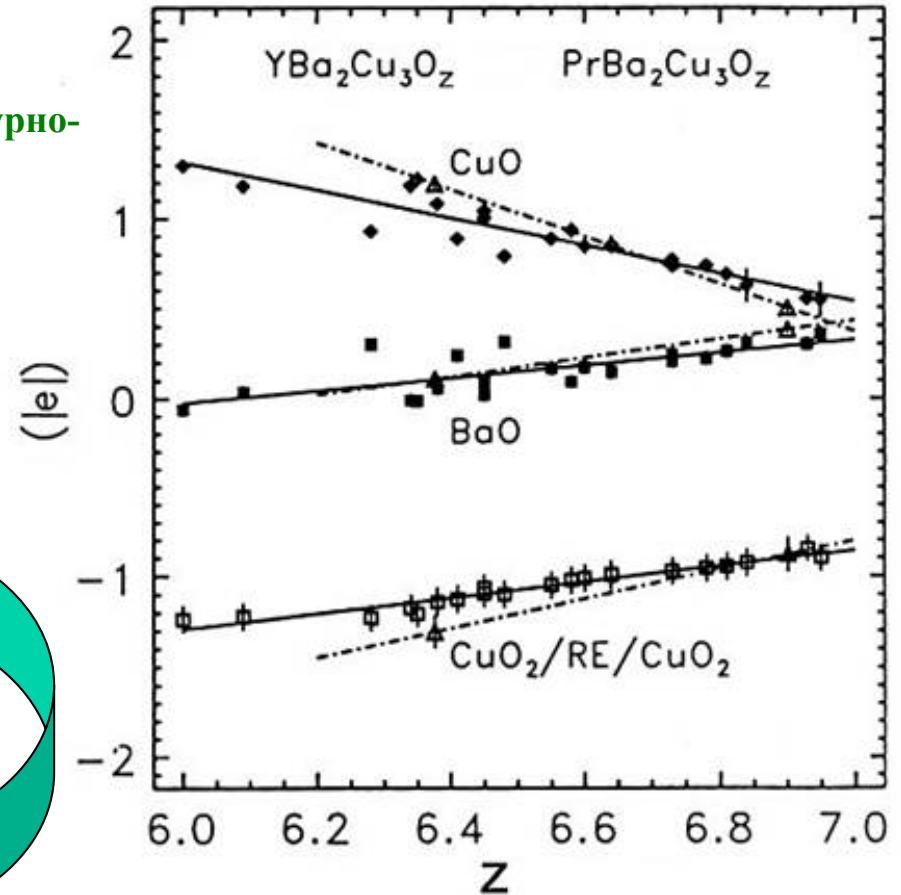
# Окисление

Кислород-дефицитные перовскитоподобные фазы с широкими областями катионной и анионной гомогенности и структурно-чувствительными свойствами



$\text{Cu}^{3+}$

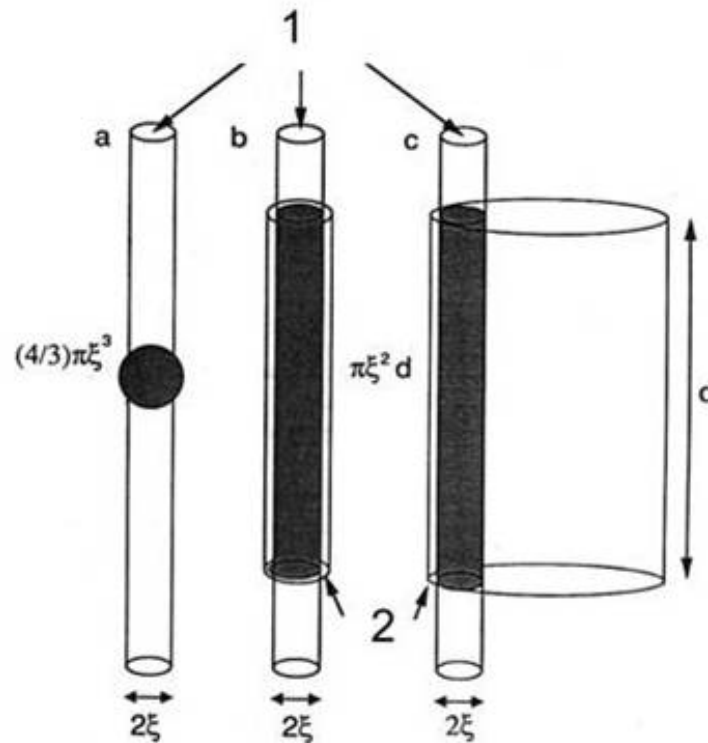
$\text{O}_2$



Увеличение концентрации дырок - перенос заряда в СП плоскости - достижение оптимальной концентрации - максимальная  $T_c$

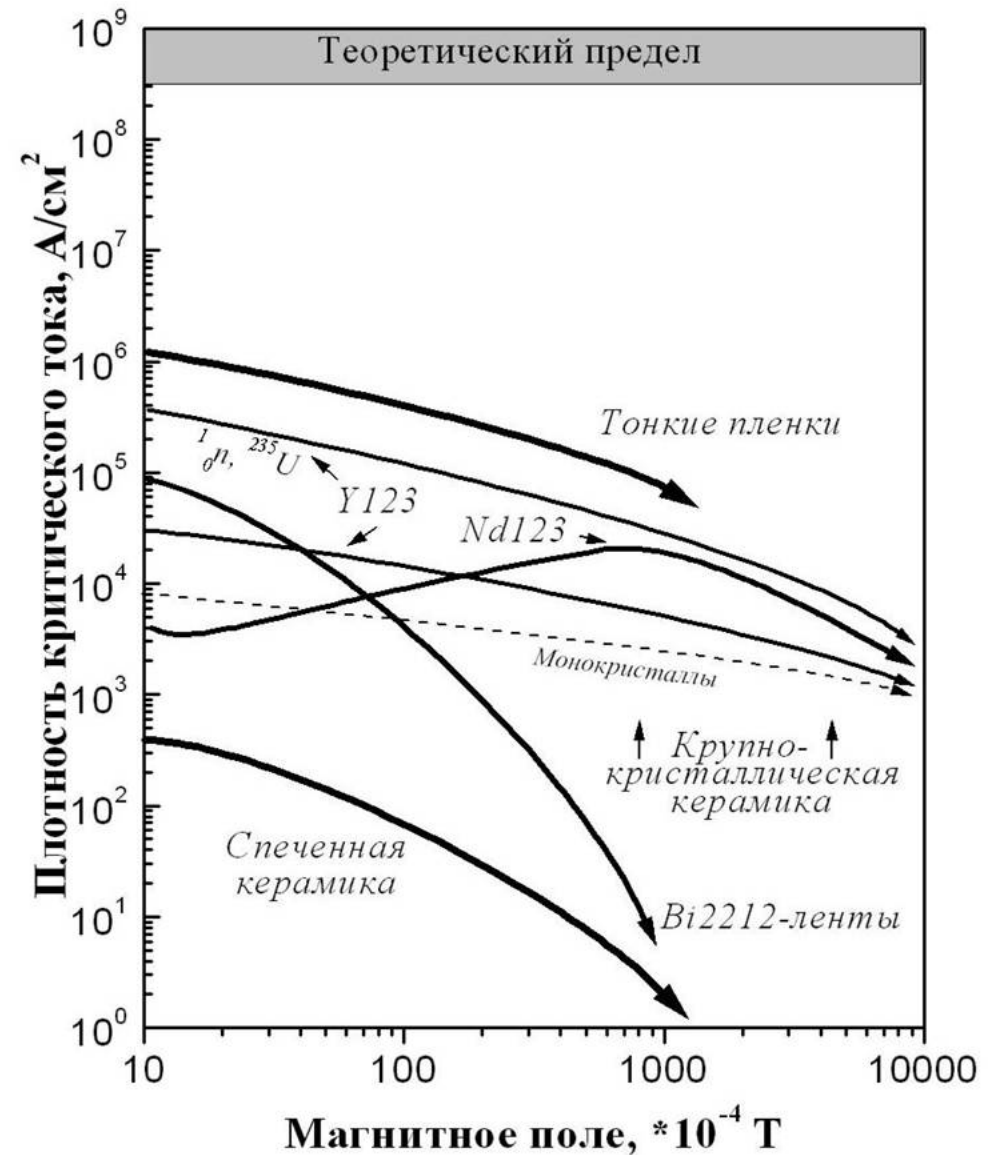


# Пиннинг



## Несовершенства структуры (размер ~ длине когерентности 0.2 нм, T, энергия пиннинга):

- несверхпроводящие включения,
- нанофлуктуации состава,
- треки (нейтроны и пр.),
- легирование Zn,
- двойники, дислокации, микротрещины, малоугловые границы...





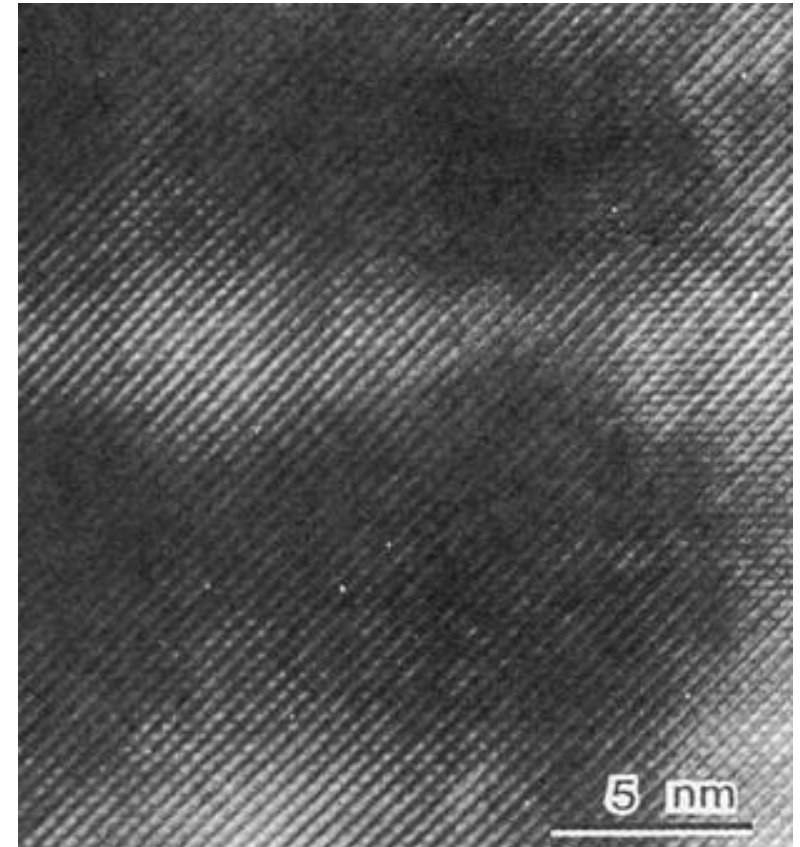
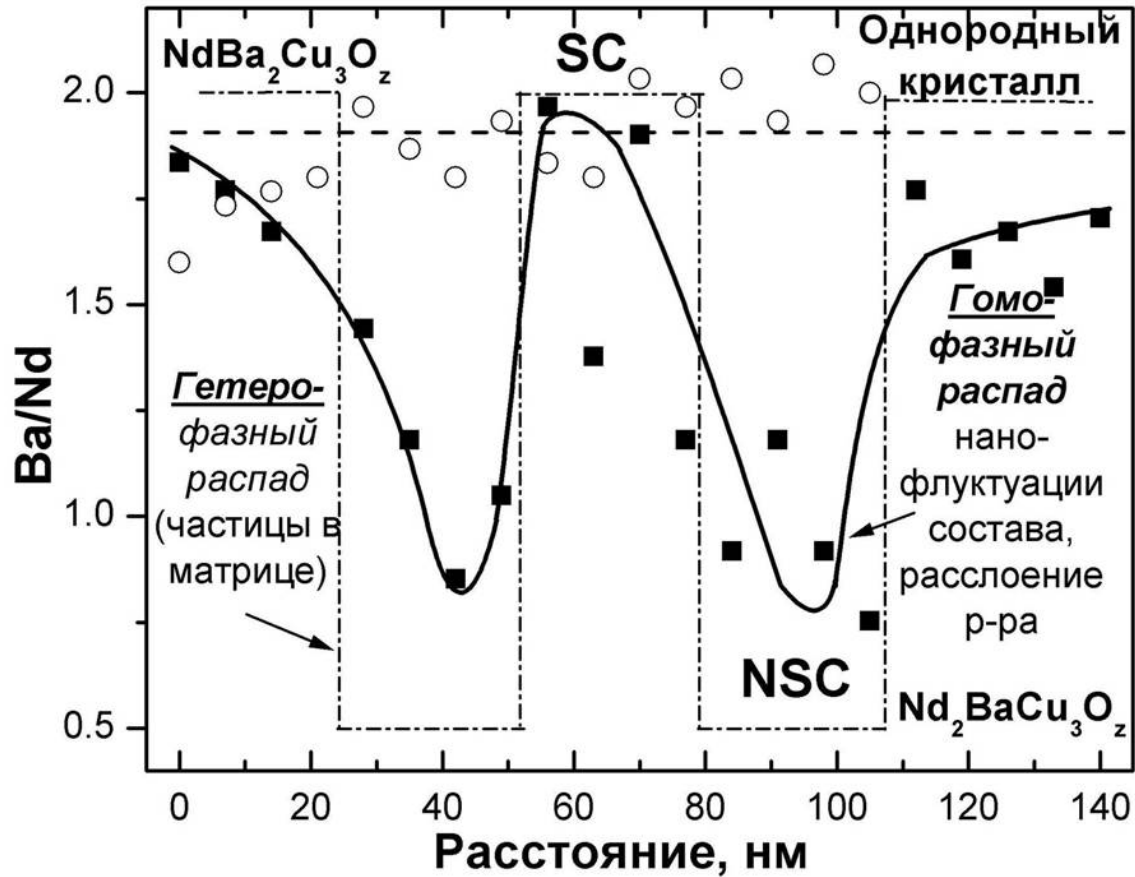
# Центры пиннинга

Центры пиннинга/дефекты	РЗЭ	Примечания
211 или 422 фазы	Y, Ho, Er, .../Nd	пиннинг на границах раздела включений со СП матрицей и на образовавшихся приграничных дефектах
«химически» диспергированная 211 фаза	Y	введение металлов платиновой подгруппы, диоксида церия, легирование соединениями гольмия
цирконаты, титанаты, станнаты, металлический никель	Y	введение высокодисперсных несверхпроводящих включений, химически совместимых со сверхпроводящей матрицей
оксиды урана	Y	комбинированный эффект от введения высокодисперсных несверхпроводящих включений, химически совместимых со сверхпроводящей матрицей и «внутреннего» радиационного пост-облучения матрицы при распаде нестабильных изотопов урана, образовавшихся после облучения нейтронами введенных стабильных изотопов
облучение нейтронами и ионная бомбардировка	Y	образование кластеров дефектов - треков при торможении нейтронов или ионов в СП-матрице, аморфизация матрицы и локальное изменение содержания кислорода

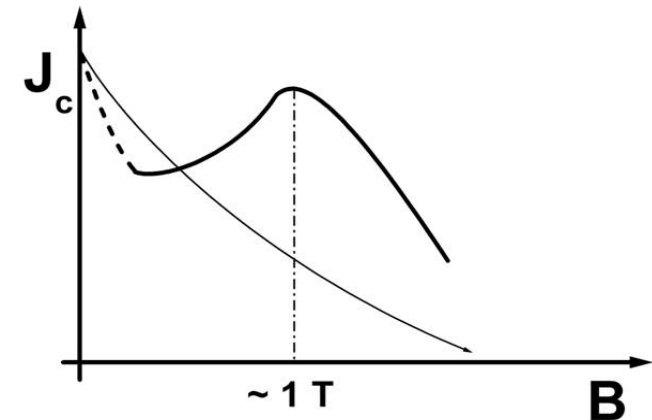


малоугловые границы зерен и микротрещины	Y	участие в стабилизации вихревой решетки малоугловых границ внутри квазимонокристаллических доменов
малоугловые границы/двойники	Y, ..., Nd	участие в стабилизации вихревой решетки малоугловых границ - двойников, представляющих собой пространственный дефект определенной толщины с пониженным содержанием кислорода
кластеры кислородных вакансий	Y, ..., Nd	пиннингование и пик-эффект благодаря неоднородному распределению кислорода в СП-матрице и различным СП-характеристикам таких областей
дислокационная сетка	Y	влияние внутренних микронапряжений и пространственных нарушений структуры вблизи дислокаций
наноразмерные флуктуации катионного состава	La, Nd, Sm, Eu, Gd	флуктуации катионного состава твердого раствора $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ и связанного с ним содержания кислорода и локальных искажений кристаллической решетки, а также СП-характеристик, из-за неоднородного перераспределения катионов по подрешеткам $Ba^{2+}$ и $R^{3+}$ (возможно, спинодальный распад или любое иное гомофазное расслоение пересыщенного твердого раствора)
структуры срастания	Y, Nd (тонкие пленки и кристаллические слои)	Колебания содержания меди вблизи границы раздела кристаллического слоя и подложки (жидкофазная эпитаксия и пр.) из-за образования структур срастания гомологов 123 фазы (247 и 124 фазы), локальные микронапряжения, возникающие пространственные дефекты

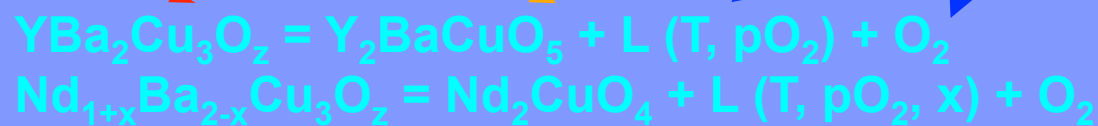
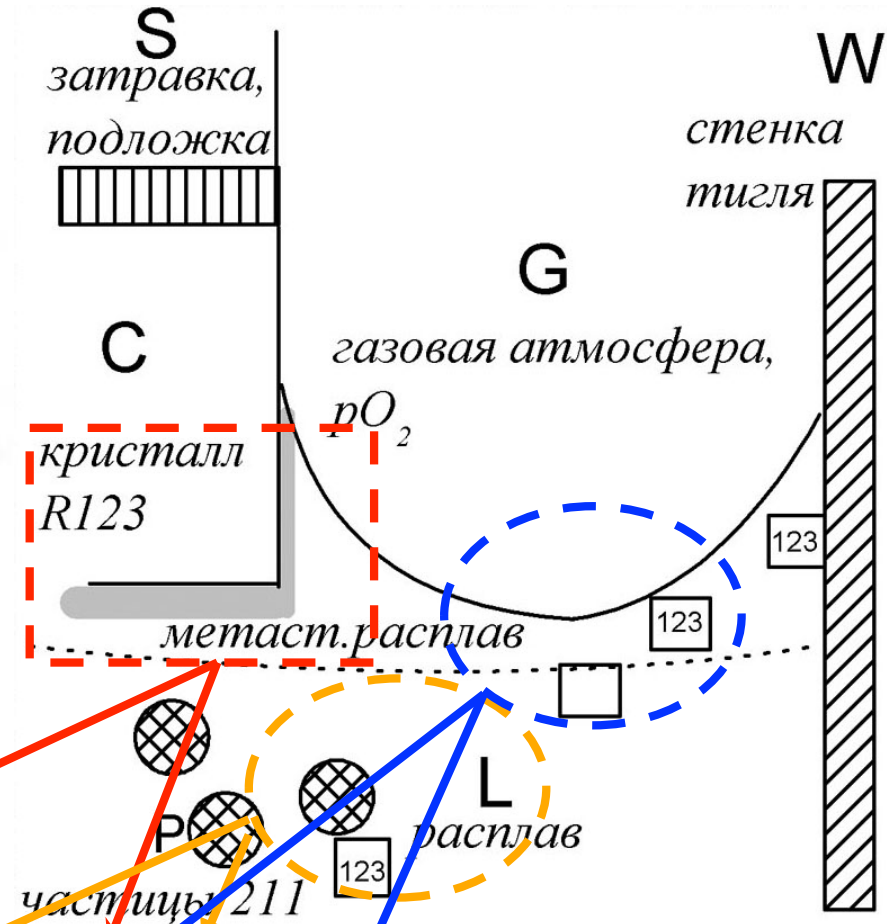
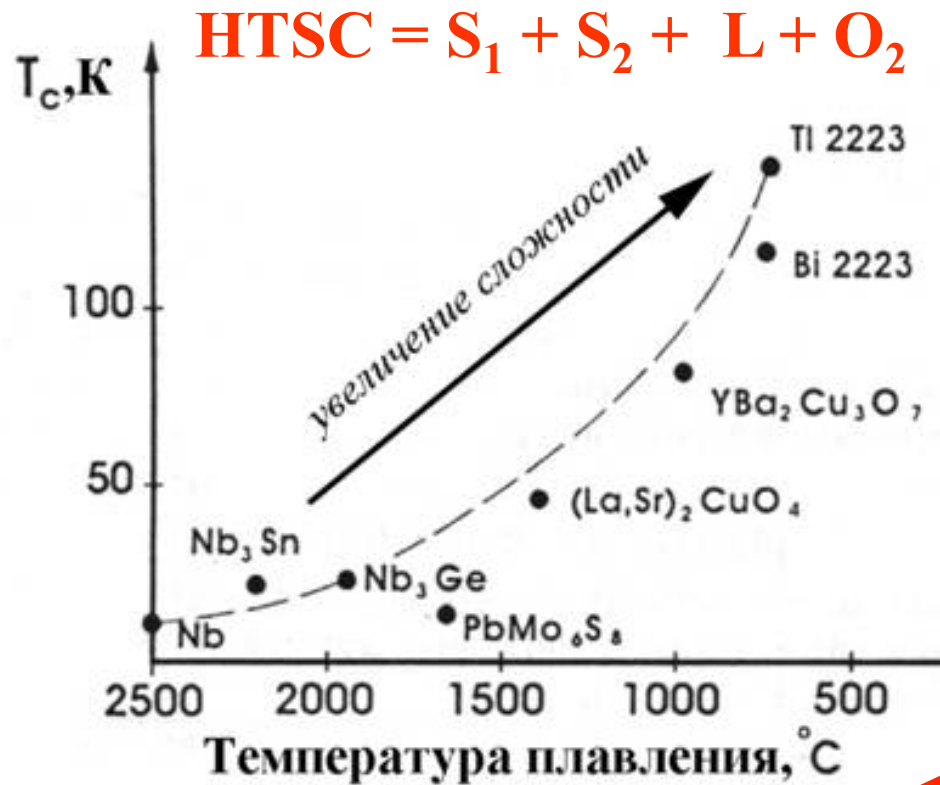
# Спинодальный распад (“S + S<sub>1</sub>”)



