

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 548.736.442.6:538.945

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА СТРУКТУРУ $YBa_2Cu_3O_y$

© 2019 г. И. Б. Бобылев^{а,*}, Н. А. Зюзева^а, С. В. Наумов^а

^а Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева, Екатеринбург, Россия

* e-mail: bobylev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 30.01.2019 г.

После доработки 14.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Исследовано влияние паров простейших циклических углеводородов при низких температурах (200–300°C) на структуру $YBa_2Cu_3O_y$ (123) с высоким ($y = 6.96$) и низким ($y = 6.3$) содержанием кислорода. Установлено, что при низкотемпературной обработке в парах этих углеводородов происходит гидратация 123. При этом в $YBa_2Cu_3O_y$ образуется оптимальное количество планарных дефектов упаковки, а также появляются включения вторых фаз за счет восстановления меди, которые, являясь центрами пиннинга, способны улучшать критические свойства ВТСП-материалов в высоких магнитных полях.

Ключевые слова: ВТСП, гидратация, структура, циклические углеводороды

DOI: 10.1134/S0044453719120045

В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на создание искусственных центров пиннинга в ВТСП-материалах на основе соединений $YBa_2Cu_3O_y$ (123). Помимо образующихся в процессе синтеза микрочастиц примесных фаз [1, 2], перспективны эндогенные структурные дефекты и включения вторых фаз, которые могут быть созданы путем низкотемпературной обработки в различных газовых средах [3–6]. Кроме того, интеркаляция некоторых химических примесей может приводить к появлению дополнительных центров пиннинга и, как следствие, к увеличению критического тока [7].

В [8–16] было установлено, что гидрирование и гидратирование 123 при температурах 150–200°C существенно изменяют его структуру. В частности, обработка в парах воды или в атмосфере водорода приводит к расщеплению Cu–O-цепочек и к переходу 123 в фазу псевдо-124. Данная фаза отличается от фазы $YBa_2Cu_4O_8$ (124) наличием в расщепленных цепочках вакантных позиций меди и кислорода [15].

В [14, 16] было показано, что последующий после обработки в парах воды или в водороде высокотемпературный отжиг текстурированных образцов $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ существенно улучшает их токнесущую способность в высоких магнитных полях. Это связано с появлением в ходе низкотемпературного отжига планарных дефектов упаковки (расщепленные Cu–O-цепочки), являю-

щихся центрами пиннинга. Положительный фактор гидрирования – появление вследствие частичного восстановления меди включений посторонних фаз, которые могут служить точечными центрами пиннинга [14]. В [17, 18] исследовано взаимодействие ВТСП с нафталином и бензопирилом. Были обнаружены свидетельства того, что внедрение плоских органических молекул между слоями решетки $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ заметно улучшает их критические характеристики.

В настоящей работе исследовали влияние паров простейших циклических органических соединений на структуру и свойства $YBa_2Cu_3O_y$ с различным содержанием кислорода ($y = 6.3$ и 6.96). Органические соединения могут служить источниками воды в случае протекания реакции их окисления [19]. Поэтому обработка в парах циклических углеводородов может повлиять на структуру 123, аналогично обработке в парах воды. Предполагаем, что взаимодействие паров циклических соединений с 123 будет протекать по другому механизму по сравнению с действием паров воды и может позволить минимизировать негативные явления, связанные с гидролизом на межзеренных границах. Данное предположение основано на том, что в осушенной атмосфере, содержащей только пары органических соединений, на поверхности зерен не адсорбируются молекулы воды, а, следовательно, исключается

Таблица 1. Изменение массы (Δm) образцов после обработки в течение времени τ_1 (при 200°C) и τ_2 (при 300°C), фазовый состав образцов CuO

Обработка образцов	τ_1 , ч	τ_2 , ч	Δm , %
в парах бензола	15	—	0
	—	30	–0.02
в парах толуола	25	—	0
	—	15	–0.03
в парах анилина	15	—	0
	—	15	0.02

развитие гидролиза. Кроме того, эти органические соединения могут проявлять восстановительные свойства.