**T<sub>c</sub> ~ 95 K,  
«вморож.» поле ~ 3-14 T,  
J<sub>c</sub> ~ 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> (77K)**



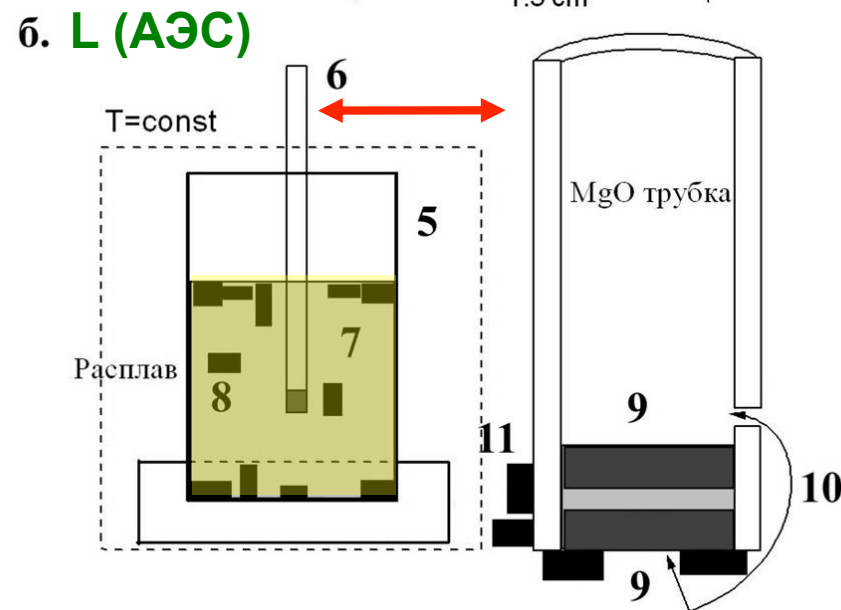
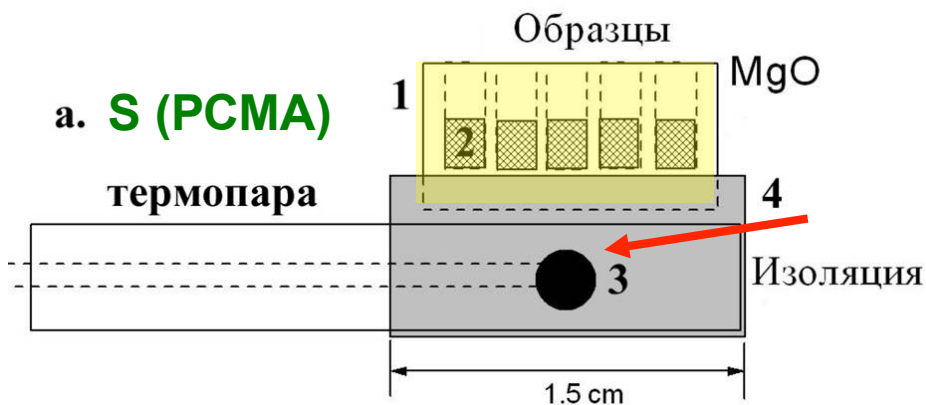
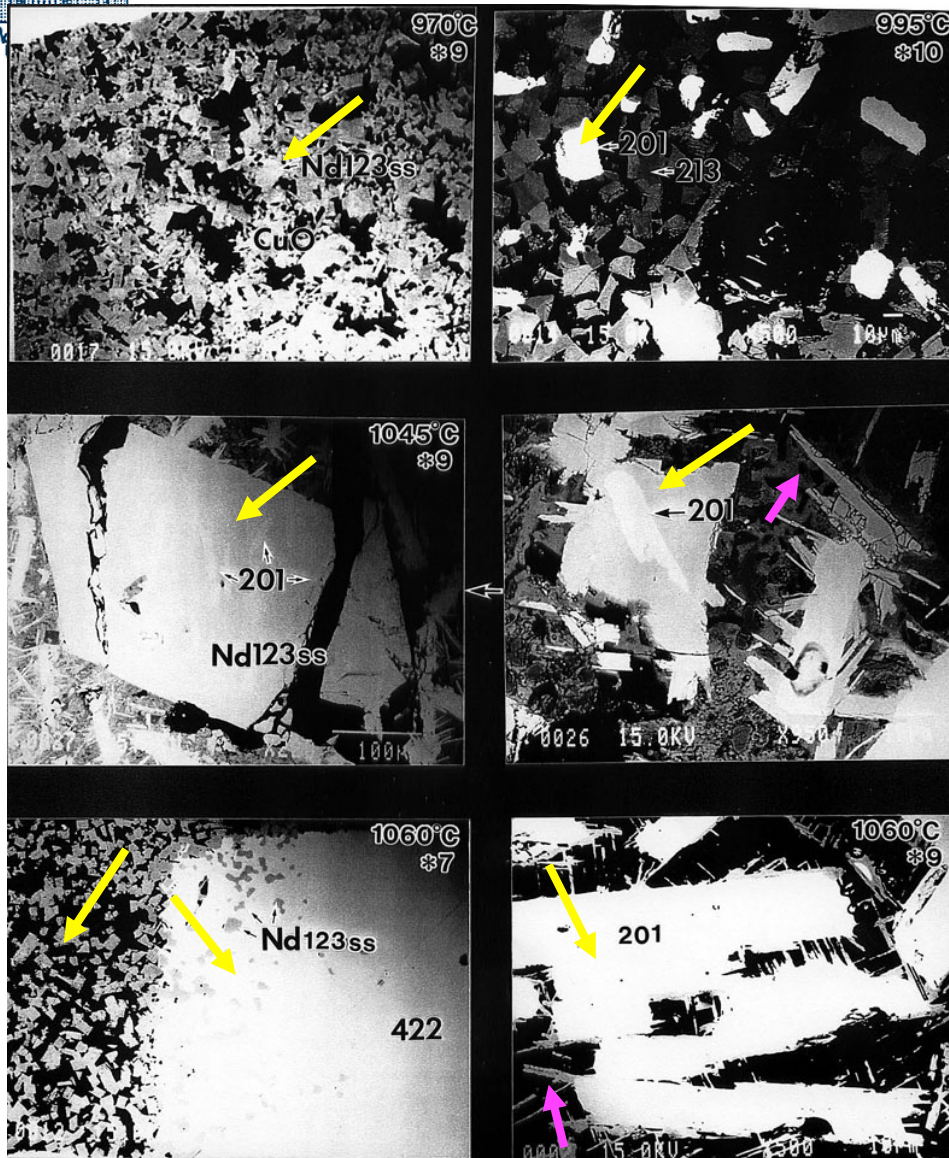
# Перитектический распад



~30 различных способов получения из расплава



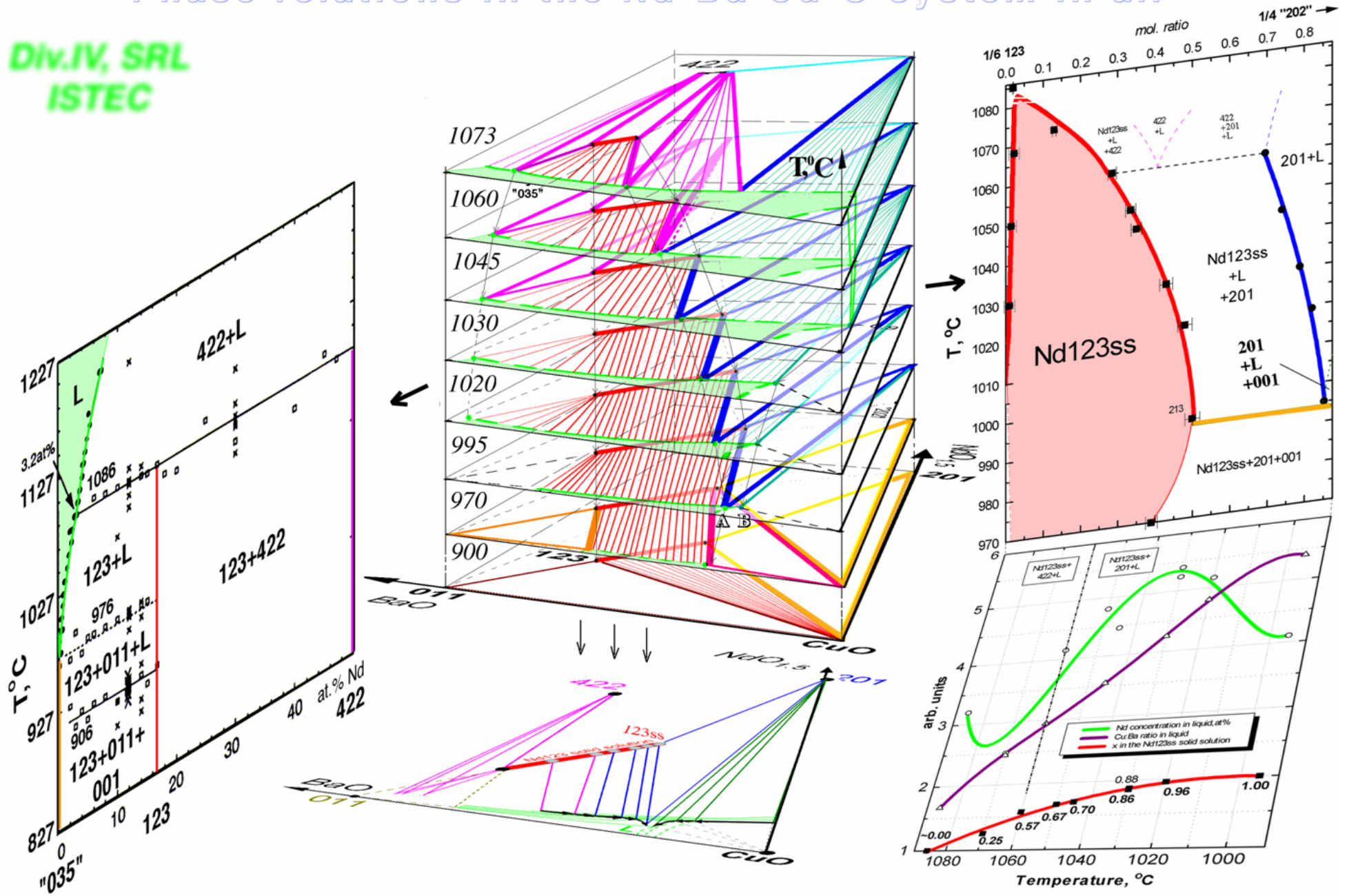
# Анализ фазовых соотношений



+ РФА, ДТА/ТГА, ...

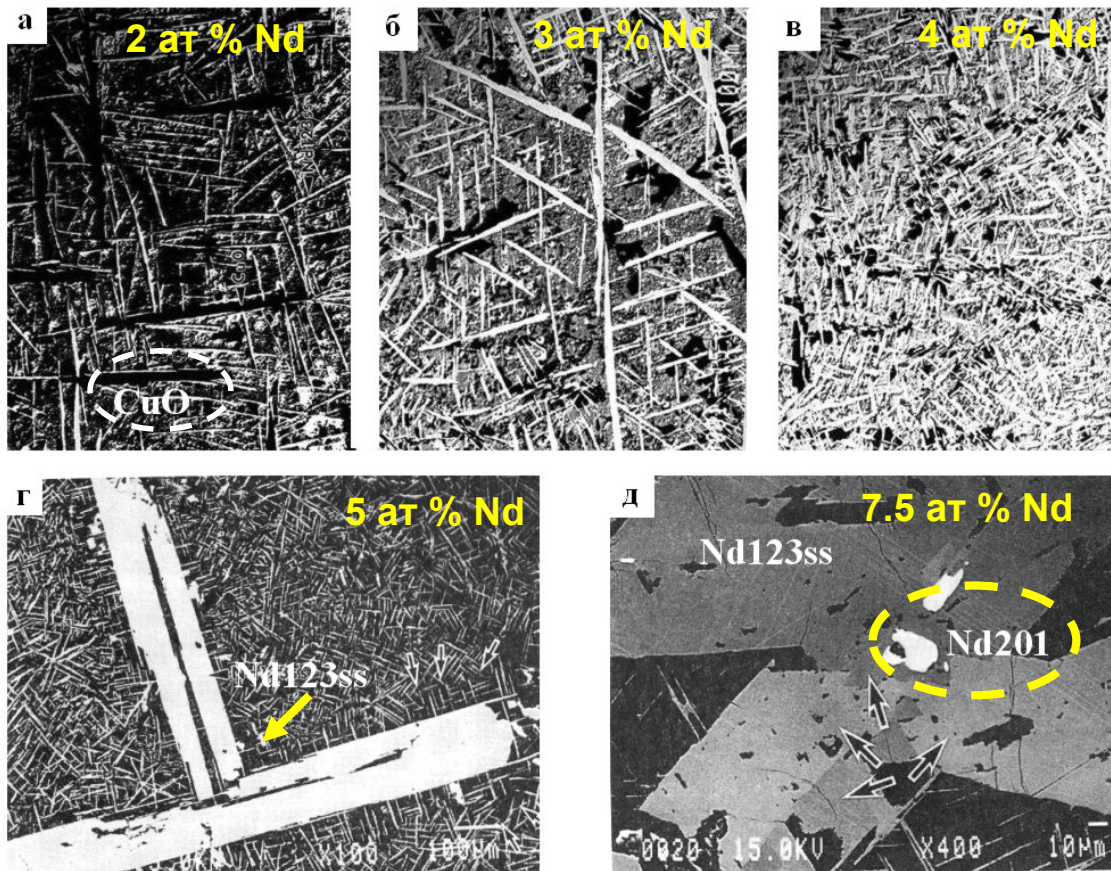
# Phase relations in the Nd-Ba-Cu-O system in air

Div. IV, SRL  
ISTEC



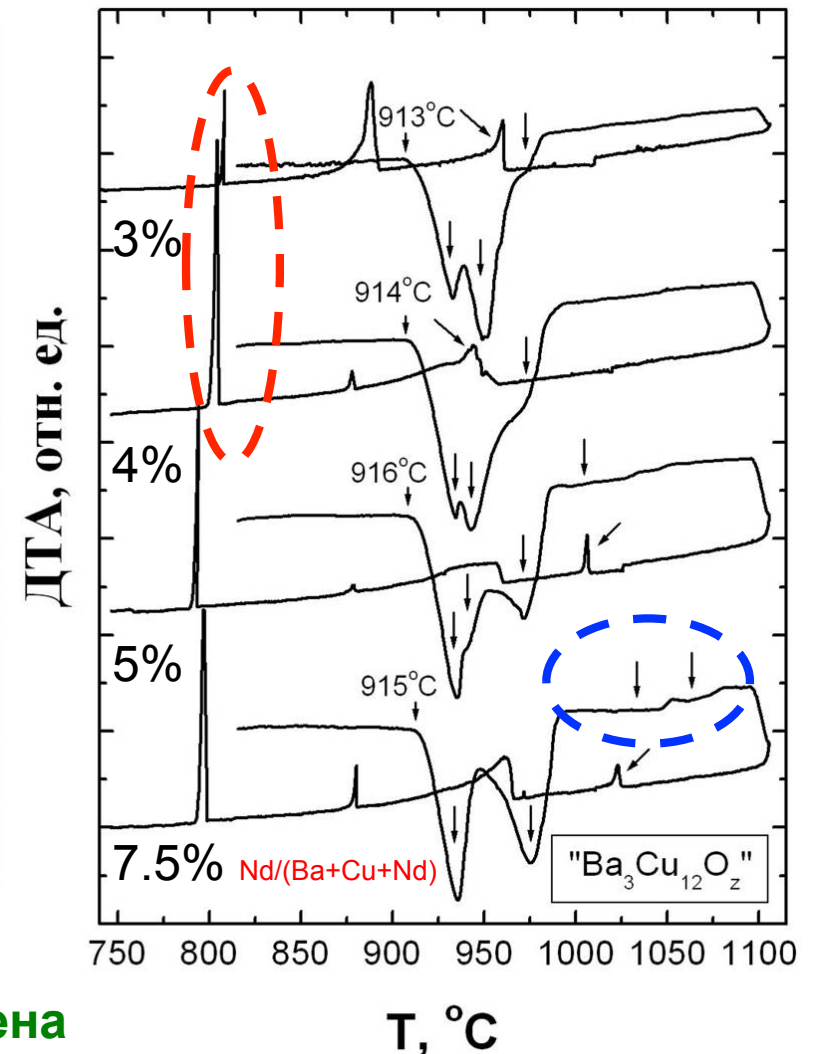


# Купратные расплавы



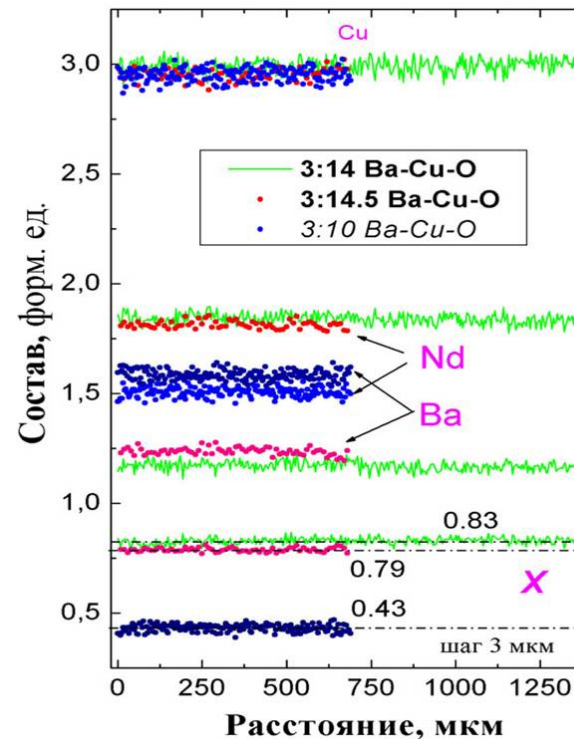
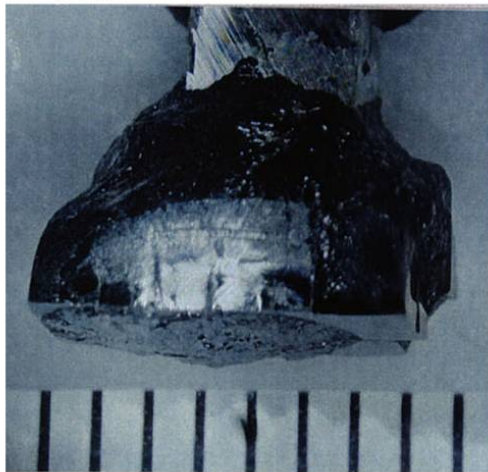
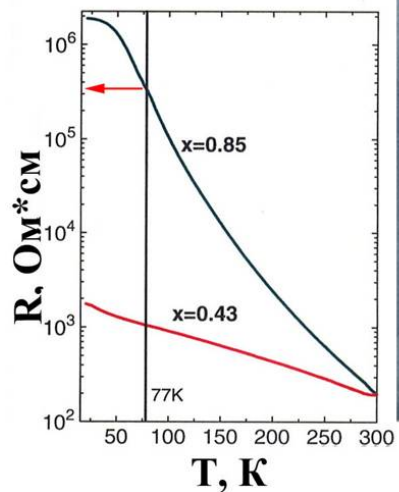
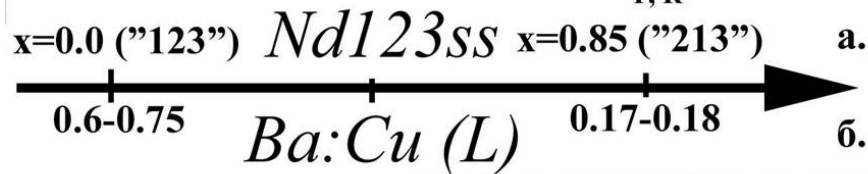
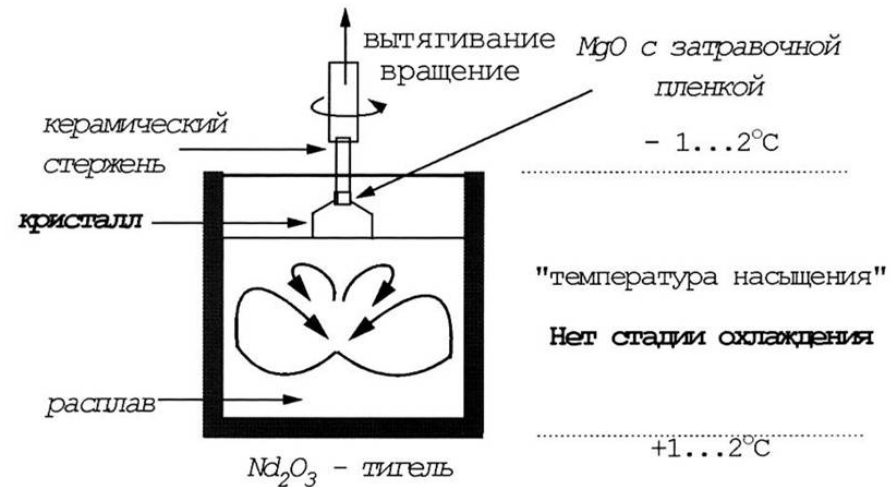
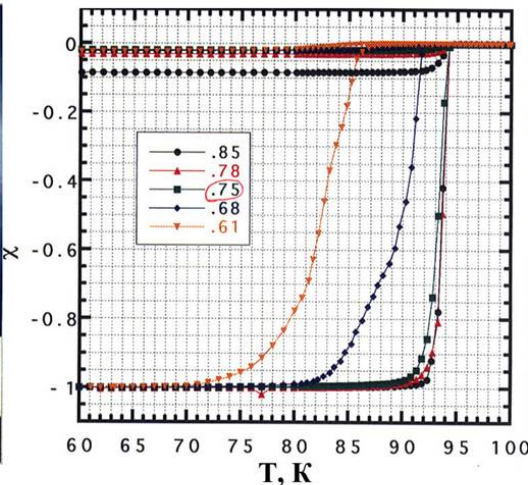
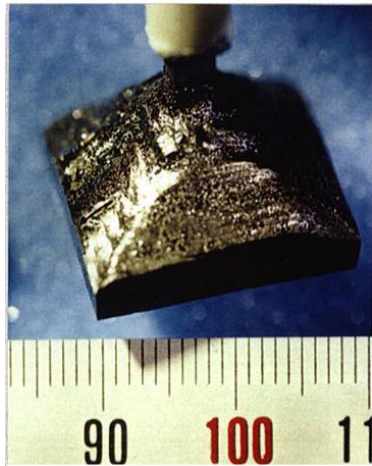
$x \rightarrow x_{lim}$  за времена  $\sim 2-10$  часов (РСМА)

- замедленная кинетика кислородного обмена
- замедленная кинетика снятия пересыщения
- контроль состава твердой фазы





# Метод Чохральского



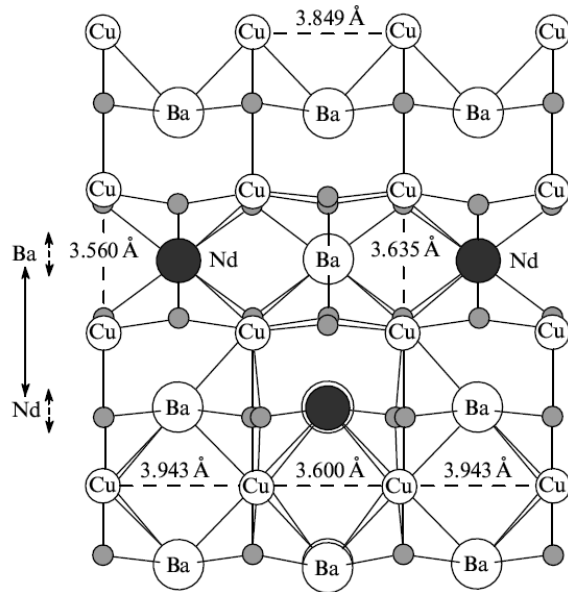
-Стационарные условия роста

-Соответствие состава ф.д.