Взаимодействие циклических углеводородов с 123 может протекать по различным механизмам, но при относительно низких температурах химические процессы в присутствии оксидов переходных металлов всегда носят каталитический характер [19]. Поэтому в работе исследуется также возможность катализа реакции окисления циклических углеводородов соединениями, содержащими оксид меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали таблетки CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ массой ~0.5 г, полученные по стандартной керамической технологии [20]. Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ имели кислородный индекс $y = 6.96$ и 6.3. Заданное содержание кислорода достигали в ходе отжига при $t = 400$ и 900°C соответственно. Термообработку образцов проводили при $t = 200$ и 300°C в течение 10–70 ч в атмосфере сухого воздуха, насыщенного парами бензола, толуола или анилина. Изменение массы образцов определяли методом гравиметрии. Погрешность измерения составляла 0.005%. После низкотемпературной обработки некоторые образцы подвергали отжигу в сухом воздухе при $t = 200$ – 900°C в присутствии индикатора CoCl_2 , который изменяет окраску в зависимости от влажности атмосферы и позволяет качественно судить о появлении в ней воды.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре “Empyrean” фирмы PANalytical в медном излучении (CuK_α). Расчеты кристаллической структуры, уточнение структурных параметров, а также расчет количественного содержания вторых фаз осуществляли с использованием программного пакета PowderCell 2.3 [21].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли на СКВИД магнитометре MPMS XL5 на частоте 80 Гц в переменном поле 4Э. Хроматографический анализ газообразных

продуктов взаимодействия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ и CuO с парами углеводородов проводили с помощью хроматографа “Shimadzu” GC 2010” и хромато-масс-спектрометра “Agilent GC 7890A MS 9575C Inert XL EI/CI”. Анализировали растворенные в соответствующих углеводородах пробы газа, отобранные на выходе из реакционной камеры. Кроме того, там же помещали резистивный датчик влажности, позволяющий качественно судить о наличии в атмосфере влаги.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показали, что при $t \leq 300^\circ\text{C}$ пары циклических углеводородов практически не способны восстанавливать CuO (табл. 1). Это свидетельствует о том, что они являются слабыми восстановителями. Более того, циклические соединения при $t = 200^\circ\text{C}$ слабо восстанавливают и содержащуюся в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ трехвалентную медь, на что указывают небольшие изменения массы образцов (табл. 2). Если исключить интеркаляцию органических соединений в 123, то увеличение массы может быть связано только с поглощением воды, образующейся в ходе восстановления трехвалентной меди. В упрощенном виде такая реакция может быть представлена как



Расчеты показывают, что изменения массы образцов после термообработки слишком малы и не соответствуют полному восстановлению имеющейся в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ трехвалентной меди.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, после обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ в парах бензола и толуола уменьшается ромбическое искажение решетки (табл. 2). Это указывает на снижение в нем содержания кислорода. Однако фазы с расщепленными Cu–O цепочками (псевдо-123.5 и псевдо-124) практически не образуются (рис. 1, кривые 2), что, вероятно, связано с недостаточным количеством поглощенной воды. Кроме того, после термообработки уменьшается параметр c и увеличивается объем элементарной ячейки, как это наблюдается после обработки в парах воды. Параметр c обычно связывают с содержанием в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ кислорода, но в данном случае его изменение, а также увеличение объема ячейки свидетельствуют о вхождении воды в его структуру.

При температуре 300°C процесс восстановления меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ циклическими углеводородами идет интенсивнее и сопровождается значительным изменением массы образцов (табл. 2). При этом вследствие потери кислорода сильнее снижается ромбическое искажение решетки, увеличиваются параметр c и объем элементарной

Таблица 2. Условия обработки, изменения массы и параметры решетки $YBa_2Cu_3O_{6.96}$

Обработка образцов	τ_1 , ч (200°C)	τ_2 , ч (300°C)	Δm , %	a	b	c	$V_{яч}$	$(b-a)/(b+a) \times 10^3$
исходный	—	—	—	3.8240	3.8875	11.6883	173.76	8.23
в парах бензола	25	—	0.20	3.8268	3.8898	11.6819	173.89	8.16
	—	25	-0.39	3.8687	—	11.7411	175.48	0
в парах толуола	45	—	0.17	3.8269	3.8863	11.6858	173.79	7.70
		10	-0.23	—	—	—	—	—
		70	-0.92	3.8475	3.8720	11.7226	174.64	2.02
в парах анилина	15	—	0.10	3.8230	3.8890	11.6876	173.77	8.56
	—	15	-0.71	3.8409	3.8769	11.7399	174.82	4.66
в парах карбамида	15	—	0.22	3.8259	3.8906	11.6883	173.98	8.38