-Однородность

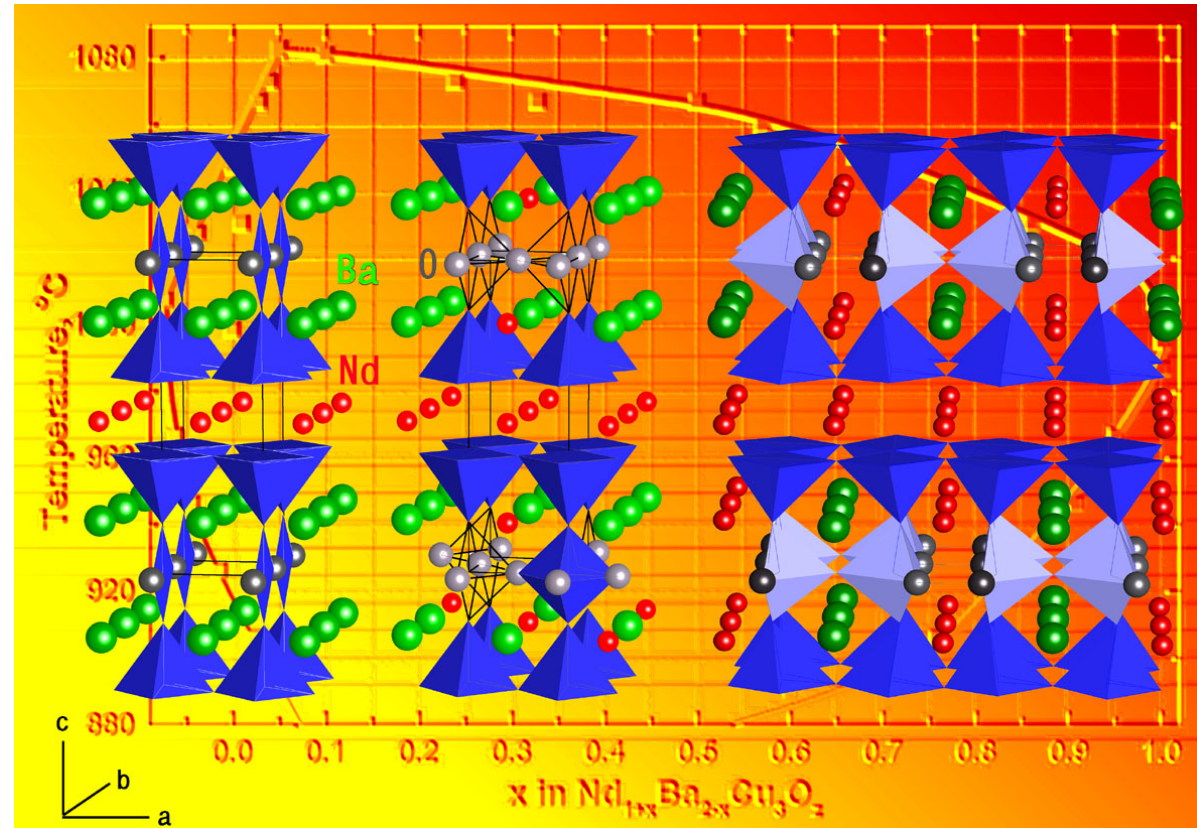
( $p_{O_2} = 0.21$  атм.)

# Структура



Моделирование,  
РСА, СКР, ТСПП,

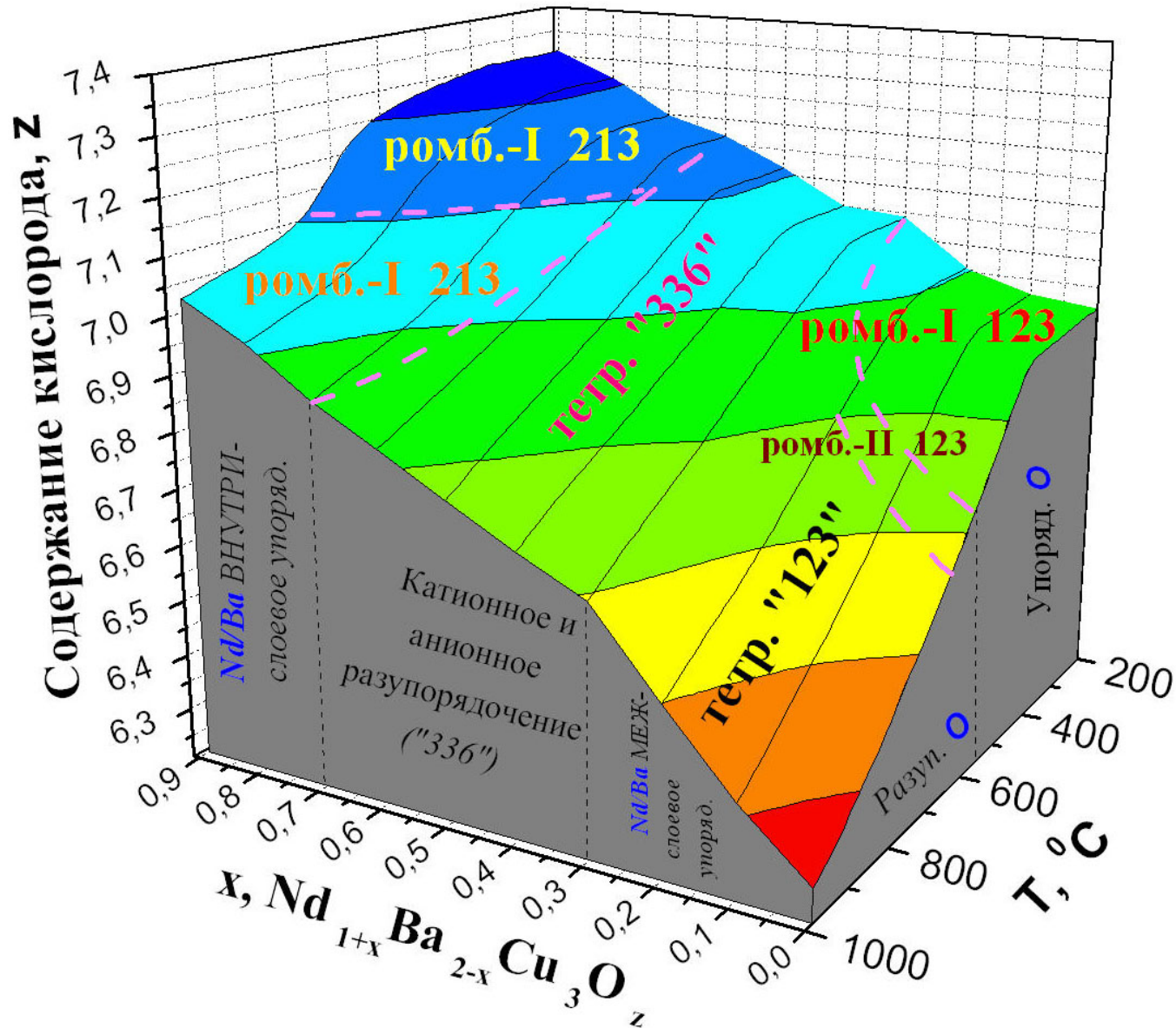
$Ba_{Nd} \sim 26.8$  eV,  
антистр.  $\sim 1.93$  eV,  
Nd  $\rightarrow$  Ba  
“компенсирует”  
Ba  $\rightarrow$  Nd



Cu1O<sub>y</sub>  
BaO  
Cu2O<sub>2</sub>  
R\*  
Cu2O<sub>2</sub>  
BaO  
Cu1O<sub>y</sub>

I	Y, Dy,	II Gd, Eu	Sm, Nd, (Pr), La
	..., Lu		
радиус $\rightarrow$			III

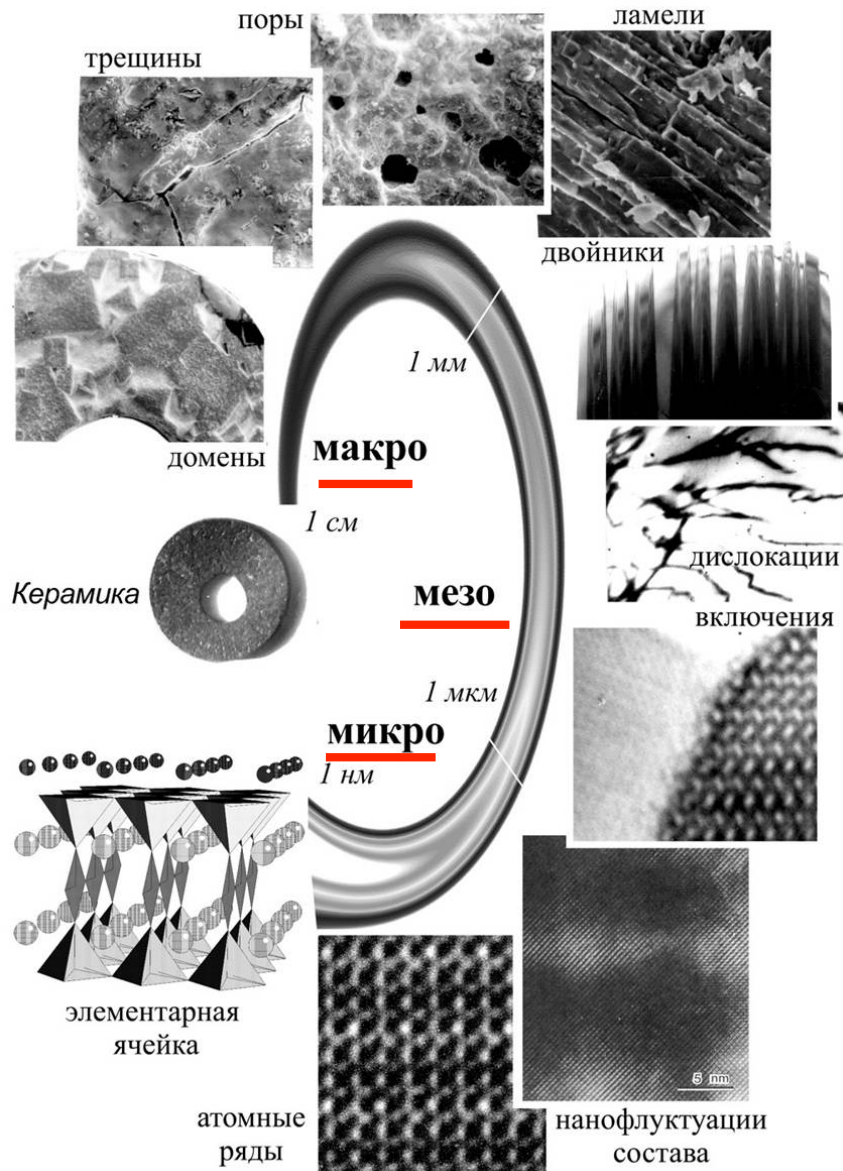
# Нестехиометрия



# Крупнокристаллическая керамика

Кристалл: состав+бездефектность ( $T_c$ )

Керамика: форма+дефекты ( $J_c$ ,  $J_c(B)$ )



- Сверхпроводник 2 рода (пиннинг),
- Длина когерентности  $\sim 0.2$  нм (слабые связи)
- Анизотропия (ориентация)

✓ Тип и концентрации дефектов в матрице ВТСП (несв. фазы, дислокации, микро-трещины, нанофлуктуации состава)

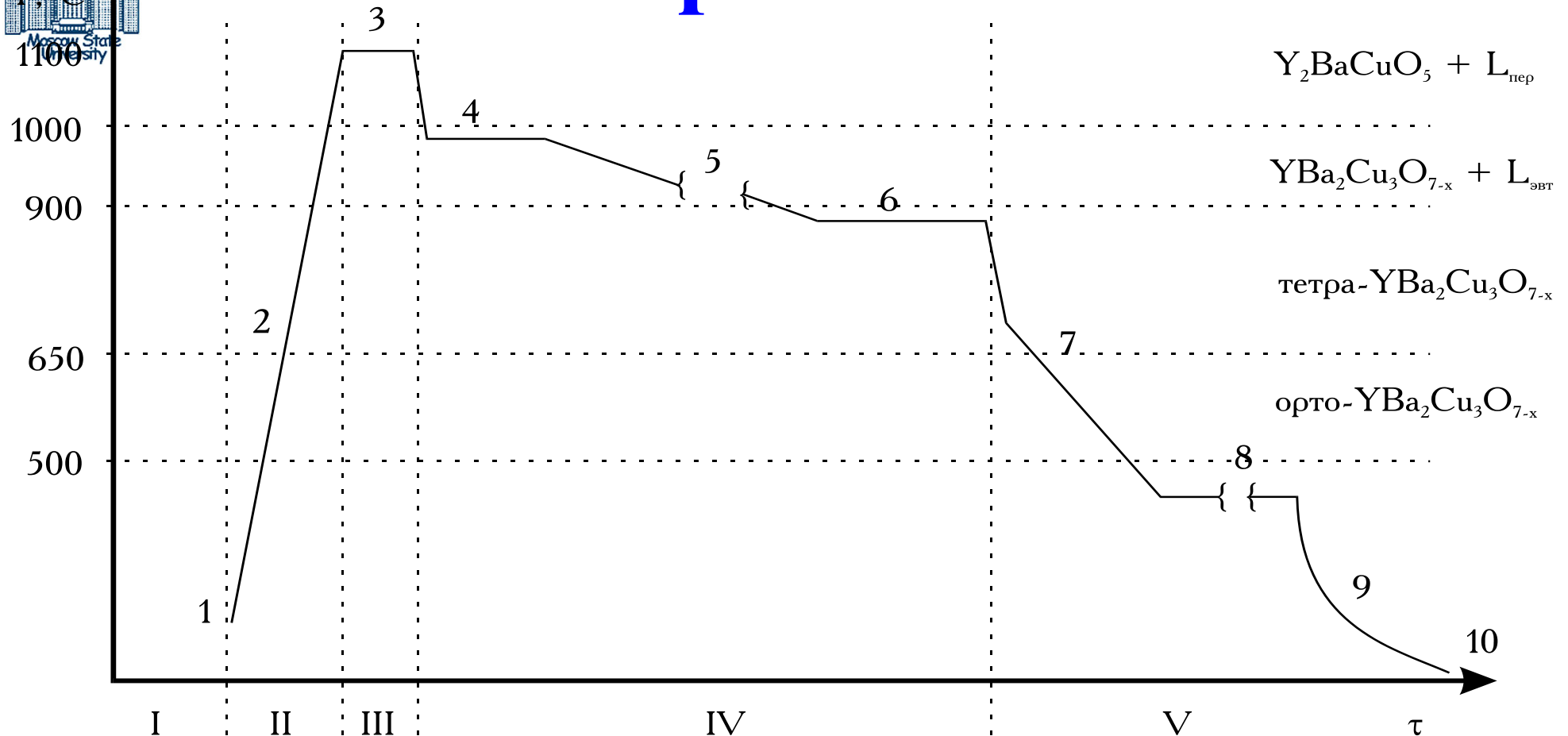
✓ «Чистые» межзеренные границы

✓ Взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)

Проблемы:  $L+S$ ,  $L+SS$ ,  $L+O_2$



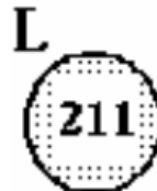
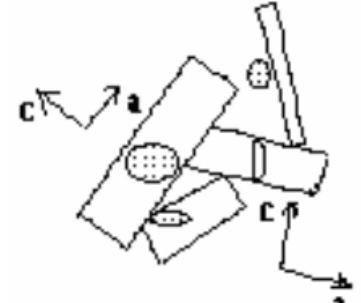

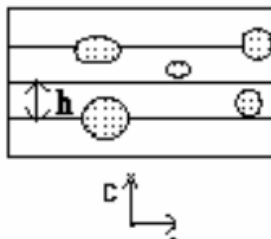
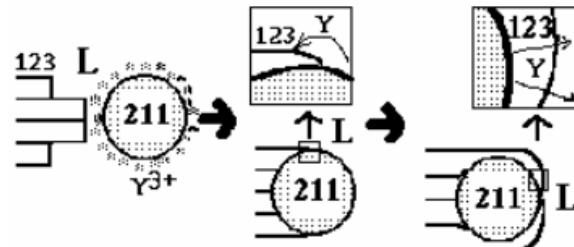
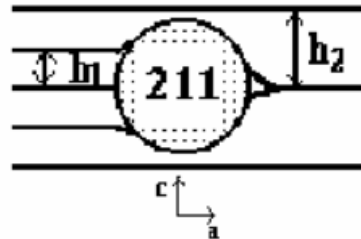
# Проблемы



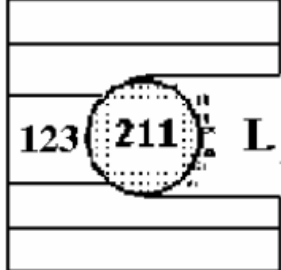
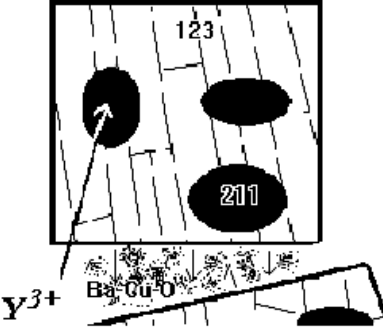

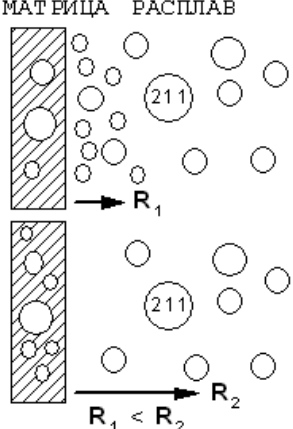
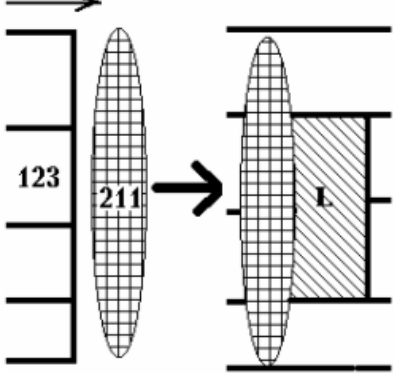
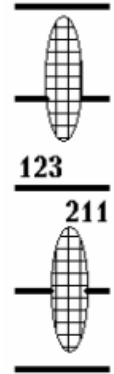
I. Стадия подготовки исходных веществ (1.учет эффектов предыстории исходных веществ и способа организации макроструктуры образца перед стадией плавления), II. Стадия нагрева (2.кислородный обмен с газовой атмосферой), III. Стадия “частичного” плавления (3.увеличение размера частиц фазы Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> в расплаве), IV. Стадия кристаллизации (4.опережающая кристаллизация бинарных несверхпроводящих купратов, 5.необходимость создания высокотокковой упорядоченной структуры, 6.удаление диэлектрических прослоек с границ кристаллитов при пост-кристаллизационном отжиге, V. Стадия окисления (7.микрорастрескивание в результате “тетра-орто-”перехода, 8.диффузия кислорода внутрь образца, 9.упорядочение кислородной подрешетки, 10.предотвращение деградации керамики).

*L<sub>пер</sub>* - высокотемпературный расплав, обогащенный оксидами бария и меди (I), *L<sub>эвт</sub>* - эвтектические жидкости.

# Перитектическая кристаллизация

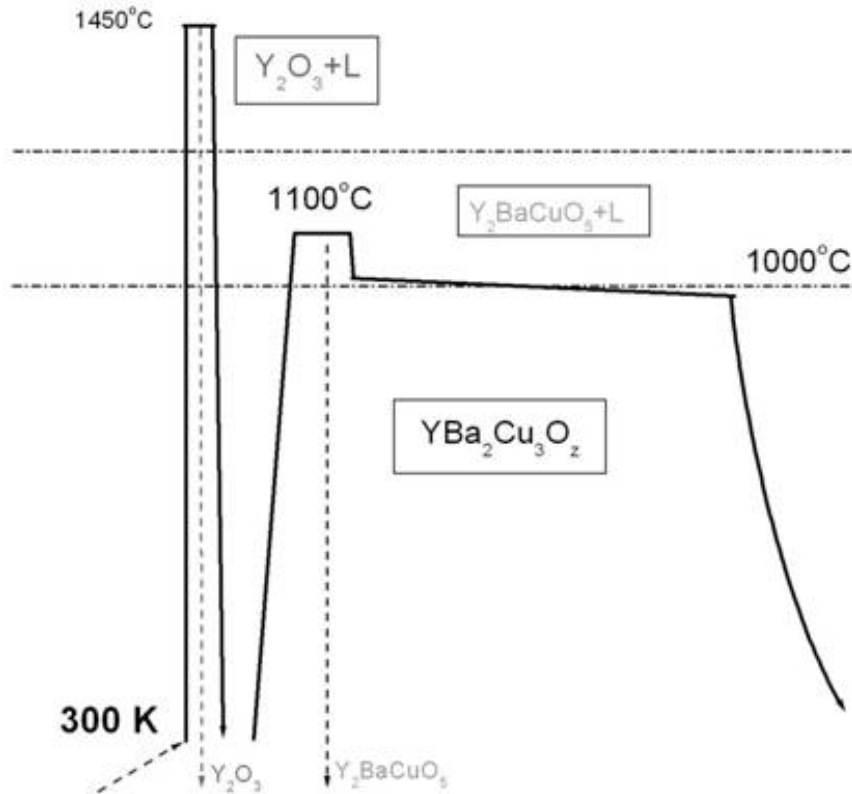
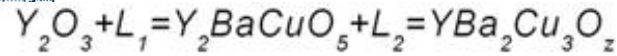
Модель	Морфология частиц 211 фазы	Предполагаемая схема	Результат
Гетерогенное зародышеобразование <sup>6,198</sup>	Любая		
Растворение в расплаве и гомогенное зародышеобразование <sup>6,8</sup>	Изотропная (сферы)		
Краевые эффекты, огибание частиц 211 фазы фронтом кристаллизации <sup>211</sup>	Высокодисперсные частицы		



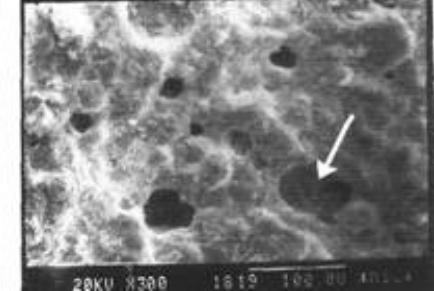
<p>Образование “зазоров” и вытеснение расплава на границы зерен при захвате частиц 211 фазы<sup>191</sup></p>	<p>Крупные частицы</p>		
<p>Захват или выталкивание частиц 211 фазы фронтом кристаллизации<sup>8</sup></p>	<p>Механизм определяется размером частиц и поверхностной энергией взаимодействия, а также скоростью кристаллизации</p>		
<p>Диспергирование частиц 211 фазы движущимся фронтом кристаллизации<sup>216,217</sup></p>	<p>Анизотропные частицы (иглы)</p>		



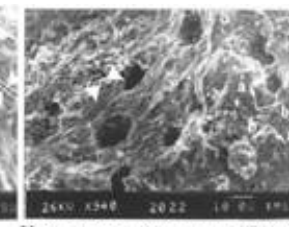
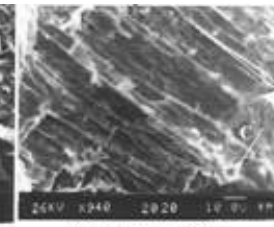
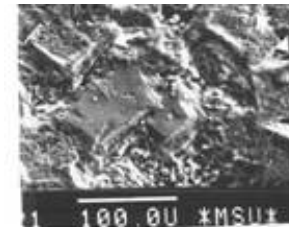
# Эффекты «предыстории»



	$d(+/-\Delta d), \mu m$	$d(+/-\Delta d), \mu m$
Рear.	10.0(10.0)	2.5(2.0)
Керам.	6.0(5.0)	2.0(1.5)
КХС	3.0(2.0)	1.0(0.5)



«Вспенивание» ВТСП при плавлении -  
 $Cu(II)_{тв.ф.} \rightarrow Cu(I)_{ж.ф.}$



«Псевдомонокристаллы», 2°C/ч

«Ламели», 5°C/ч

Хаотичная структура, 10°C/ч

Оптимальная микроструктура при оптимальных  $pO_2$  и скорости охлаждения

Размеры частиц вторичных фаз – важный фактор эволюции «расплавных технологий» получения ВТСП-материалов





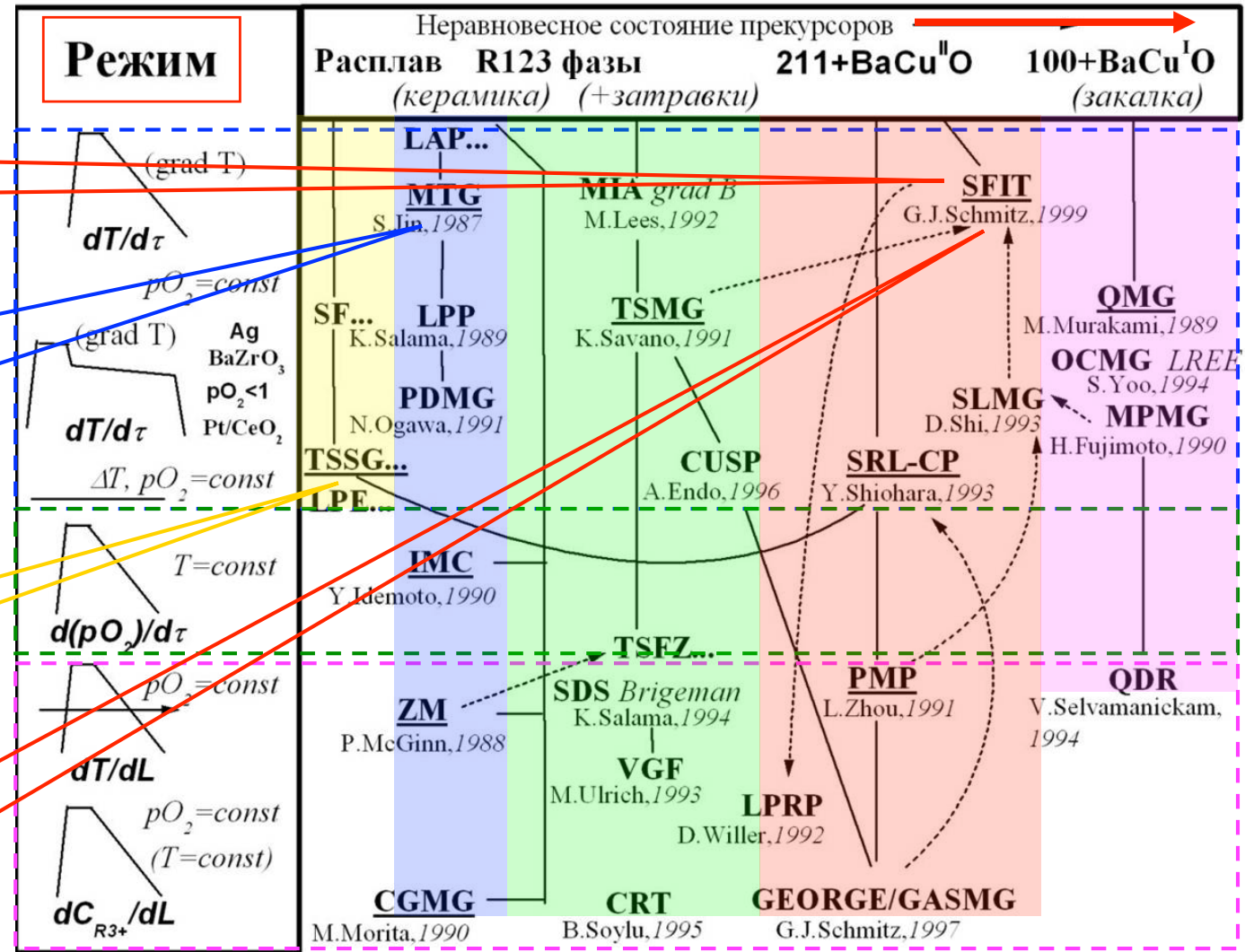
# Материалы

**Пенокерамика**  
(пропитка расплавом)

**Крупнокрист. керамика**  
(легирование,  $pO_2$ , пиннинг)

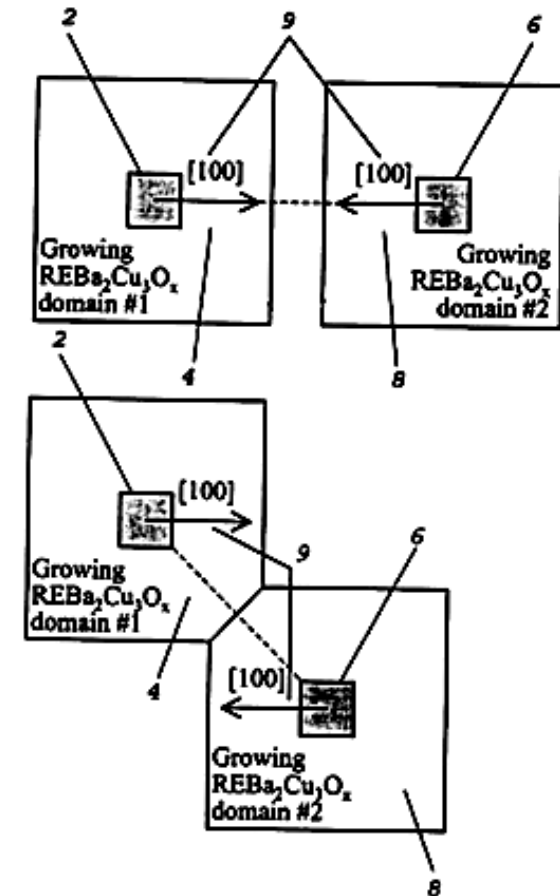
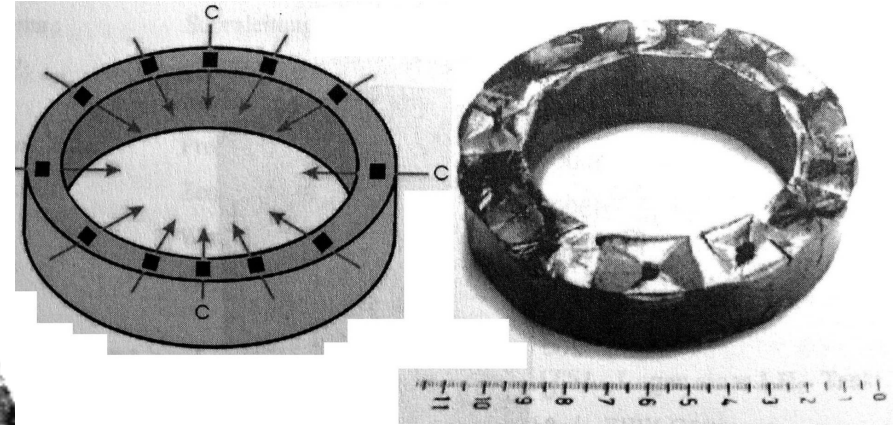
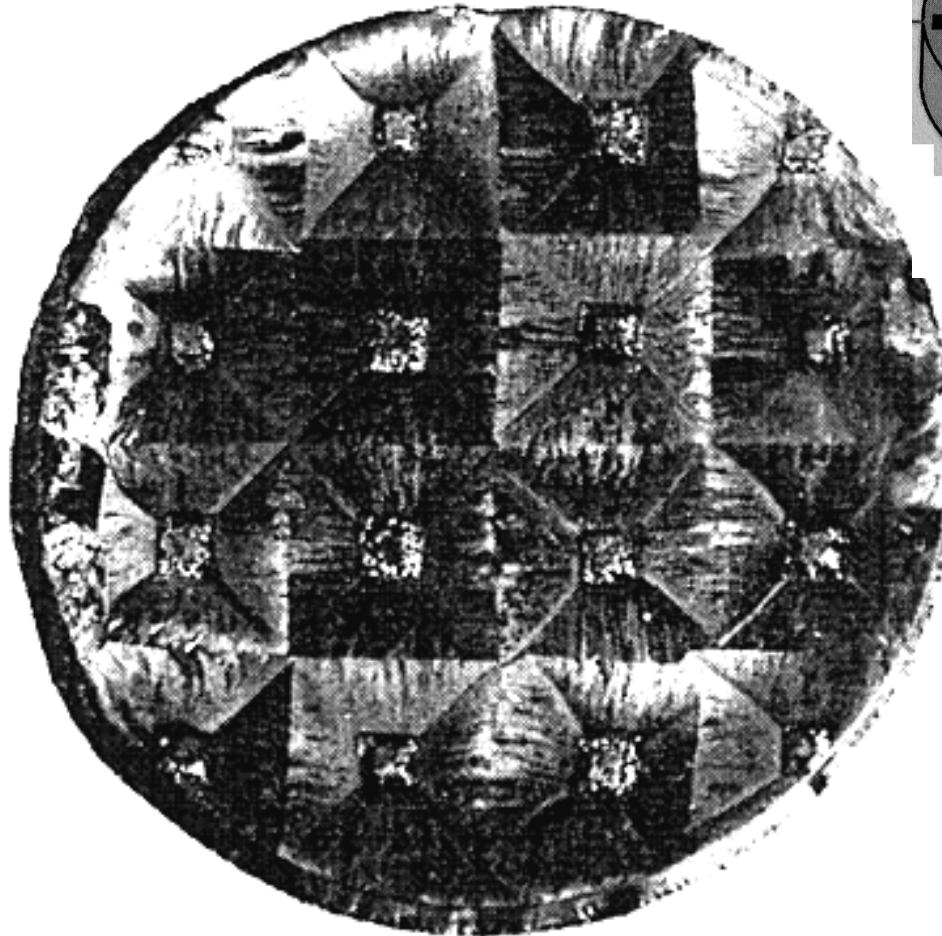
**Кристаллы**  
(Чохральский)

**Крупнокрист. покрытия**  
(графо-текстурирование)



$$VTSP = Tв. + Ж + O_2 - Q$$

# Объемные ВТСП



# Промышленный ОПДТ

Аахен, Германия

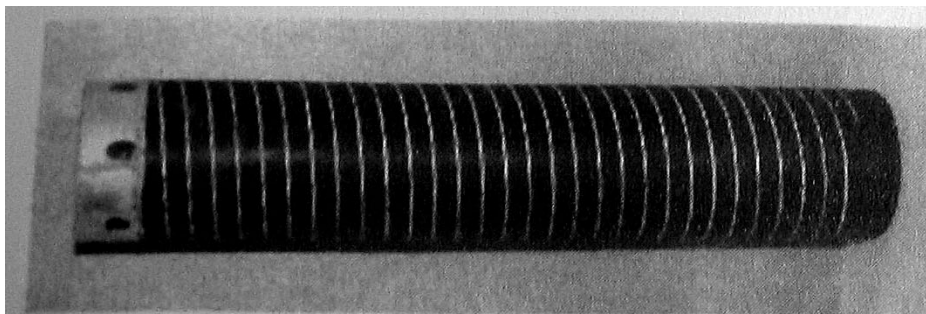


Abbildung 1: MCP-BSCCO2212 bifilare Spirale (Hersteller: Nexans Superconductors)

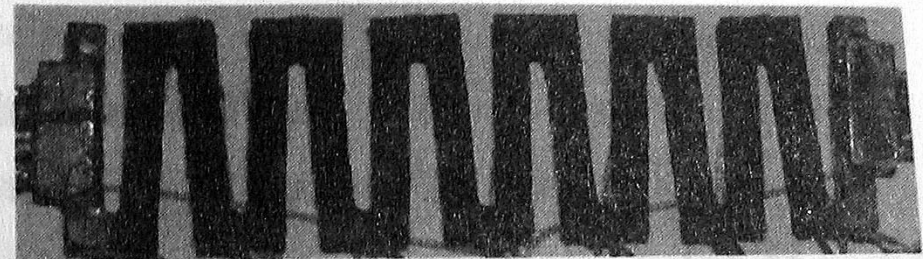
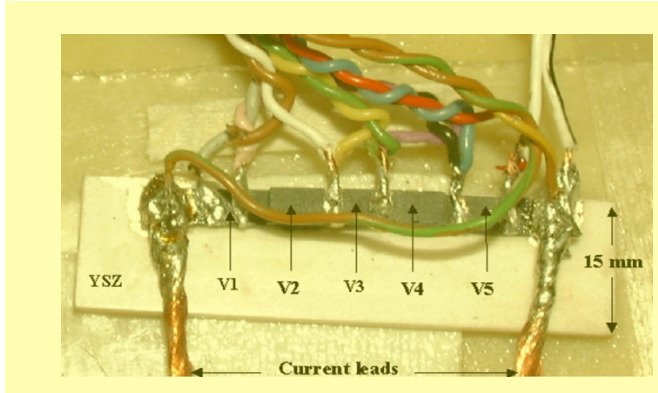
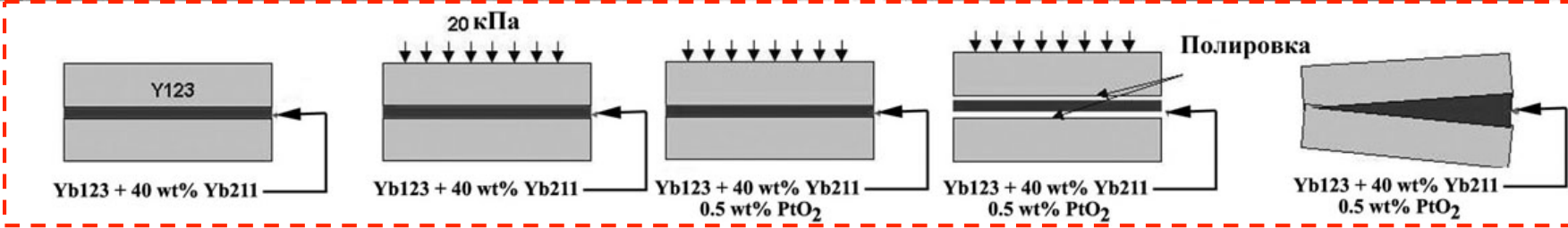
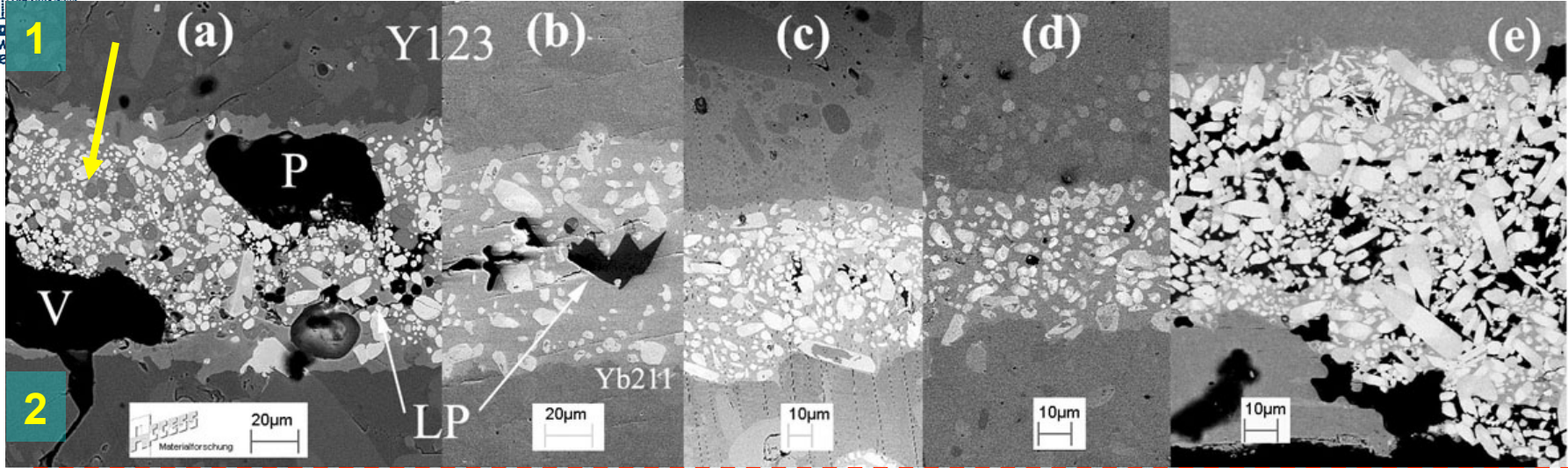


Abbildung 2: Mäander aus polykristallinem YBCO Massivmaterial (Hersteller: Adelwitz Technologiezentrum)



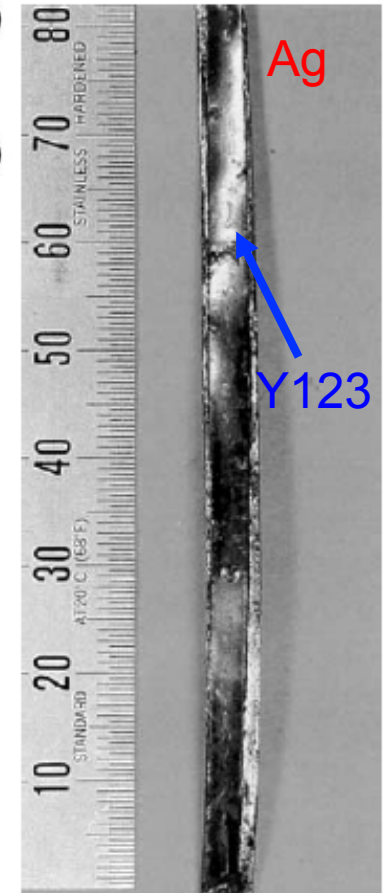
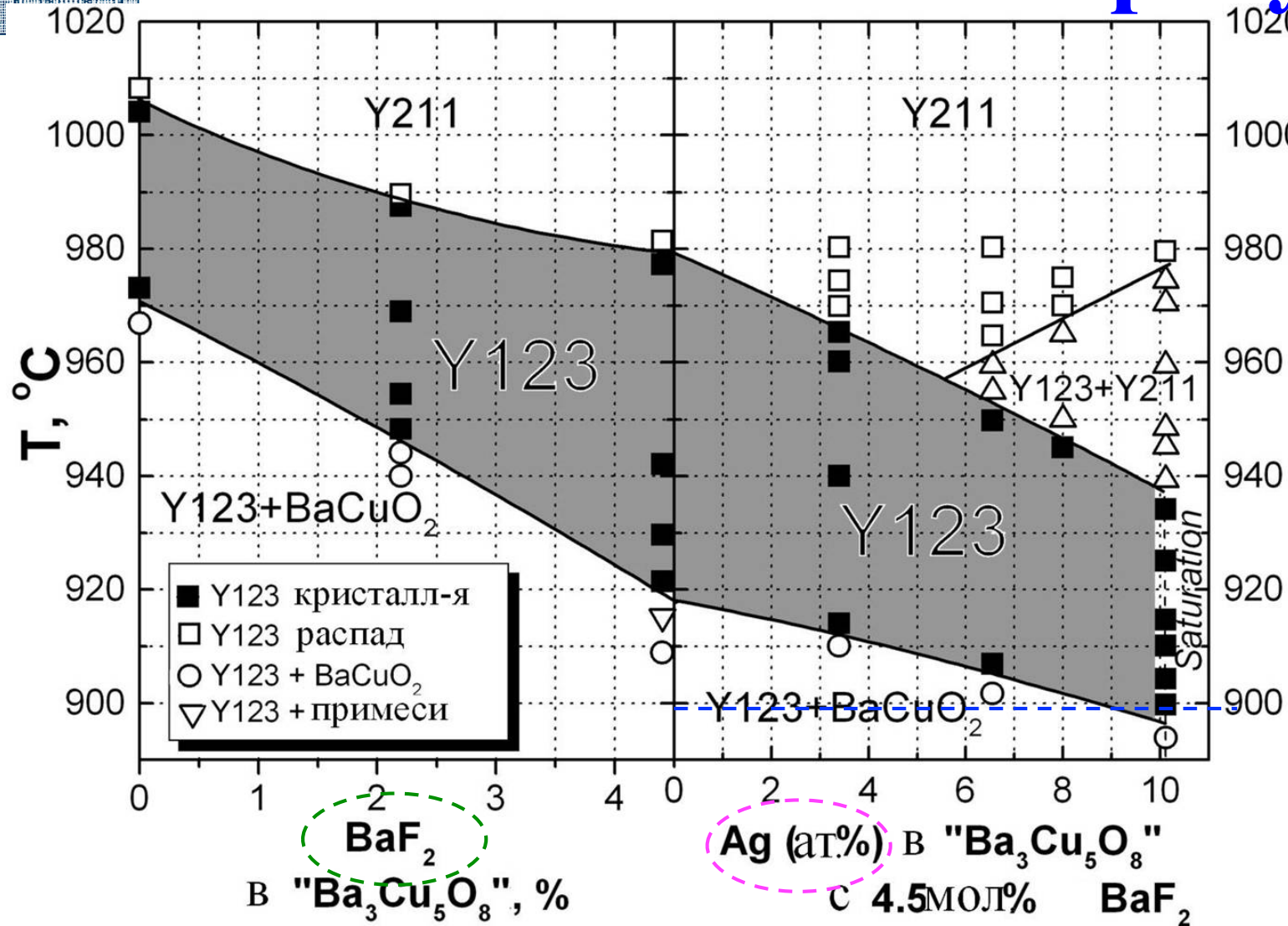
# Соединение составных частей



Критический ток через монолит, полученный соединением отдельных блоков,  $> 12\,000\text{ A/cm}^2$  и близок к значениям  $J_c$  для отдельных блоков.