Таблица 3. Условия обработки, изменения массы и параметры решетки $YBa_2Cu_3O_{6.3}$

Обработка образцов	τ_1 , ч (200°C)	τ_2 , ч (300°C)	Δm , %	a	c	$V_{яч}$
исходный	—	—	—	3.8619	11.7903	175.844
в парах бензола	25	—	0.33	3.8614	11.8069	176.05
	—	25	-0.02	3.8621	11.7966	175.96
в парах толуола	35	—	0.07	3.8618	11.7978	175.95
		40	-0.06	3.8606	11.7944	175.79
в парах анилина	15	—	0.33	—	—	—
	40	—	0.84	3.8603	11.8001	175.84
	—	15	-0.23	3.8634	11.8094	176.27
в парах карбамида	15	—	0.34	3.8633	11.8060	176.20

ячейки вплоть до перехода 123 из орторомбической фазы в тетрагональную (табл. 2). Фазовый переход свидетельствует о том, что восстанавливается, прежде всего, трехвалентная медь. В данном случае, в отличие от обработки при $t = 200^\circ\text{C}$, процесс восстановления сопровождается потерями массы образцами, так как образующаяся вода выделяется в сухую атмосферу [22]. Помимо данных гравиметрии, о выделении в газовую фазу воды свидетельствуют также показания датчика влажности. Однако часть воды встраивается в структуру и расщепляет Cu—O-цепочки. Это приводит к появлению фаз псевдо-123.5 и псевдо-124 (рис. 1, кривые 3, 4).

Согласно данным рентгенофазового анализа, после обработки $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ при $t = 300^\circ\text{C}$ в парах бензола и толуола появляются дополнительные фазы (Y_2BaCuO_5 и CuO) (рис. 1а, кривые 3, 4). Причиной этого может быть восстановление не

только трехвалентной, но и двухвалентной меди, что приводит к частичному разложению 123.

Взаимодействие дефицитного по кислороду соединения $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ с циклическими углеводородами при $t = 200^\circ\text{C}$ также приводит к поглощению воды (табл. 3). Это свидетельствует о том, что в $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ двухвалентная медь способна восстанавливаться, несмотря на то, что при обработке CuO в этих условиях она практически не восстанавливается (табл. 1). При этом параметр c и объем элементарной ячейки $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ увеличиваются (табл. 3), что связано со снижением в нем содержания кислорода. На рентгенограммах появляется только слабый рефлекс от фазы псевдо-123.5 (рис. 2б, кривая 2), свидетельствующий о поглощении воды и образовании дефектов упаковки.

В случае обработки $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ при $t = 300^\circ\text{C}$ восстановительный процесс идет менее интенсивно