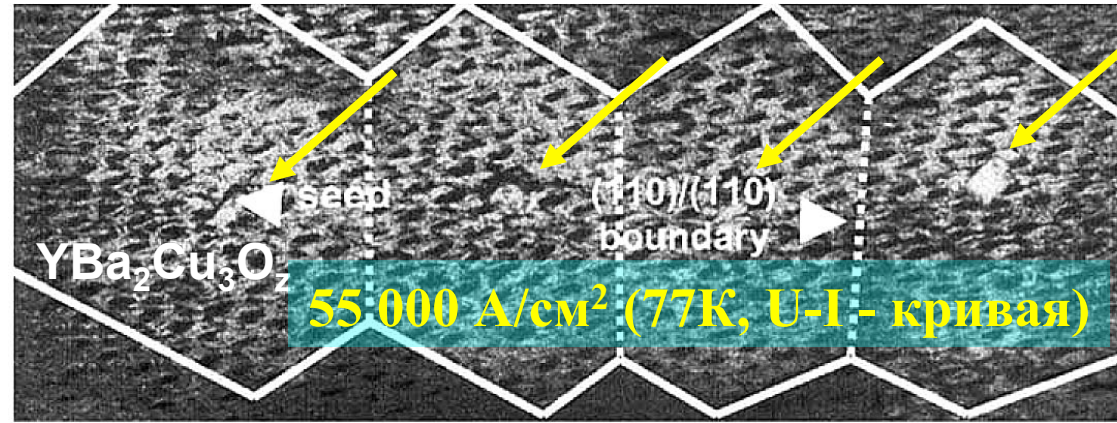
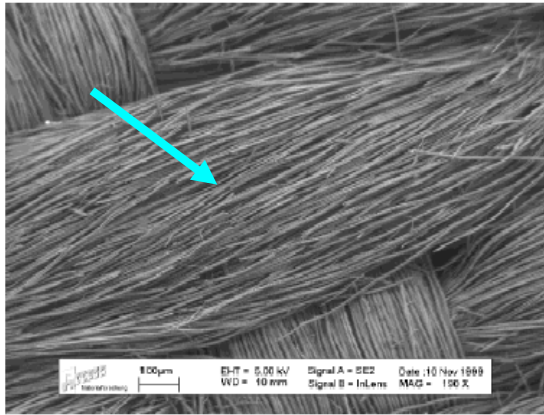
# Понижение температуры



$BaF_2$ , Ag... +  
1% O<sub>2</sub> / 99% N<sub>2</sub>:  
ЖФЭ при 880°C



# Образцы с тканевой структурой

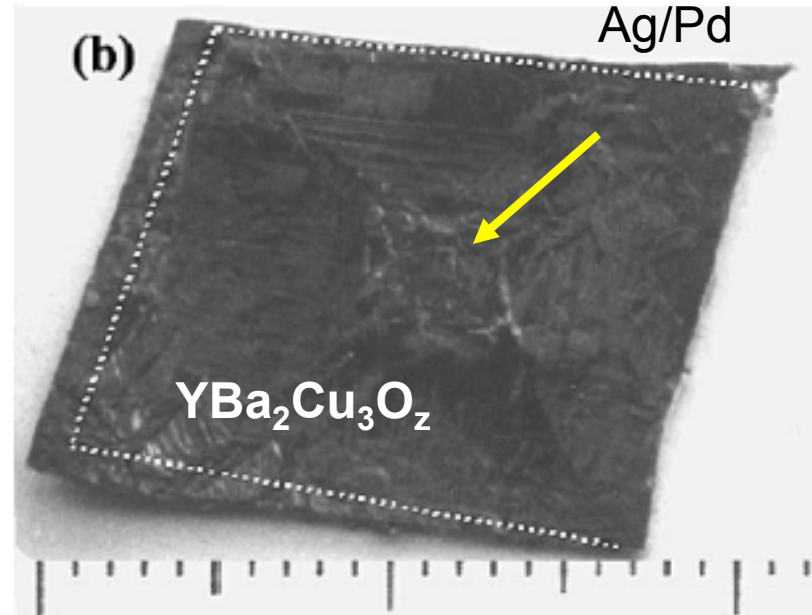


20 mm

40 mm

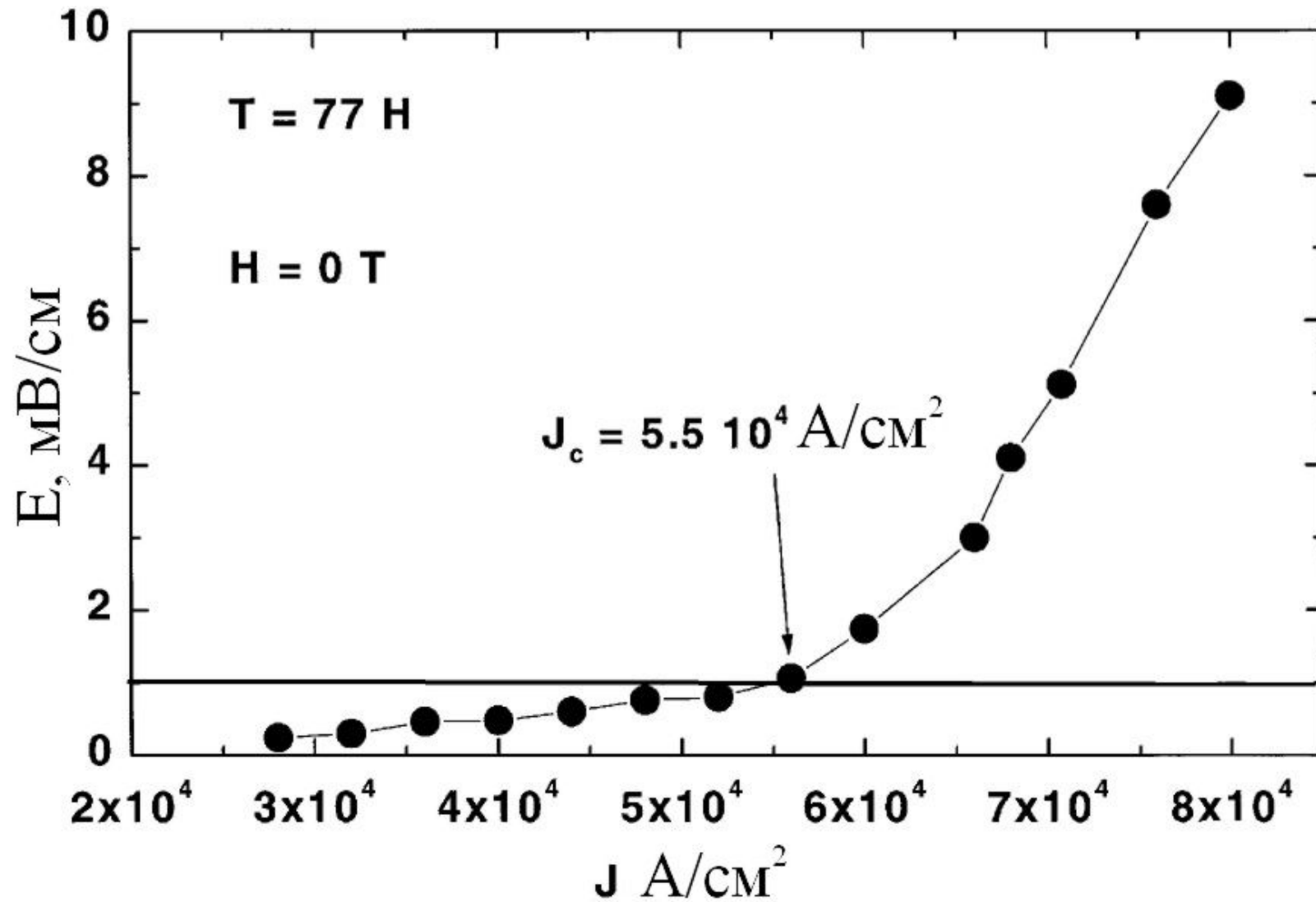
$Y_2O_3$ -ткань ↑

аэрозольное напыление  $Y_2BaCuO_5$  ↓





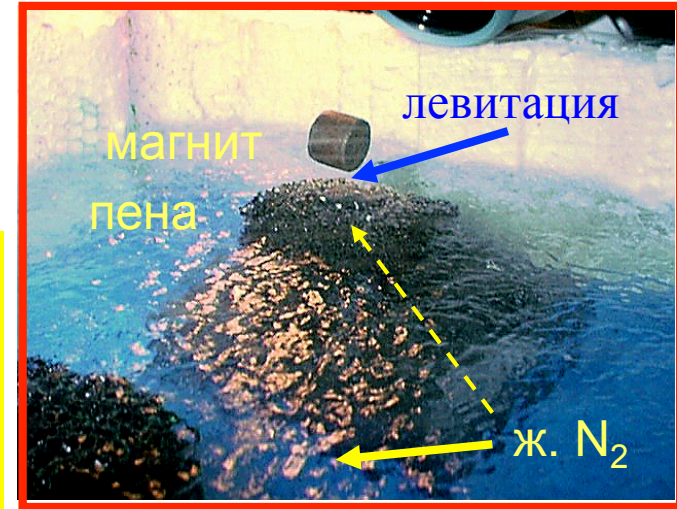
# Транспортные свойства



# Пористая керамика



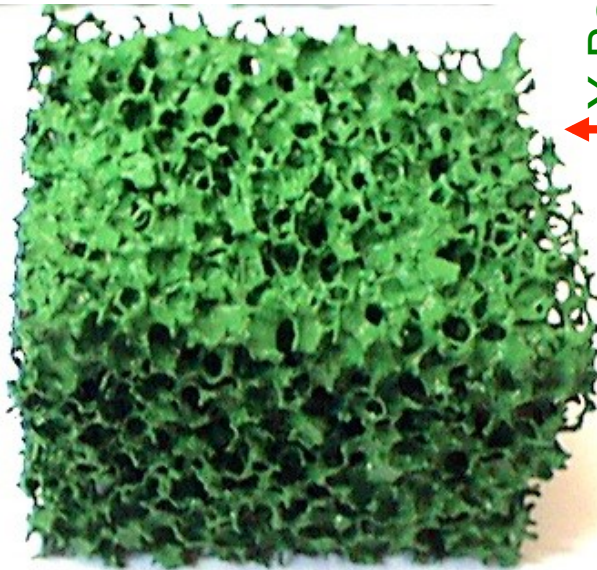
Пенополиуретан  
(пре-форма)



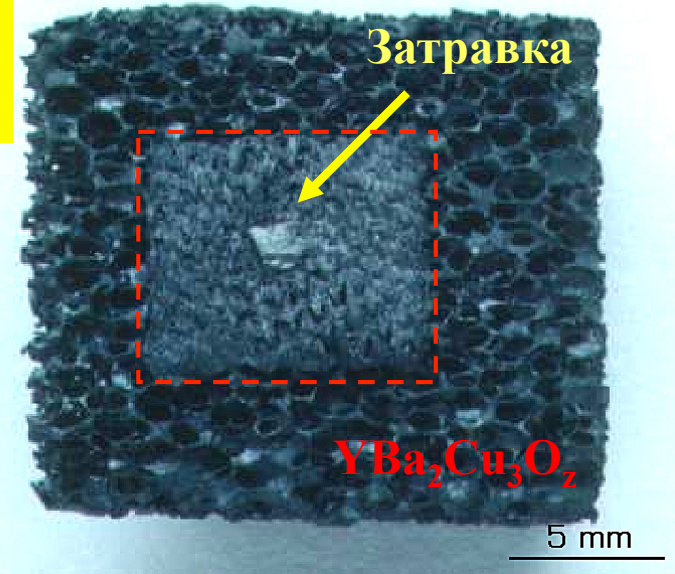
$Y_2BaCuO_5$   
(«зеленая фаза»),  
3-5 % ПВС

ограничители  
предельно  
допустимого  
тока:

- $\Omega_{j < lim} = 0$
- $\Omega_{j > lim}$  велико
- $\tau \rightarrow 0$
- E / N<sub>2</sub> (ж)

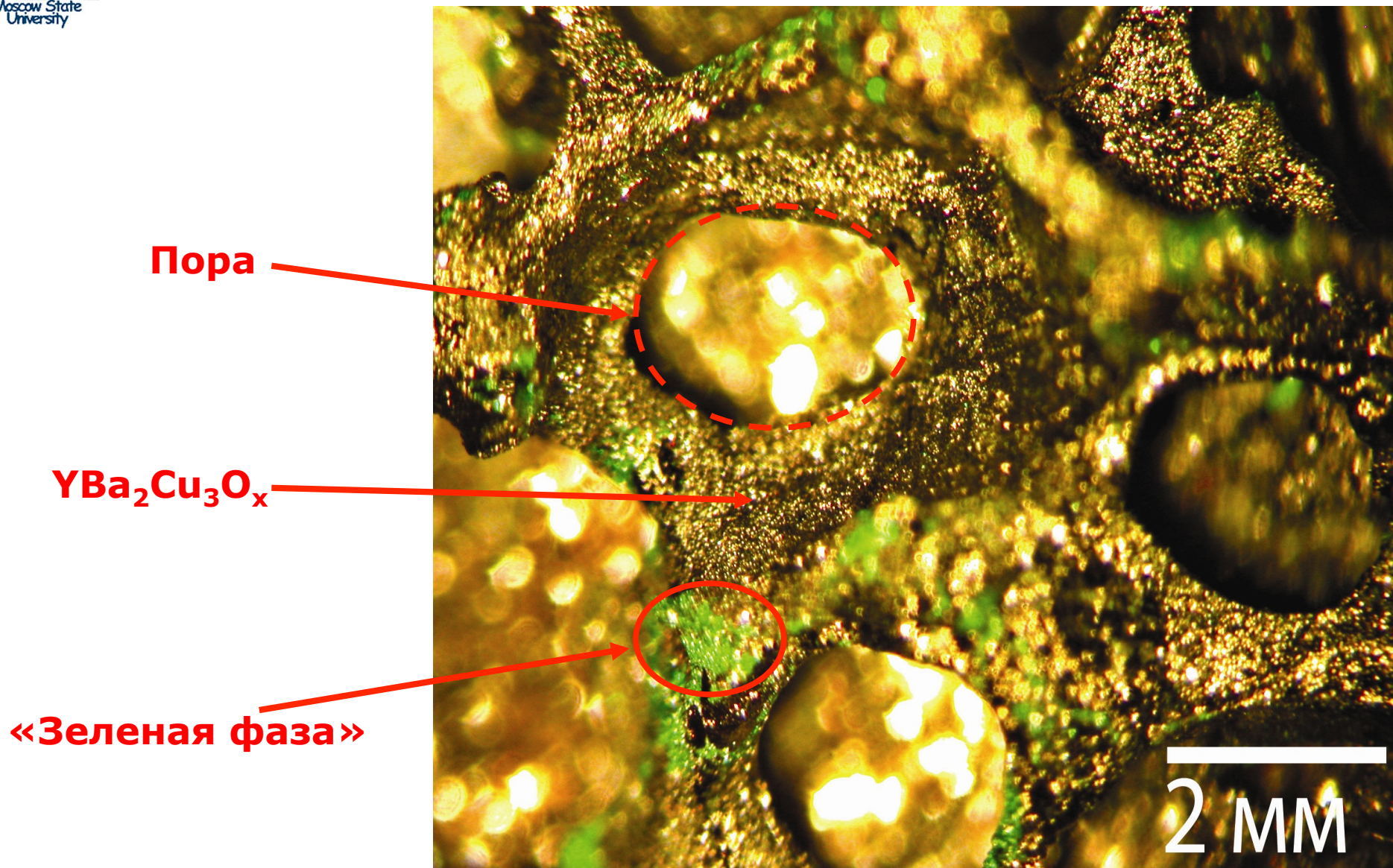


~500°C,  
выжигание орг.в-в  
**Пропитка расплавом**  
**Ba-Cu-O-F-Ag**  
~950°C < T<sub>p</sub>,  
охлаждение

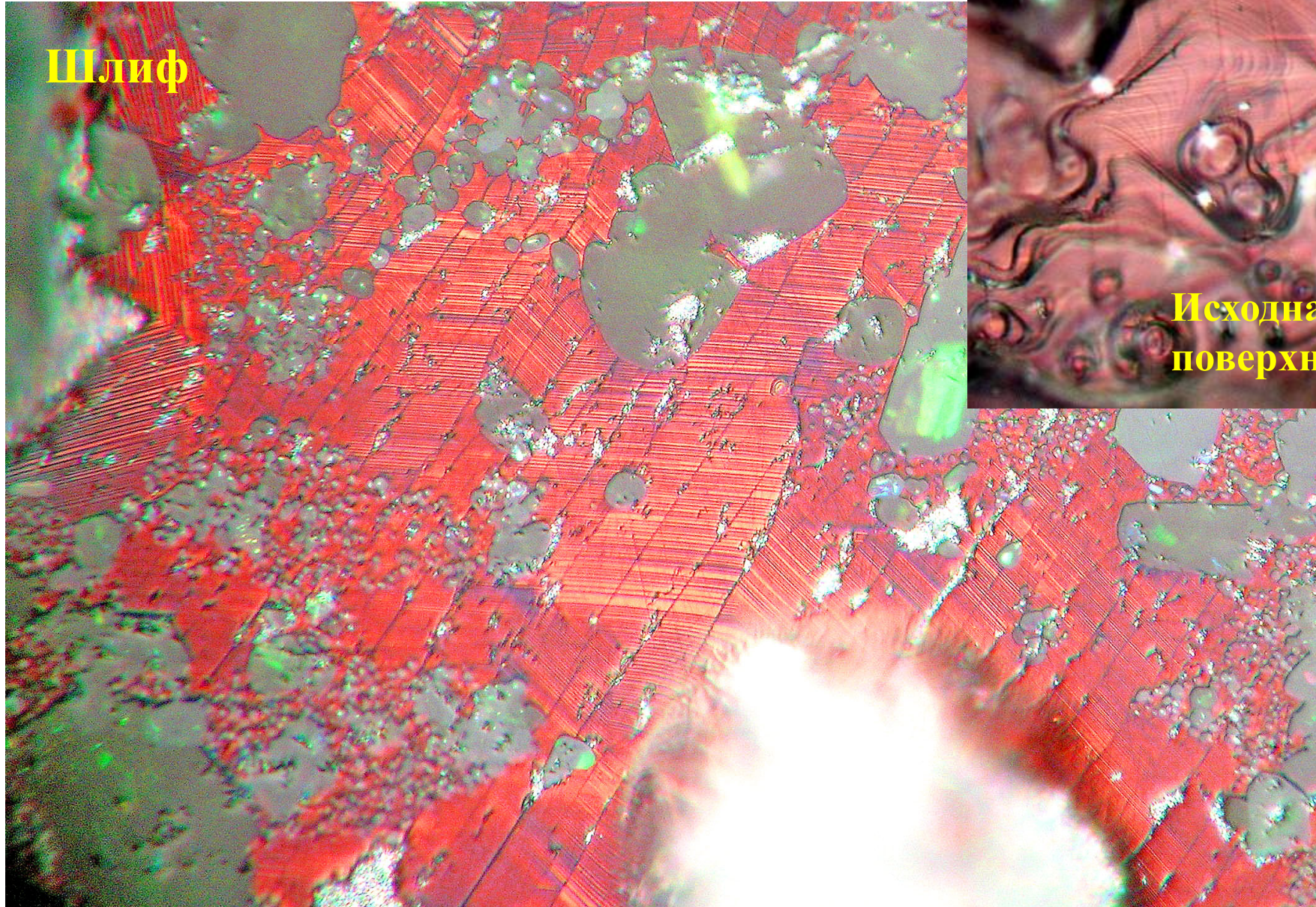




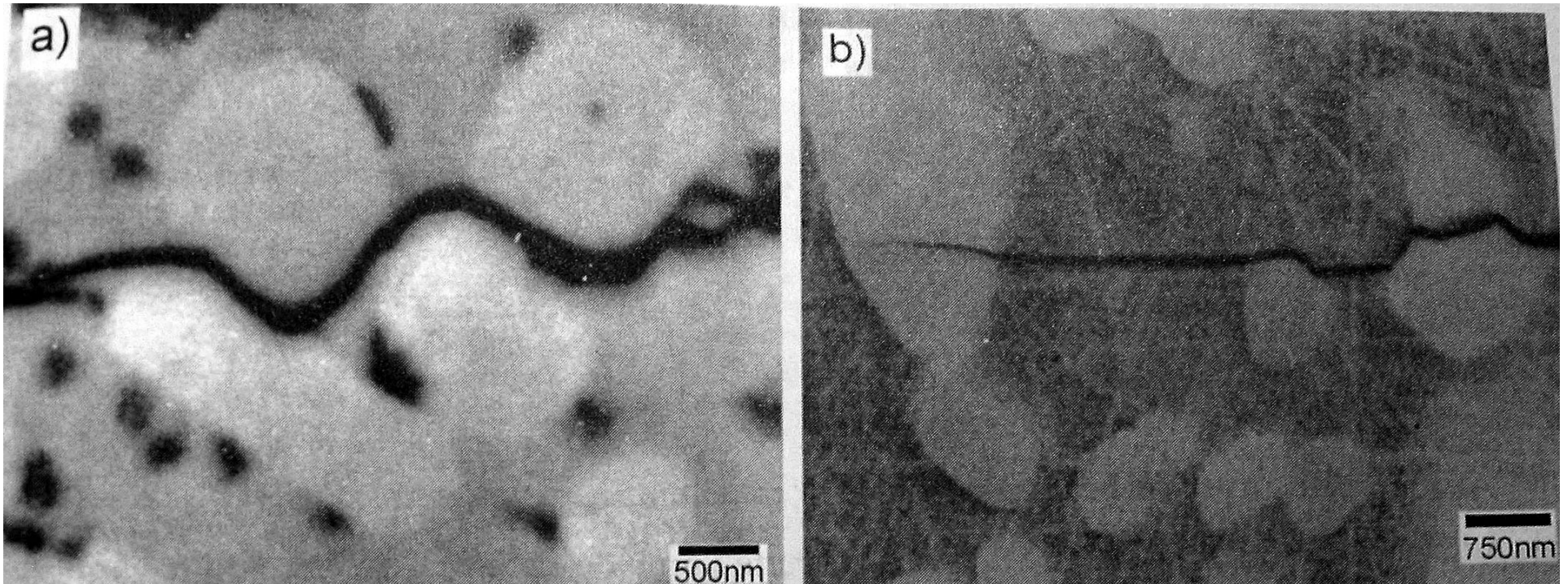
# Макроструктура



# Микроструктура



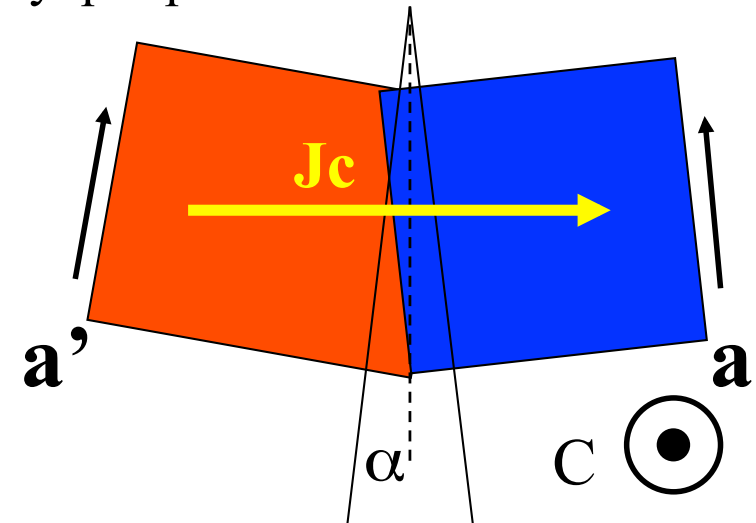
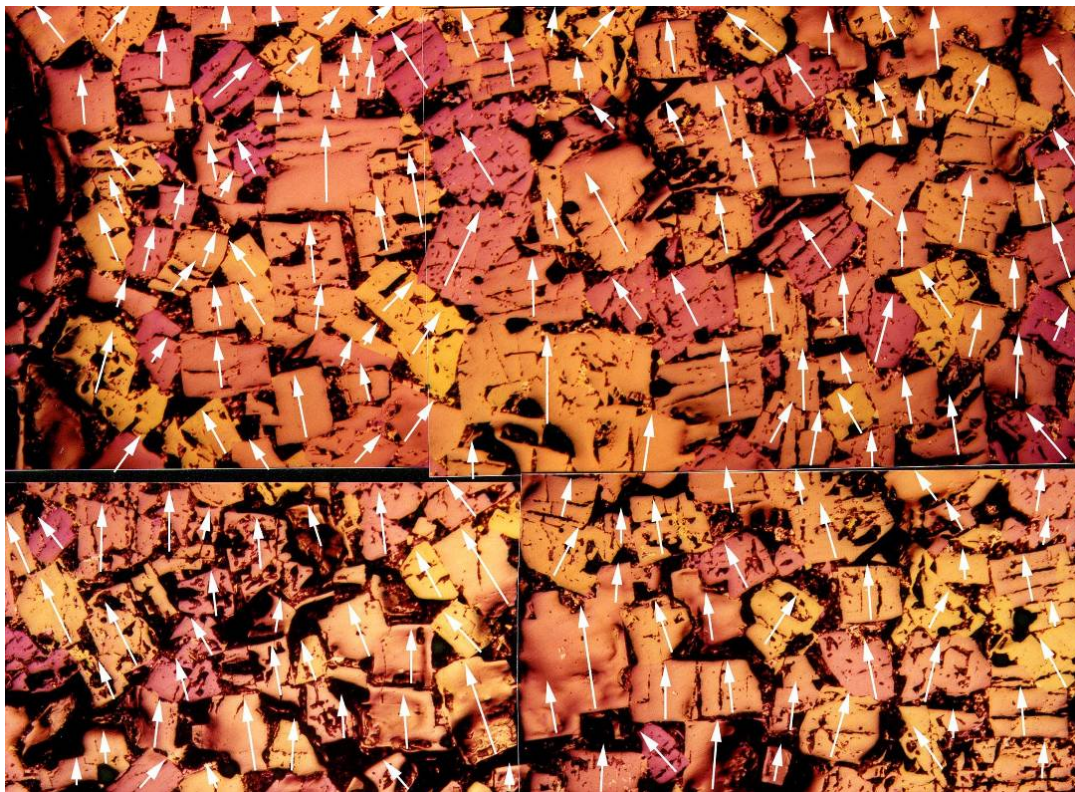
# Композит на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ – $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ фаз



До 40 масс.% «фазы 211»

# Текстурирование

**-взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в поликристаллическом функциональном материале**  
(максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)



**Критично: двусное текстурирование («сильные связи» для повышения  $J_c(B)$ )**  
**Разориентации в  $10^0$  – падение тока на 1-2 порядка**

**-создание упорядоченных структур из отдельных ЭЛЕМЕНТОВ** (нелинейные системы)



# Методы текстурирования

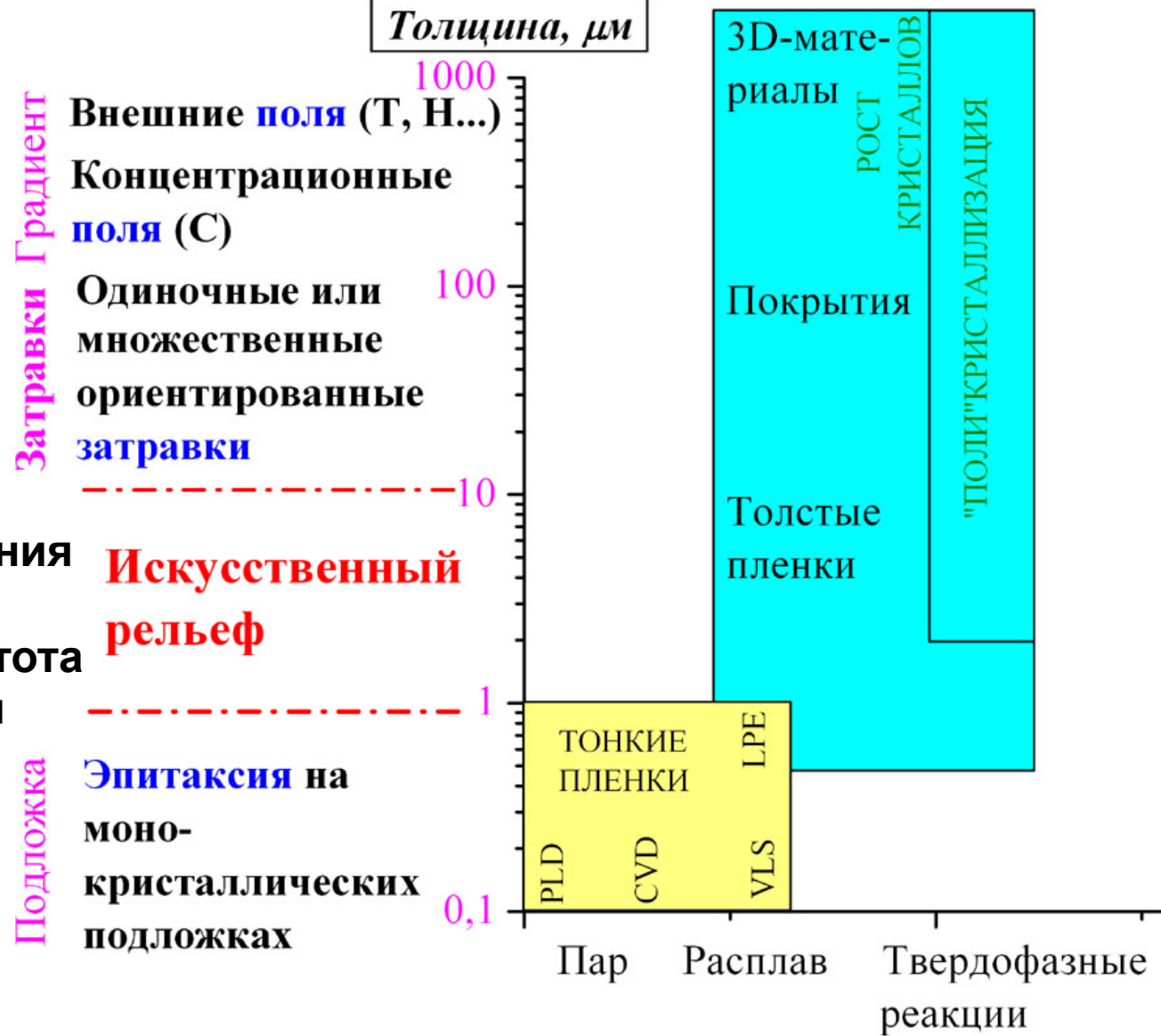
**$J_c$  ("intra")**

Рекордные абсолютные характеристики

Лучшие удельные и абсолютные значения функциональных характеристик, простота получения покрытий

Рекордные удельные характеристики

**$J_c$  ("inter")**



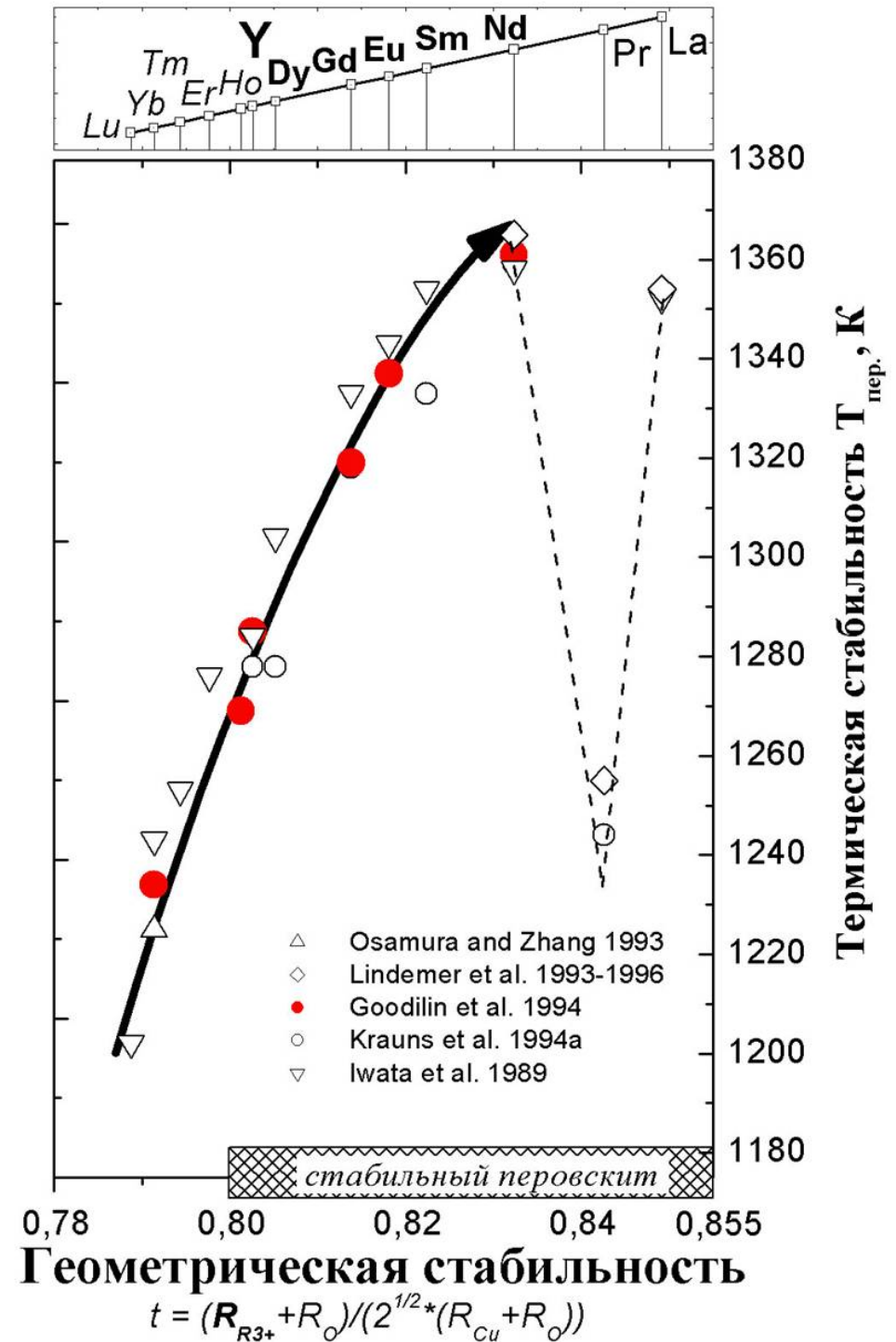


# Типы границ

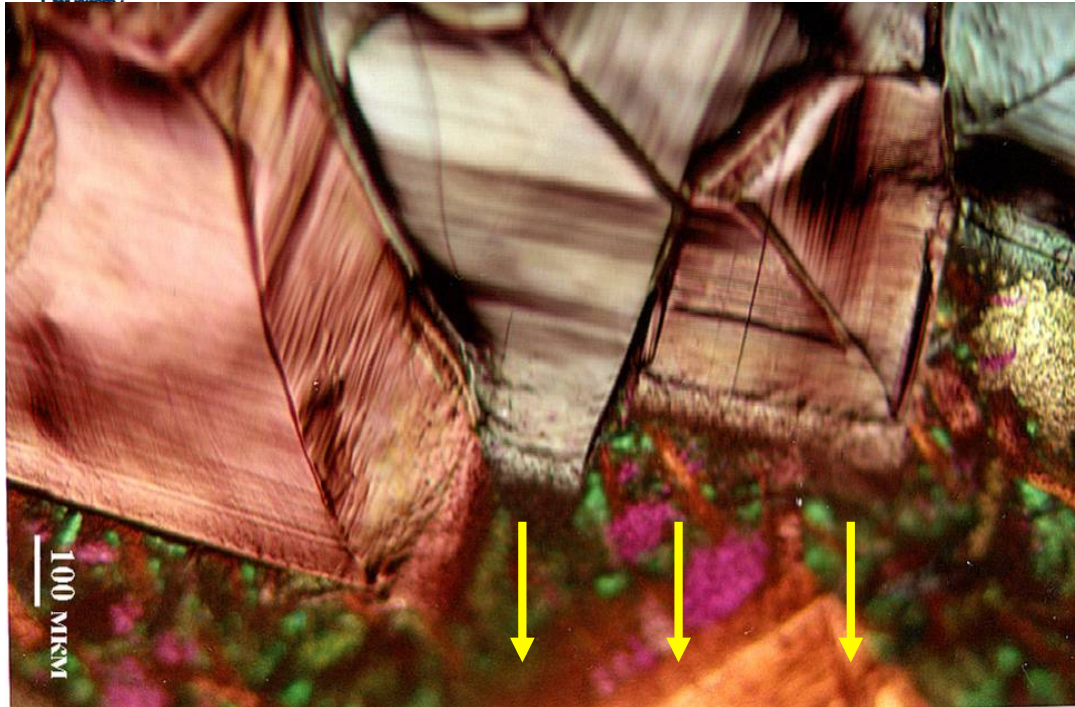
Модель	Описание	Преимущества и недостатки
Weak links (слабые связи)	Падение критического тока на границах разориентированных зерен керамики, или при наличии тонких диэлектрических прослоек, сквозь которые возможно «туннелирование» криттока	Описывается физической моделью «сверхпроводящего стекла», применима теория полевой зависимости падения криттока во внешнем магнитном поле для джозефсоновских контактов, хорошо применима для мелкокристаллических спеченных керамик
Tilt/twist boundary (поворотные и «перекрученные» границы)	Классификация высокоугловых границ на параллельные оси с (tilt boundary) и перпендикулярные оси с (twist boundary)	Основанна на значительной кристаллографической анизотропии 123 фазы и анизотропии ее физических свойств
"Brick-wall" (модель «кирпичной стены»)	Для формирования высокого транспортного тока важное значение имеют поворотные границы, образующие максимальную поверхность контакта между кристаллитами	Структурный критерий - соразмерность длины когерентности с расстоянием между сверхпроводящими плоскостями, поэтому модель объясняет различия в значении криттоков для аксиальнотекстурированных ВТСП (особенно основе висмутовых материалов), однако не учитывает прохождение тока через высокоугловые границы вдоль плоскости $ab$
"Railway switch" (модель «железнодорожных стрелок»)	Протекание тока через межкристаллитные границы по плоскостям, вместе с током, проходящим через поворотные границы, связи формируют трехмерную сетку	Наиболее применима для висмут-содержащих сильнотекстурированных материалов
Модель площади «сильно связанных» участков, HABLE - high-angle-but-low-energy boundary	Величина криттока зависит от площади «сильно связанных» участков межкристаллитной границы, вероятность «сильной связи» между двумя взаимно ориентированными кристаллитами значительно выше, чем в случае их взаимной разориентации	Возможен расчет суммарного протекающего криттока, основанный на учете вклада различных ансамблей кристаллитов с различной ориентацией зерен и энергии межкристаллитных границ, который коррелирует с экспериментальной визуализацией распределения криттока в различных ВТСП с помощью магнитооптических измерений

# Влияние РЗЭ

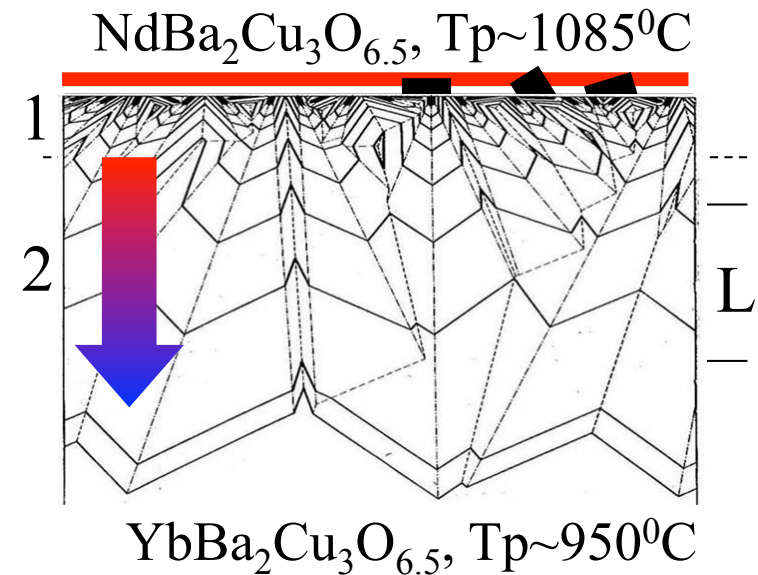
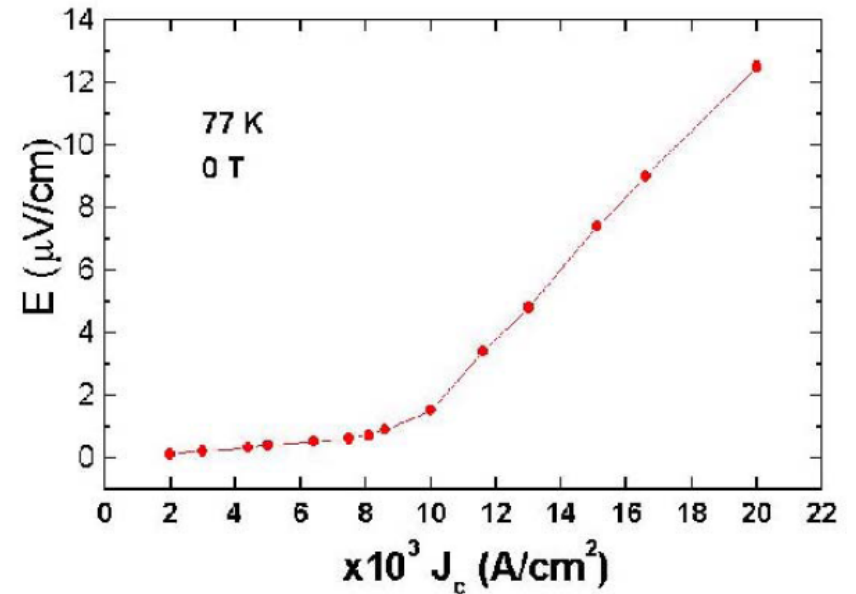
R	Конф.	Степ. окисл.	$r(R^{3+}), \text{Å}^*$ (КЧ=8)
La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.30
Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	+3 (+4)	1.27
Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.25
Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	+3 (+2)	1.22
Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	+3 (+2)	1.21
Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.19
Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1,17
Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	+3	1.16
Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	+3 (+2)	1.13
Y	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	+3	1.16