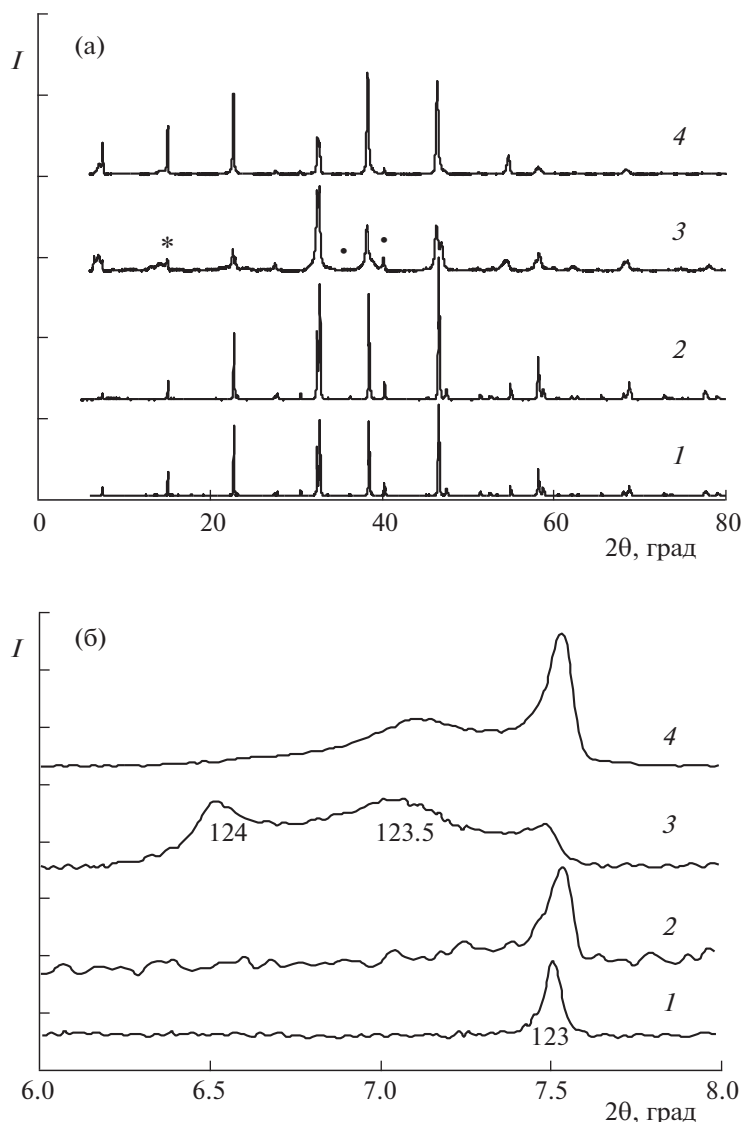


Рис. 1. Дифрактограммы в интервале $2\theta = 6\text{--}80$ (а) и $6\text{--}8$ град (б) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ после обработок в парах циклических соединений; 1 – исходное состояние, 2 и 3 – в парах бензола при $t = 200$ и 300°C соответственно, 4 – в парах толуола при $t = 300^\circ\text{C}$. Примесные фазы: • – CuO , * – Y_2BaCuO_5 .

но по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$. На это указывают небольшие потери массы образцов (табл. 3). По-видимому, это связано с отсутствием в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ трехвалентной меди. Вхождение воды в структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ приводит к расщеплению $\text{Cu}\text{--}\text{O}$ -цепочек и к переходу 123 в псевдо-123.5 и псевдо-124. При этом также образуются Y_2BaCuO_5 и CuO (рис. 2, кривые 3).

Таким образом, обработка 123 в парах циклических углеводородов приводит к восстановлению не только трехвалентной, но и части двухвалентной меди. Можно предположить, что, в отличие от CuO , двухвалентная медь в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ способна восстанавливаться в связи с ее иным структурным положением в данном соединении.

Анилин проявляет более сильные восстановительные свойства по сравнению с бензолом и толуолом, так как является амином (содержит группу NH_2). Известно, что амины – восстановители, подобно аммиаку [19]. Кроме того, анилин способен медленно разлагаться даже при комнатной температуре. Более высокая температура, очевидно, способствует его разложению с выделением аммиака. Присутствие аммиака в атмосфере отжига приводит к более сильному восстановлению меди в 123 по сравнению с бензолом и толуолом (табл. 3). Вследствие этого при обработке в парах анилина имеет место параллельная реакция, сопровождающаяся выделением воды:



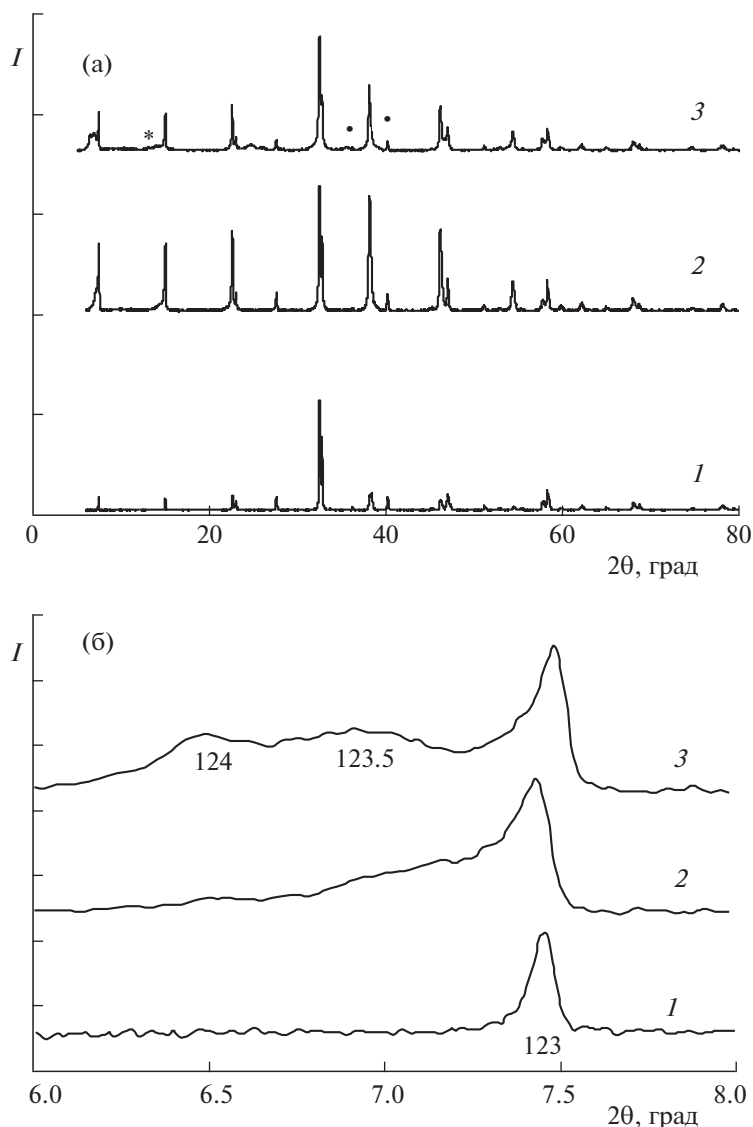


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ после обработок в парах циклических соединений; обозначения см. рис. 1.

Для сравнения соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ были обработаны при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах карбамида ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), который, разлагаясь при $t = 174^\circ\text{C}$, выделяет в газовую фазу только аммиак, воду и углекислый газ [19]. Как и при обработке в парах анилина, оба соединения поглощают выделяющуюся воду, но в существенно большей степени (табл. 2, 3). Это свидетельствует о сильном влиянии аминной группы на процесс взаимодействия 123 с органическими соединениями.

Результаты хроматографического анализа показали, что при взаимодействии CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с бензолом и толуолом при $t = 300^\circ\text{C}$ образуется небольшое количество ацетона, что свидетель-

ствует о протекании реакции их окисления кислородом воздуха:



По-видимому, реакция с образованием ацетона является параллельной, а CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, возможно, служат катализаторами. Основная же реакция — окисление циклических соединений с образованием воды и оксидов углерода:



В этой реакции CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, по-видимому, также служат катализаторами. Это согласуется с данными работы [23], где детально описано окисление бензола в присутствии CuO . В пользу того, что CuO и 123 являются катализаторами данной реакции, также свидетельствуют показания дат-