# Концентрационный градиент



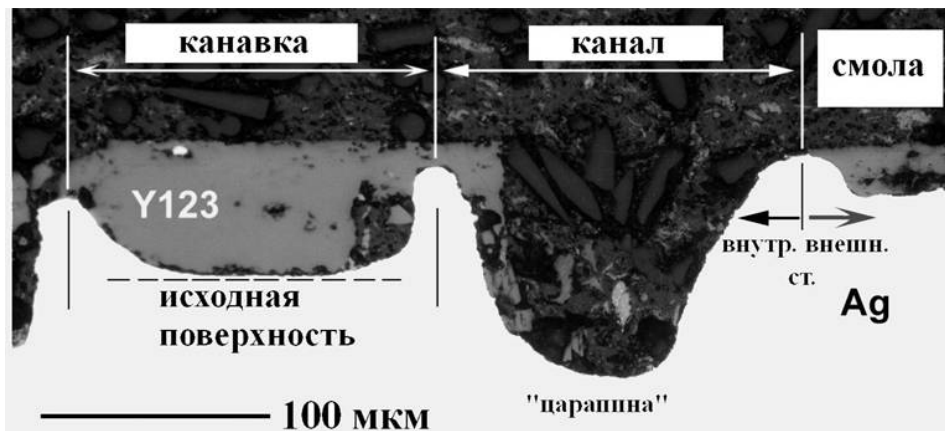
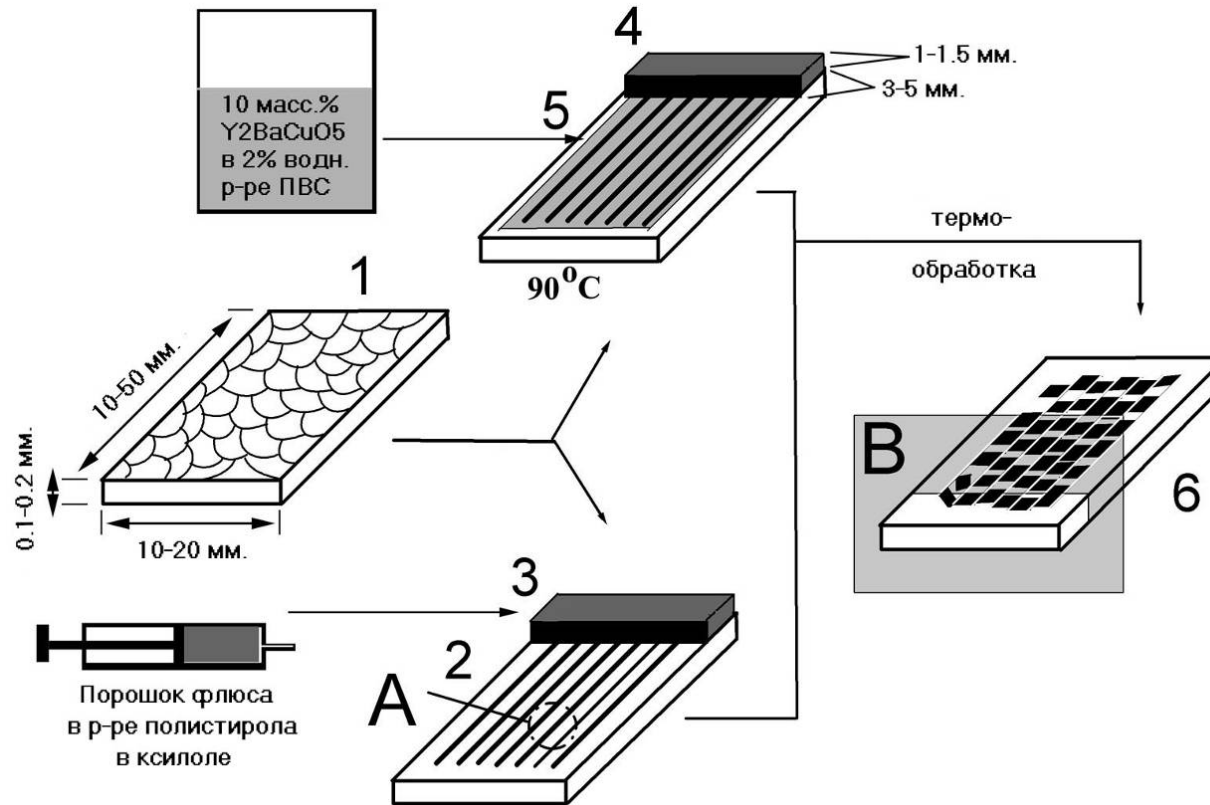
«Селекция» («выживание») наиболее быстрых направлений в ансамбле растущих кристаллитов предопределяет направление развития всего ансамбля (текстура)



Идея: G.J.Schmitz, ACCESS e.V.



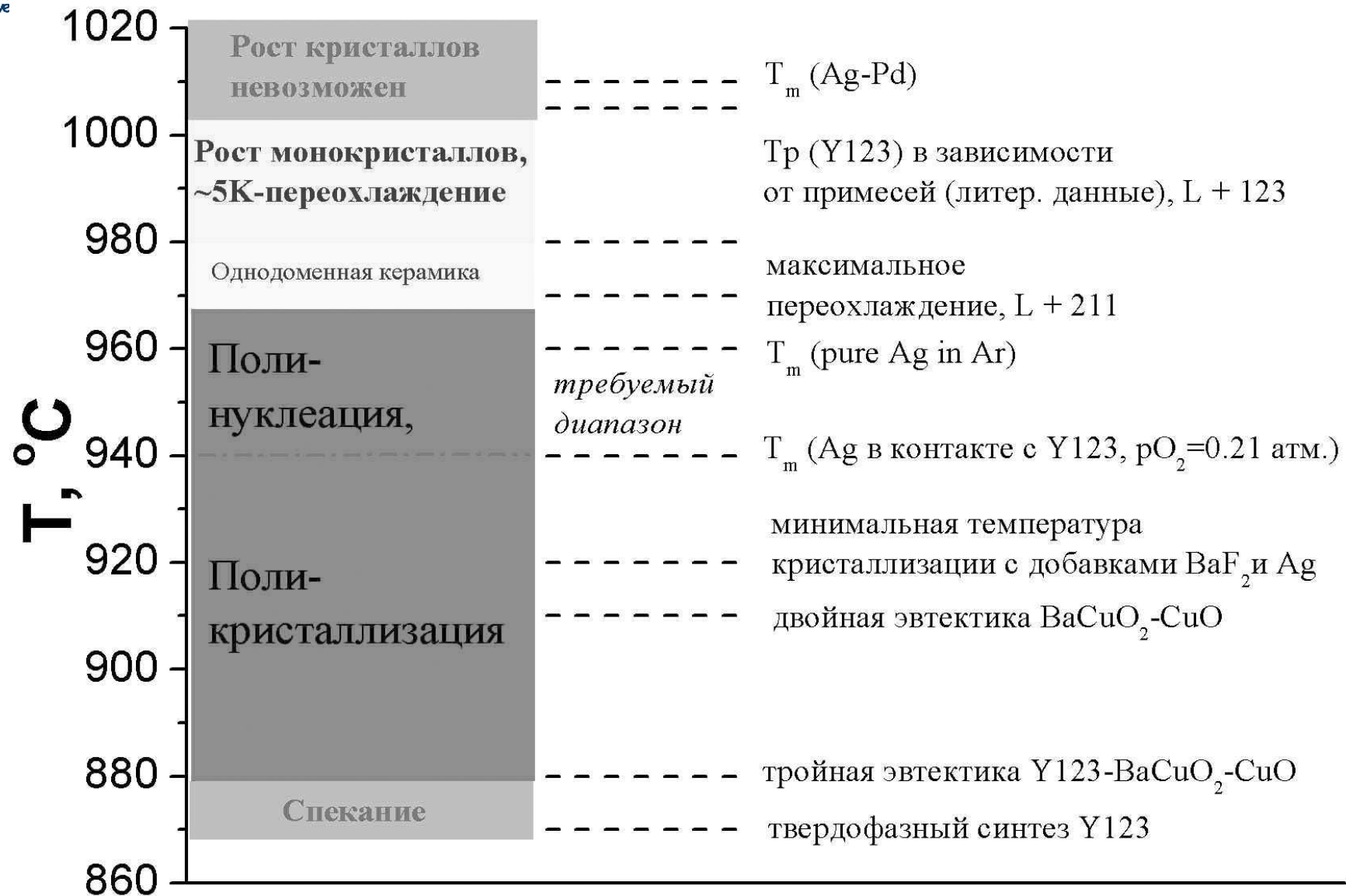
# Рельеф



## Графотекстурирование:

- «геометрическое поле»
- отсутствие больших градиентов концентрации и температуры
- стационарность условий

# Получение покрытий





43

# Графотекстурирование



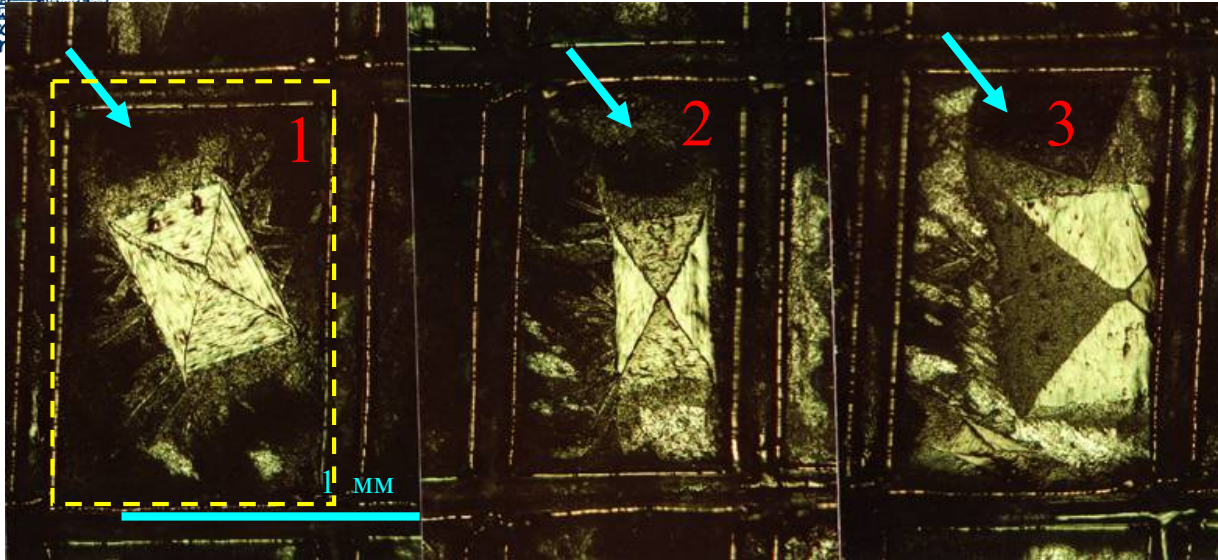
**Основные факторы:**  
 размер, форма крист., з/о, мениск, «кучность» ансамбля кристаллитов, кристаллизационное давление, подвижность (ж.ф.),...

Любой участок ленты ориентирует ВТСП-одинаково → можно кристаллизовать ленты ЛЮБОЙ длины и образцы сложной формы в однородном температурном поле за один цикл



44

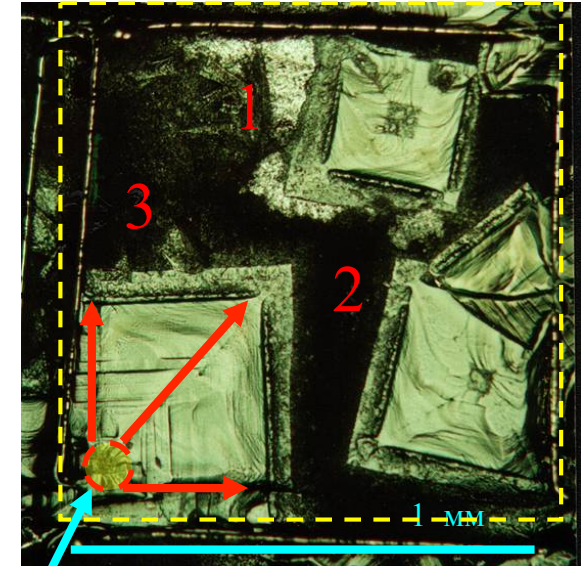
# Роль искусственного рельефа



**В** ячейке,  
разориентация

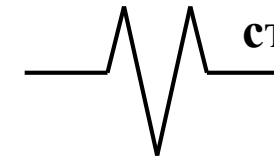
**Близко**  
к стенке

**На** стенке,  
ориентация

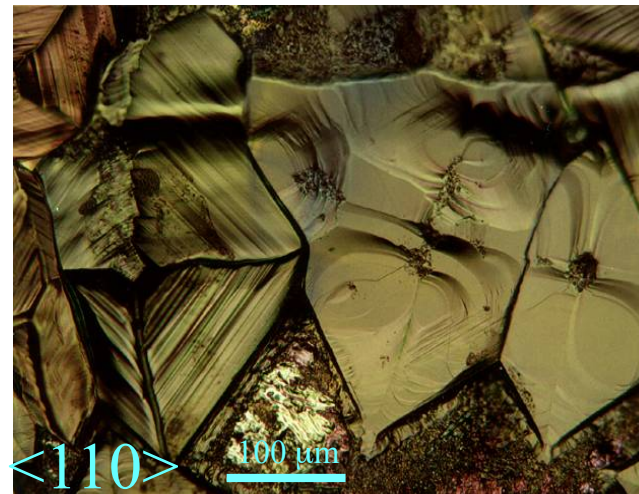
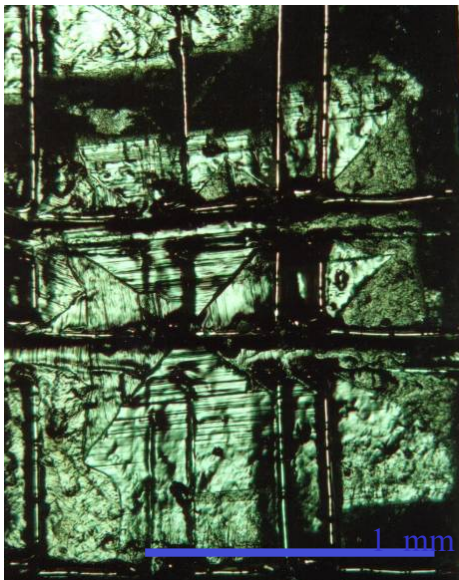


**Две**

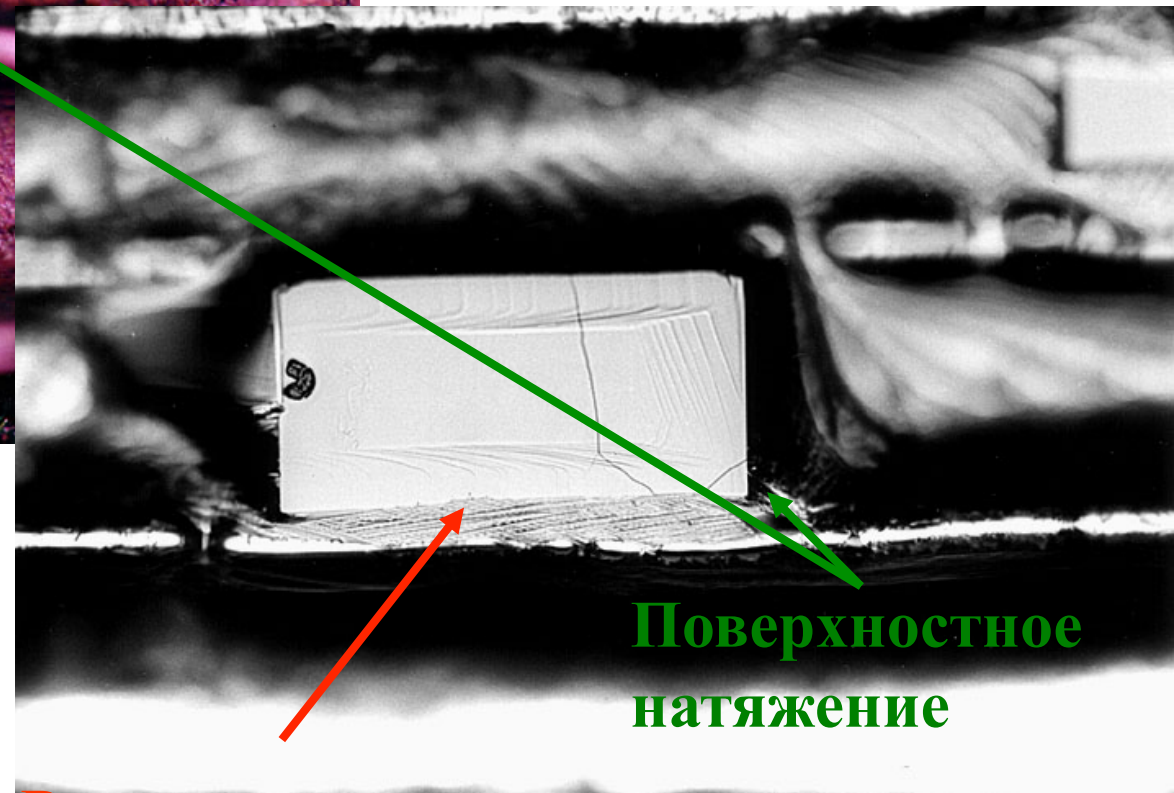
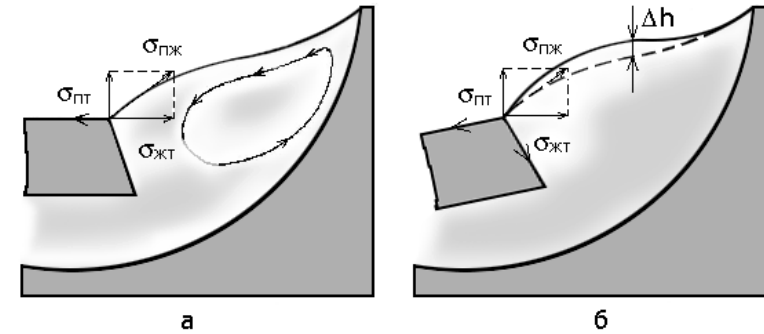
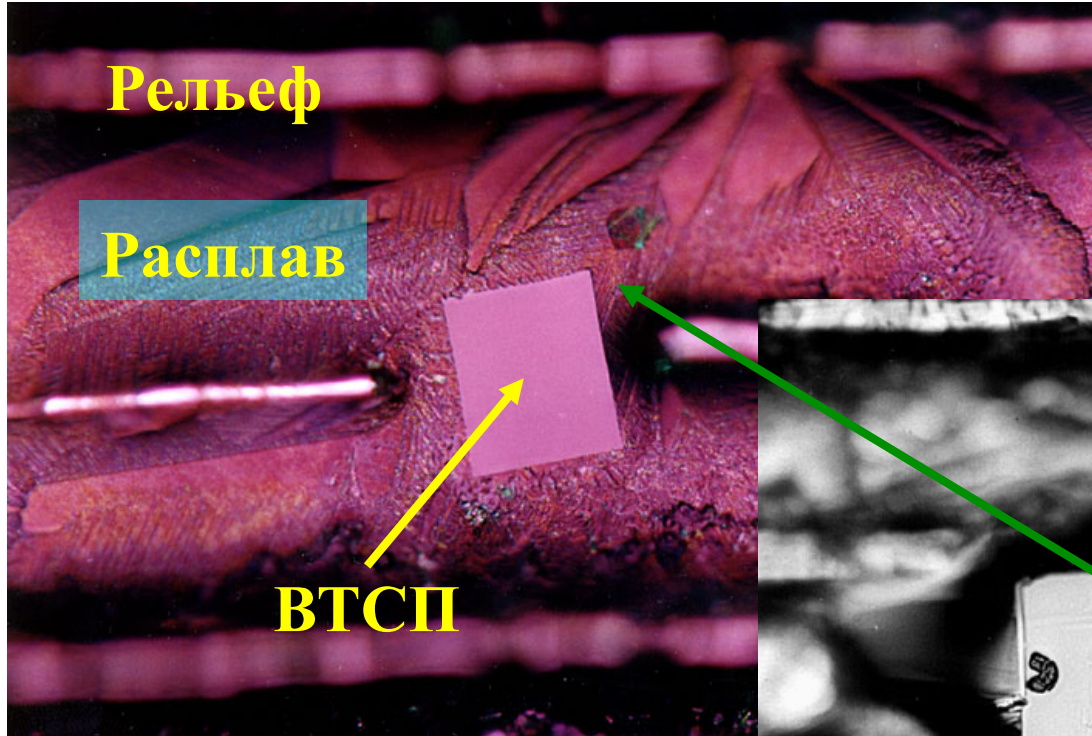
перпендикулярные  
стенки



- Рост кристаллов около элементов рельефа**
- Контакт со стенкой
  - Симметрия рельефа
  - Один кристалл на ячейку

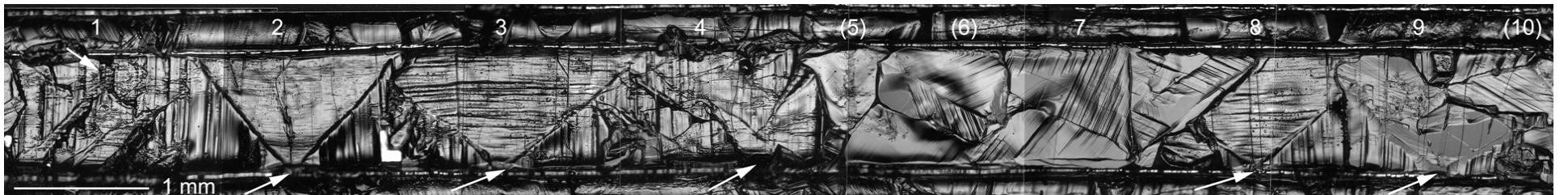
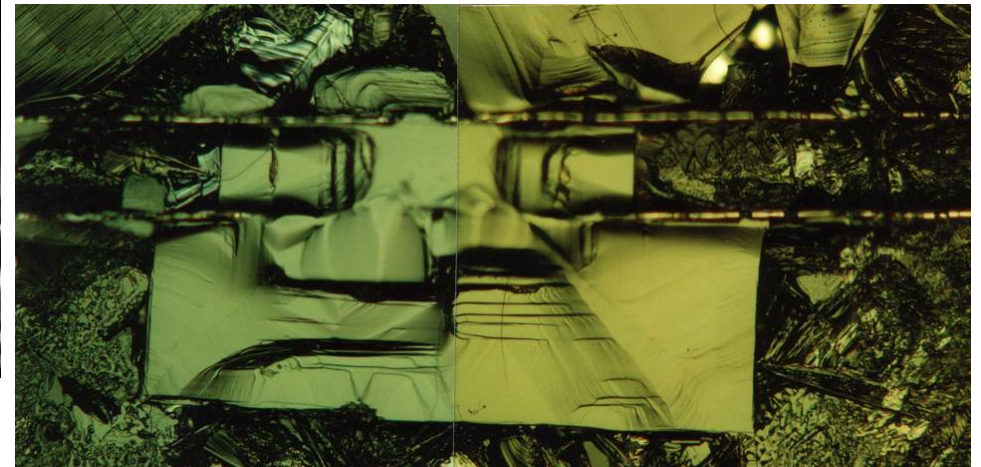
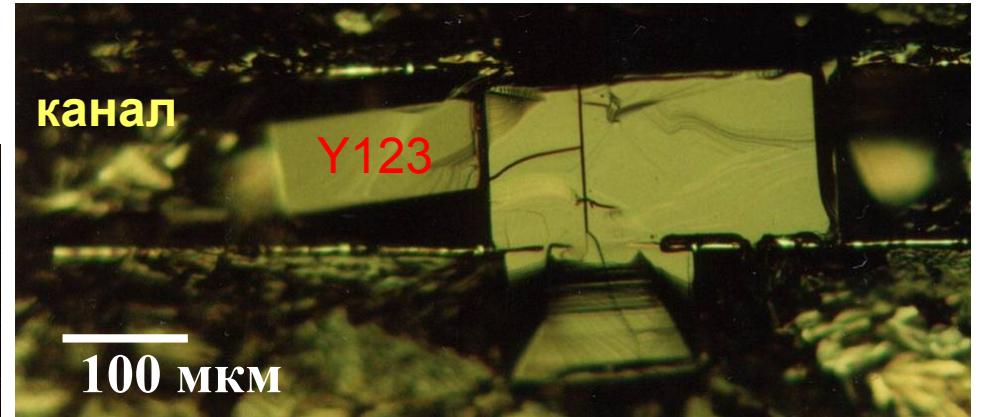


# Подвижная среда

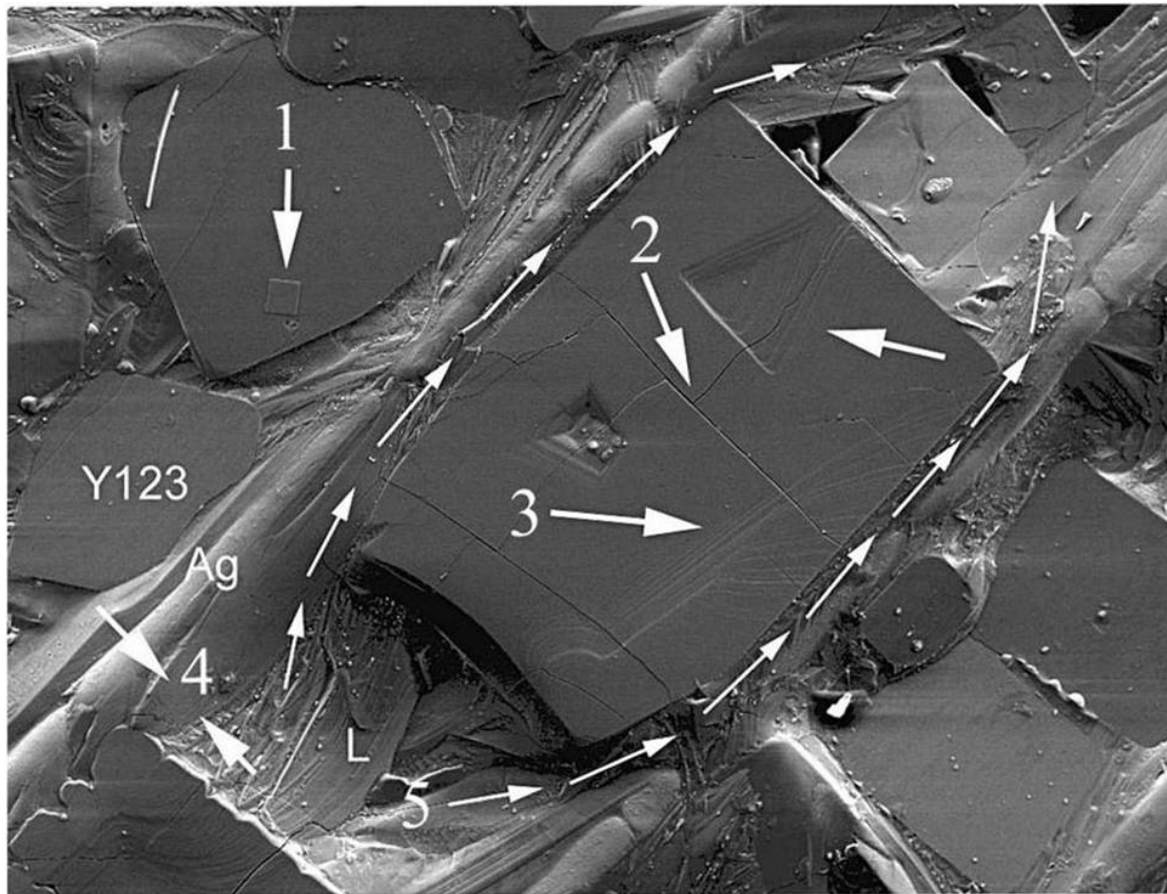


**Рост от краев к центру  
 за счет террас/слоев**

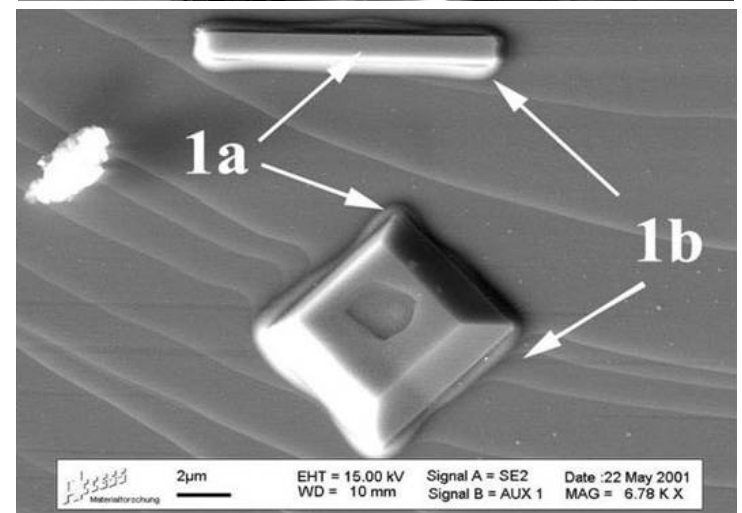
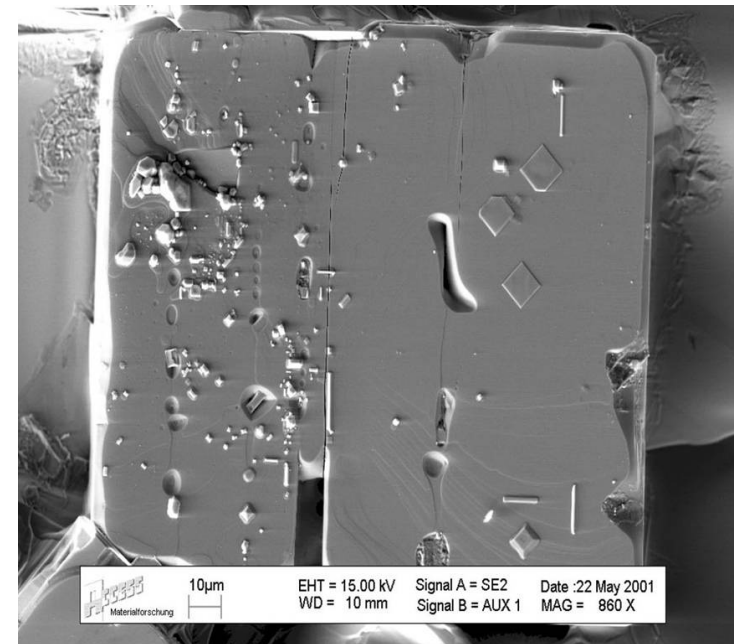
# Центры кристаллизации



# Микроструктура



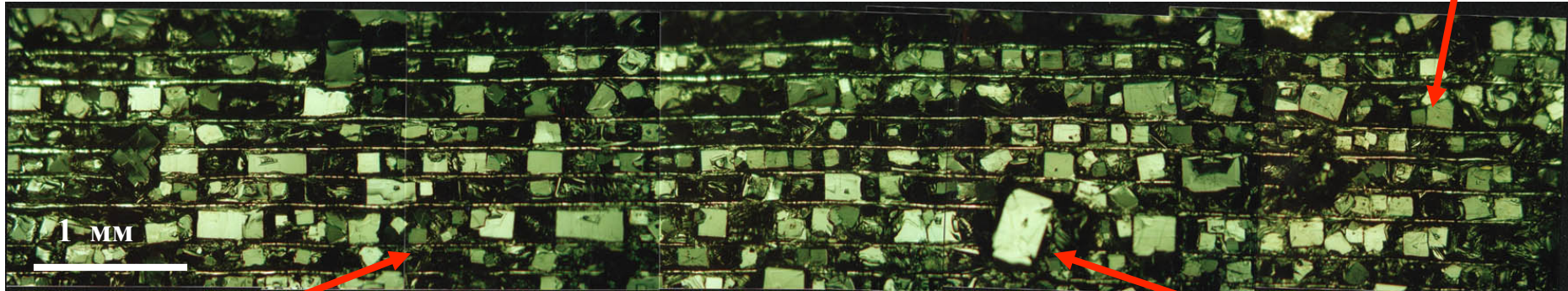
1 -  $BaCuO_2$ , 2 - трещины, 3 –  
послойный рост, 4 - мениск,  
“Y123” – кристаллиты в  
широкой канавке



# Ориентация кристаллитов

~100 экспериментов (15 типов рельефа): до 90% ориентации

«Кристалл-кристалл»

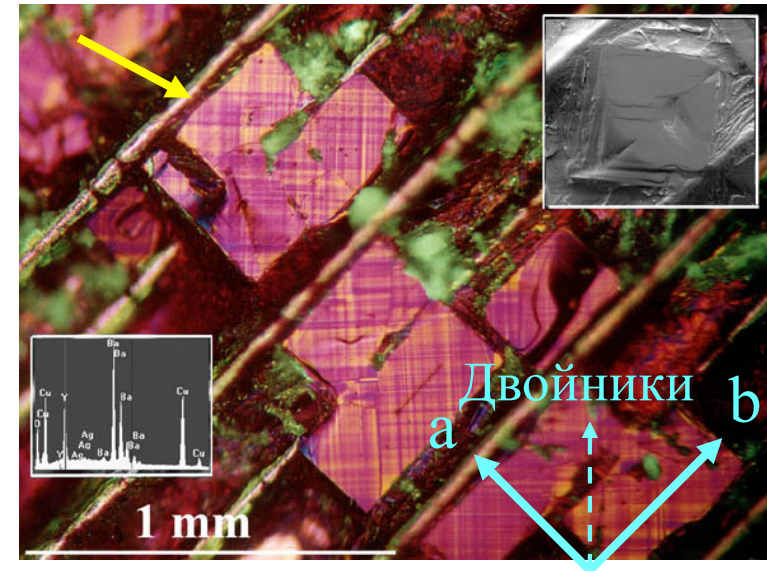


Параллельные  
внутренние стенки  
канавок

75% из 220 кристаллов  
полностью ориентированы  
на площади 8-9 мм<sup>2</sup>

Неориентированный  
кристалл на поверхности

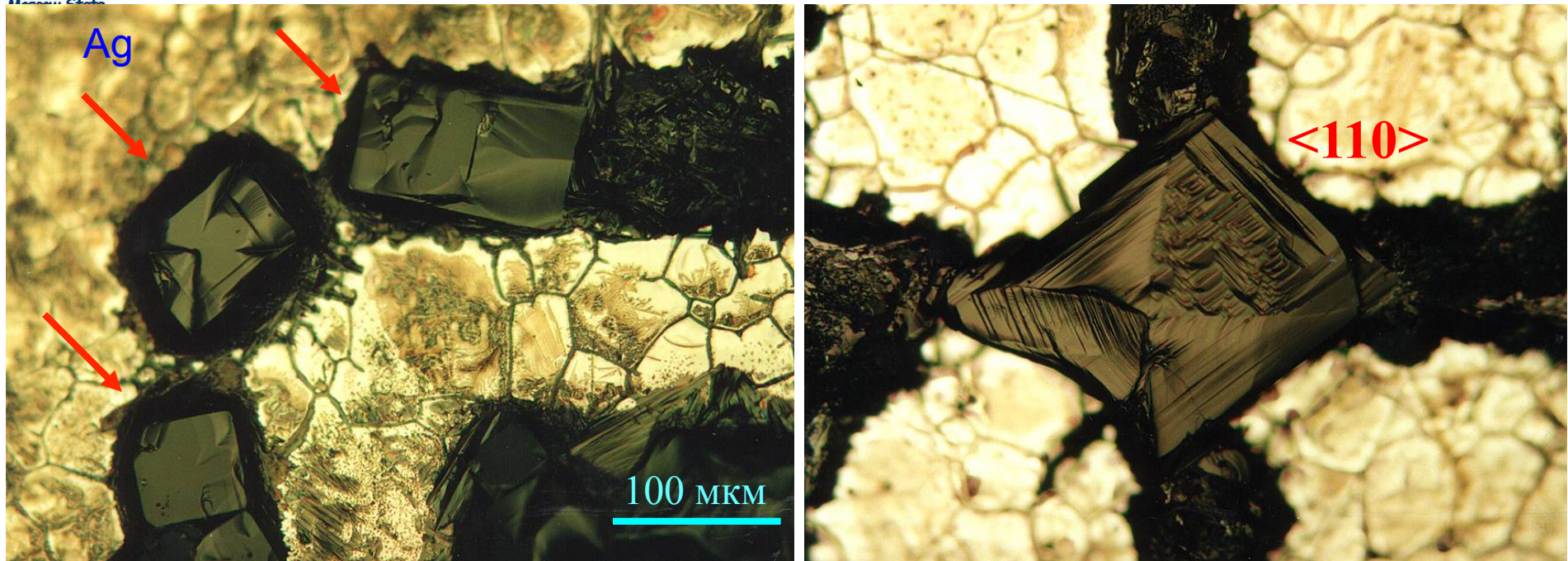
- ✓ Соответствующий по симметрии рельеф (ось второго порядка, пластинки),
- ✓ Соответствие размеров кристаллов и элементов рельефа (около 100 мкм),
- ✓ Геометрические ограничения роста (две параллельные стенки),
- ✓ Контроль зародышеобразования (вблизи элементов рельефа)



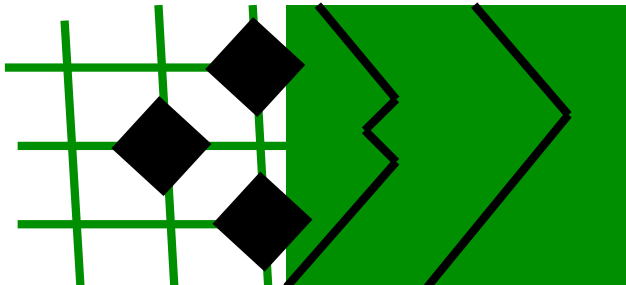




# «Умные» затравки



Пропитка расплавом структуры, полученной на поверхности серебра методом трафаретной печати



$T \downarrow$  - образование центров кристаллизации и рост «затравок» в **требуемой** ориентации

$T \downarrow \downarrow$  - развитие фронта кристаллизации в основном поле в той же ориентации

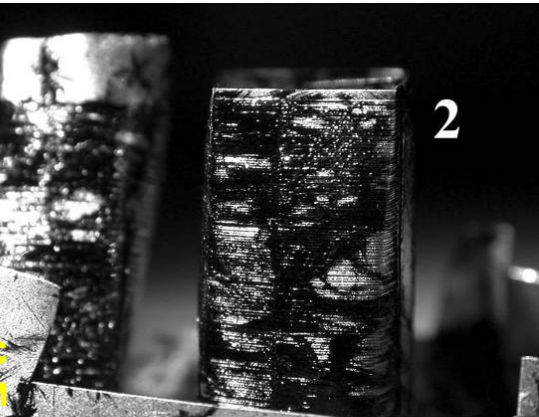


# “Самотекстурирование”

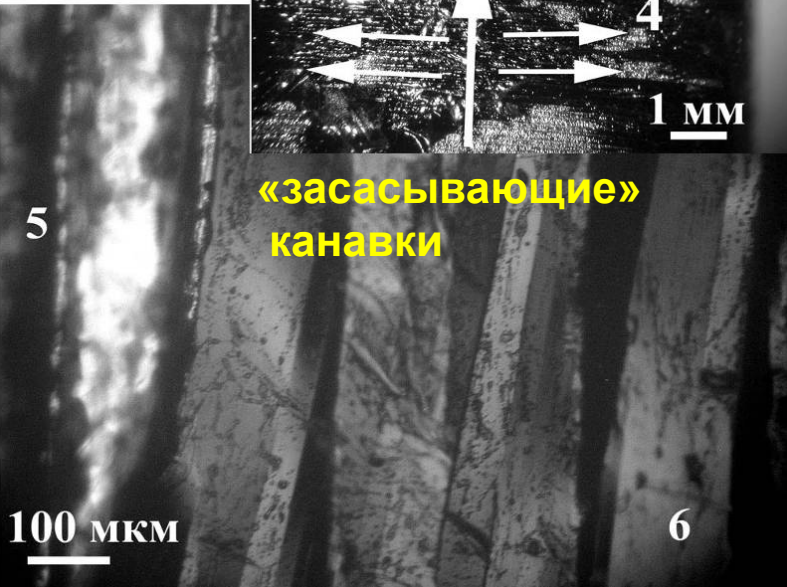
Прототип  
ВТСП-  
катушки

Ag-ванна с  
расплавом  
ВТСП

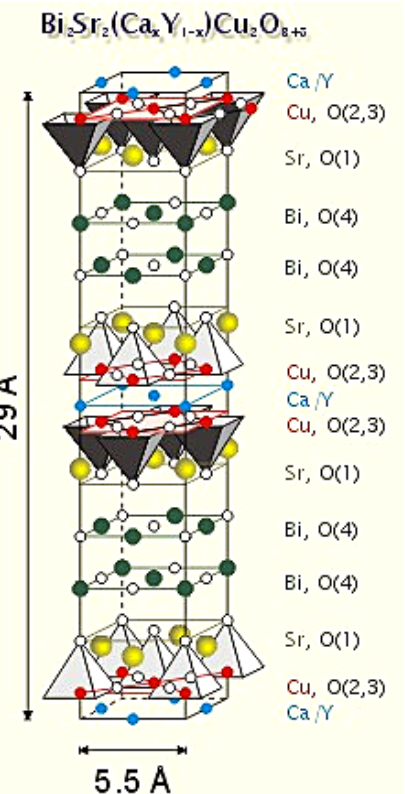
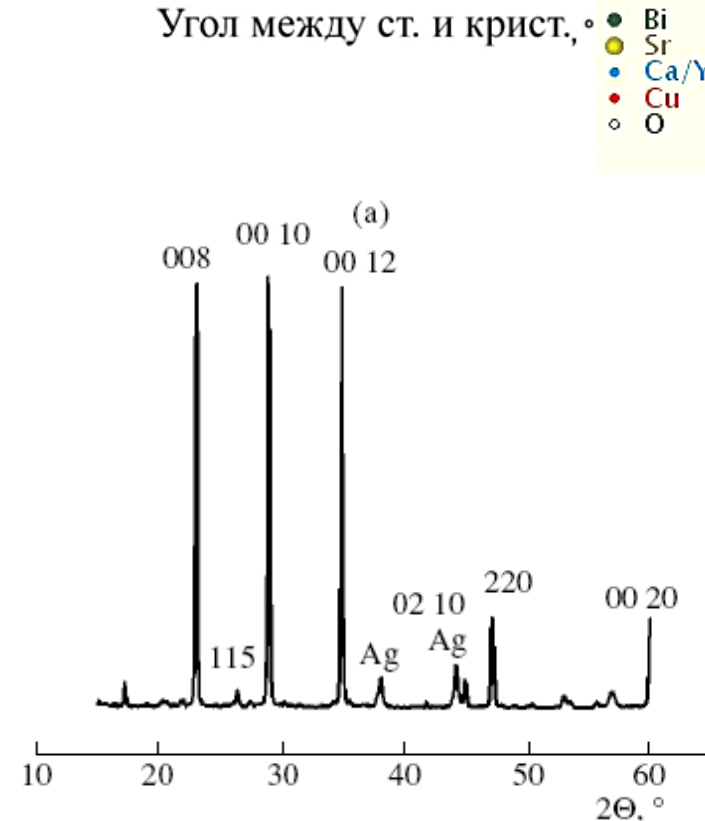
1 см



«засасывающие»  
канавки



АЕС+CF+melt =  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  
Ag, 920-880 °С,  
охлаждение  
~1-3 °С/ч, воздух





# Литература

1. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников, Успехи Химии, 2000, т.69, н.1, с.3-40.
2. А.М.Абакумов, Е.В.Антипов, Л.М.Ковба, Е.М.Копнин, С.Н.Путилин, Р.В.Шпанченко. Успехи Химии, 64, 769 (1995)
3. М.Г.Мнеян, Сверхпроводники в современном мире, М.Просвещение, 1991, 69 с.
4. *Высокотемпературные сверхпроводники.* (Под ред. Д.Нелсона, М.Уиттингема, Т.Джорджа), Мир, Москва, 1988
5. *ЖВХО им.Д.И. Менделеева*, 34, 436-536 (1989)
6. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников.* (Под ред. Д.М.Гинзберга). Мир, Москва, 1990
7. *Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Вып.1.* (Под ред. А.А. Киселева), Машиностроение, Ленинград, 1990
8. Дж.Блейкмор. *Физика твердого тела.* Мир, Москва, 1988, С.325
9. И.Е.Аршакян, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Неорган. материалы.* 30, 824 (1994)