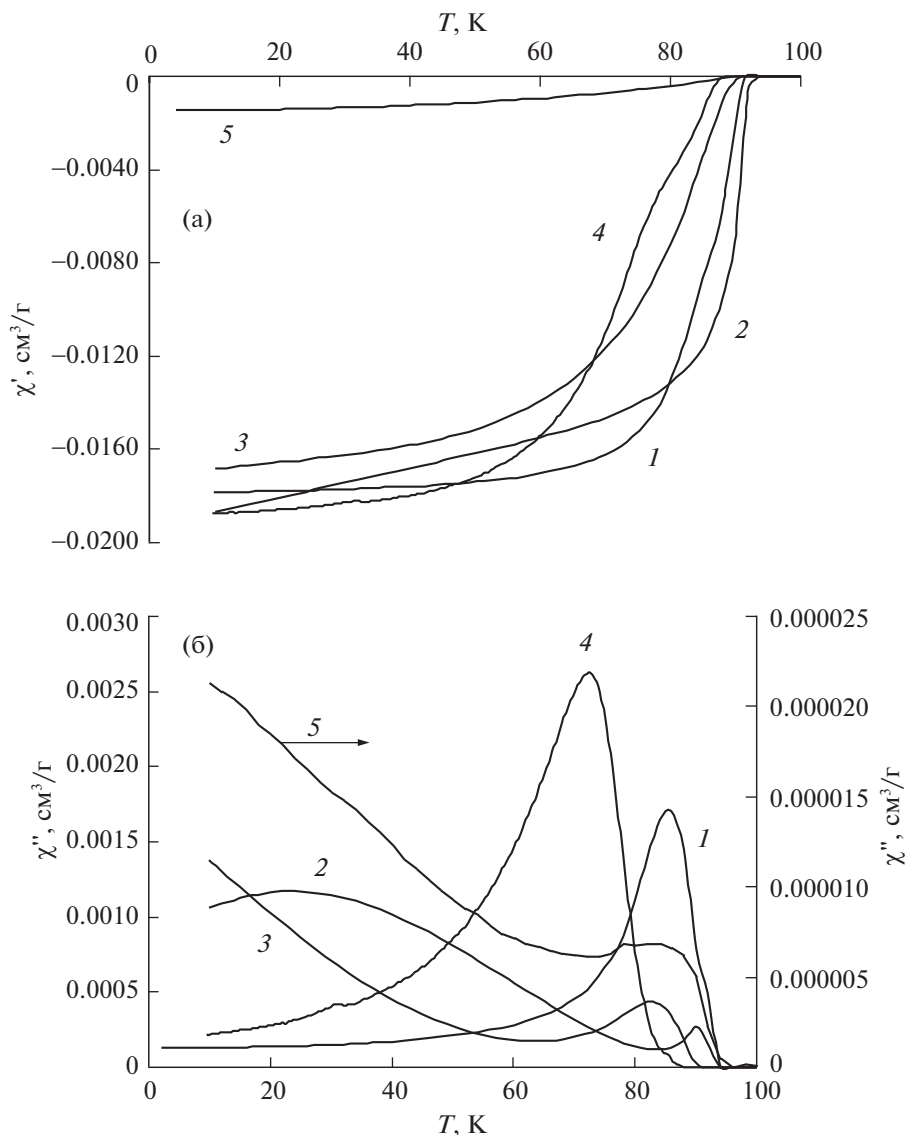


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ' (а) и χ'' (б) образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$; исходное состояние (1) и после обработки при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах анилина (2), бензола (3), воды (4) и в атмосфере водорода (5).

чика влажности, фиксирующие появление в атмосфере воды.

Результаты измерений магнитной восприимчивости показывают, что после обработки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ при $t = 200^\circ\text{C}$ в парах бензола или анилина имеет место сильная деградация межзеренных границ. На это указывают расширение перехода в сверхпроводящее состояние и раздвоение максимума на зависимости $\chi'' = f(T)$, как и для указанных образцов после обработки в парах воды (рис. 3). Вероятная причина деградации границ — повышенная дефектность структуры в приграничных областях зерен в связи с расщеплением $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочек.

На рис. 3 также показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости после об-

работки 123 в парах воды и в атмосфере водорода [5, 14] (кривые 4, 5). Сравнение приведенных зависимостей позволяет предположить, что основной процесс при обработке в парах циклических соединений — гидратирование. Из рис. 3 видно, что зависимости магнитной восприимчивости для случая гидрирования (кривая 5) значительно отличаются от остальных. По-видимому, в случае обработки в парах циклических углеводородов водород не входит в решетку 123, так как взаимодействие $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с органическими соединениями и молекулярным водородом происходит по различным механизмам.

Отжиг в сухом воздухе при $t = 200-400^\circ\text{C}$ образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, предварительно обработанных при $t = 300^\circ\text{C}$ в парах циклических соединений,

также указывает на то, что они поглощали воду. Об этом свидетельствуют показания индикатора влажности. Однако, согласно данным гравиметрии, вода при этих температурах выделяется в атмосферу только частично. Лишь после отжига при $t = 900^\circ\text{C}$ она полностью удалялась. После гидратирования 123 в парах воды последующая термообработка в сухом воздухе при $t \leq 400^\circ\text{C}$ также приводила лишь к частичному выделению воды. Только при температуре 600°C вода полностью удалялась, хотя измененная структура сохранялась до температуры 900°C [24]. Эти результаты свидетельствуют о том, что поглощенная в ходе гидратирования вода весьма прочно связана в структуре 123. Структурные превращения 123, связанные с воздействием паров воды, могут быть устранены только при температурах, близких к температуре синтеза ($\sim 930^\circ\text{C}$), что, по-видимому, обусловлено слабой подвижностью катионов при температурах ниже 900°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературная обработка соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в парах циклических углеводородов — наиболее оптимальный способ их гидратирования по сравнению с обработкой в парах воды. В его основе лежат реакции окисления циклических соединений и восстановления меди с образованием воды и оксидов углерода. Основной реакцией взаимодействия циклических углеводородов с CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $t = 200^\circ\text{C}$ является окисление органических соединений кислородом воздуха. Соединения CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в этих реакциях служат катализаторами. При $t = 300^\circ\text{C}$ значительный вклад в гидратирование 123 вносит вода, образующаяся при восстановлении меди. Кроме того, при обработке в парах анилина и карбамида происходит восстановление меди аммиаком, которое также сопровождается выделением воды.

Соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ поглощают воду, образующуюся при взаимодействии с парами циклических соединений. При этом в структуре 123 появляются планарные дефекты упаковки (расщепленные $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочки), что приводит к образованию фаз псевдо-123.5 и псевдо-124. Поглощенная вода прочно связана в структуре 123 и способна полностью удаляться только при $t > 600^\circ\text{C}$. В процессе восстановления меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ образуются оксидные фазы, которые могут быть точечными центрами пиннинга. Пары циклических углеводородов — слабые восстановители. Они не способны восстанавливать оксид меди при $t = 200-300^\circ\text{C}$. Обработка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ в парах циклических органических соединений может быть применена для улучшения полевых зависимостей критической плотности тока. По-видимому, бензол

наиболее эффективен при образовании как планарных, так и точечных центров пиннинга.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России по темам “Давление” № АААА-А18-118020190104-3, “Спин” № АААА-А18-118020290104-2, при частичной финансовой поддержке Проекта УрО РАН (№ 18-10-2-24).

Рентгенографические и магнитометрические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Хроматографическое исследование выполнено в центре коллективного пользования “САОС” ИОС УрО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП А.В. Королеву, В.С. Гавико за проведение магнитометрических и рентгенографических измерений, а также М.Г. Первой за проведение хроматографического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maierov B., Baily S.A., Zhou H. et al.* // Nature Mater. 2009. V. 8. № 5. P. 398.
2. *Selvamanickam V., Yao Y., Chen Y., Shi T. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2012. V. 25. № 12. P. 125013.
3. *Kupfer H.K., Zhukov A.A., Kresse R. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 10. P. 7689.
4. *Koblischka M.R., Murakami M.* // Supercond. Sci. Technol. 2000. V. 13. № 6. P. 738.
5. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.А.* // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. № 2. С. 134.
6. *Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Сударева С.В. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 95. № 1. С. 71.
7. *Макарушин Л.Л., Андреев Д.В., Пармон В.Н.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 4. С. 307.
8. *Günther W., Schollhorn R., Epple M. et al.* // Philosophical Mag. A. 1999. V. 79. № 4. P. 449.
9. *Günther W., Schollhorn R., Siegle H., Thomsen Ch.* // Solid State Ionics. 1996. V. 84. № 1–2. P. 23.
10. *Байков Ю.М.* // Физика тв. тела. 2000. Т. 42. № 6. С. 995.
11. *Foltyn S.R., Civale L., MacManus-Driscoll J.L. et al.* // Nature Mater. 2007. V. 6. № 9. P. 631.
12. *Bobylev I.B., Ponomov Yu.S., Zyuzeva N.A.* // Mater. Chem. and Phys. 2015. V. 167. P. 1.
13. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.А.* // Физика тв. тела. 2013. Т. 55. № 5. С. 855.
14. *Бобылев И.Б., Герасимов Е.Г., Зюзева Н.А., Терентьев П.Б.* // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 10. С. 1001.
15. *Zhao R., Goringe M.J., Myhra S., Turner P.S.* // Philosophical Mag. A. 1992. V. 66. № 4. P. 491.

16. *Bobylev I.B., Gerasimov E.G., Zyuzeva N.A.* // *Cryogenics*. 2015. V. 72-1. P. 36.
17. *Белоусов Н.С., Макашкин Л.Л., Пармон В.Н.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1991. Т. 4. № 8. С. 1614.
18. *Grigorian L.S., Kumar R., Malik S.K. et al.* // *Physica C*. 1993. V. 205. № 3-4. P. 296.
19. *Физер Л., Физер М.* *Органическая химия*. Т. 2. М.: Химия, 1970. 800 с.
20. *Murakami M.* // *Supercond. Sci. Technol.* 1992. V. 5. № 4. P. 185.
21. *Kraus W., Nolze G.* // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 9. P. 301.
22. *Бобылев И.Б., Герасимов Е.Г., Зюзева Н.А.* // *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118. № 8. С. 779.
23. *Бойков Е.В., Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н. и др.* // *Хим. физика*. 2007. Т. 26. № 8. С. 38.
24. *Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Романов Е.П.* // *Физика металлов и металловедение*. 2008. Т. 106. № 4. С. 388.