

© Мезенцева Л. П.*, Гасумянц В. Э.**, Мартынова О. А.**, Александрова О. А.**, Потапов Д. В.**, Лапшин А. Е.*

СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

* Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

Рассмотрены две серии композиций иттриевых купратов со структурой соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ромбической сингонии с изовалентным и гетеровалентным замещениями $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.25$) и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) соответственно. В указанных сериях установлены пределы изоморфной смесимости, определены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для соответствующих твердых растворов.

Исследован характер изменения температурных зависимостей удельного сопротивления, а также значения критической температуры от легирующих примесей.

Введение. Возможность получения микрокомпозитов или различных соединений на основе слоистых перовскитоподобных соединений, в том числе на основе сверхпроводящих купратов, и их применения в качестве функциональных неорганических материалов определяют неослабевающий интерес к классу этих соединений [1, 2]. Актуальными остаются вопрос о стабильности слоистых соединений и твердых растворов на их основе, изучение их электрофизических свойств при различных изоморфных замещениях в структурах, выбор оптимальных химических композиций с заданными электрофизическими свойствами. Получение ответов на эти вопросы позволит в дальнейшем решить важную практическую задачу — определения корреляций типа состав—замещение—структура—свойства [3].

В данной работе рассмотрены две серии композиций иттриевых купратов со структурой соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) с изовалентным и гетеровалентным замещениями.

Замещение атомов меди цинком, либо атомов иттрия кальцием в Y-123 системе рассматривалось неоднократно [4—6]. Одновременное замещение иттрия и меди изучалось лишь в работе [7] при фиксированном содержании кальция ($x = 0.05$). Серия образцов общей формулы $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$ систематически изучена впервые. Интерес к представленным в настоящем исследовании соединениям обусловлен характером влияния ионов кальция на кислородную подрешетку (из литературы известно, что увеличение содержания кальция приводит к уменьшению содержания

Поступило 21 октября 2005 г.

кислорода). Кроме того, замещение иттрия на более крупный катион кальция приводит к стабилизации структуры в целом за счет устранения стерического эффекта «отталкивания» ионов кислорода в полиздре YO_8 [3]. Кальций оказывает также специфическое влияние на значение критической температуры (T_c), при которой наблюдается переход в сверхпроводящее состояние (для Y-123 она составляет ~ 93 К). Например, увеличение содержания кальция в 123 при содержании кислорода, равном 7 в исходном (без кальция) образце приводит к падению критической температуры от 93 до 79 К, а при 6.8 — к ее росту от 63 до 81 К [8, 9]. Кроме того, кальций восстанавливает сверхпроводимость в образцах с двойными замещениями. Это наблюдалось, например, при легировании кальцием образцов, у которых предварительно частично замещены цепочечная медь кобальтом или барий лантаном [9].

В работе планировалось исследовать влияние содержания кальция на значения критической температуры образцов, в которых плоскостная медь частично замещена цинком, и, наоборот, влияние содержания цинка при частичном замещении иттрия на кальций и сравнить полученные результаты с ранее известными по перечисленным выше сериям [9]. Кроме изменений в значении критической температуры, планировалось изучить влияние изоморфных замещений на характер электрофизических свойств — температурных зависимостей удельного сопротивления. Подобные исследования и их анализ позволяют получить новую информацию о характере и механизме влияния кальция и цинка на свойства Y-123 в нормальном (несверхпроводящем) и сверхпроводящем состояниях [9].

Методика эксперимента. Были приготовлены и изучены две серии поликристаллических образцов с последовательными изовалентным $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.25$) и гетеровалентным $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) замещениями. Как известно из литературных данных [10—12], соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ плавится инконгруэнтно при ~ 1000 °C с образованием Y_2BaCuO_5 (так называемой зеленой фазы (211)) и жидкости. Это определяет температуру синтеза соединения Y-123 и твердых растворов на его основе (900—940 °C), а дополнительный отжиг образцов в кислороде приводит к образованию низкотемпературной ромбической сверхпроводящей фазы.

Образцы были синтезированы твердофазным спеканием оксидов иттрия, меди и цинка и карбонатов кальция и бария высокой степени чистоты. Исходные смеси готовились перемешиванием компонентов в этиловом спирте не менее 3 ч. Затем шихта таблетировалась и подвергалась троекратному обжигу на воздухе при 900—930 °C ($\tau = 24$ ч для каждой ступени обжига) с последовательным увеличением температуры в указанном интервале и промежуточными перетираями. Дополнительный отжиг осуществляли в токе кислорода при 500 °C (3 ч) с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Полученные образцы анализировались методами рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр D-500HS «Siemens», CuK_α -излучение), оптической микроскопии (МИН-8) и методом термозонда (определение локальных значений коэффициента термоэдс в различных точках на поверхности образца).

Количественное определение кислорода в образцах не проводили.

Электрические свойства серии соединений $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ (температурные зависимости удельного сопротивления, $\rho(T)$; концентрационные зависимости T_c) измерялись с помощью автоматизированного комплекса. Образцы для измерений представляли собой вырезанные из отожженных таблеток прямоугольные пластины толщиной примерно 1—2 мм и площадью $\sim 2 \times (6-8)$ mm^2 .

Результаты и их обсуждение. Серия $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.25$). РФА показал принадлежность этой серии образцов к твердым растворам ромбической сингонии и наличие в некоторых из них примесных фаз, которые с большой ве-

**Соотношения основных компонентов в серии твердых растворов общей формулы
 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$ и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$**

Порядковый номер	Образец		Концентрация оксидов, мол. %		
	x	y	Y_2O_3	BaO	CuO
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$					
1	0.2	0.0	7.40	37.04	55.56
2	0.2	0.025	7.44	37.21	55.35
3	0.2	0.05	7.48	37.38	55.14
4	0.2	0.075	7.51	37.56	54.93
5	0.2	0.1	7.55	37.74	54.72
6	0.2	0.15	7.62	38.10	54.29
7	0.2	0.2	7.69	38.46	53.84
8	0.2	0.25	7.77	38.83	53.40
$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$					
9	0.0	0.2	9.43	37.74	52.83
10	0.05	0.2	9.00	37.90	53.06
11	0.10	0.2	8.57	38.10	53.33
12	0.125	0.2	8.35	38.19	53.46
13	0.15	0.2	8.13	38.28	53.59
14	0.175	0.2	7.91	38.37	53.72
15	0.2	0.2	7.69	38.46	53.85
16	0.25	0.2	7.25	38.65	54.10

роятностью можно отнести к $BaCuO_2$ и $CaCO_3$. Интенсивность рефлексов каждой из примесных фаз мала (2—3 %).

Если рассмотреть соотношения оксидов Y_2O_3 , BaO и CuO в образцах 1—8 (см. таблицу) и нанести полученные составы на тройную диаграмму системы Y_2O_3 —BaO—CuO, фрагмент которой представлен на рис. 1, то можно заметить,

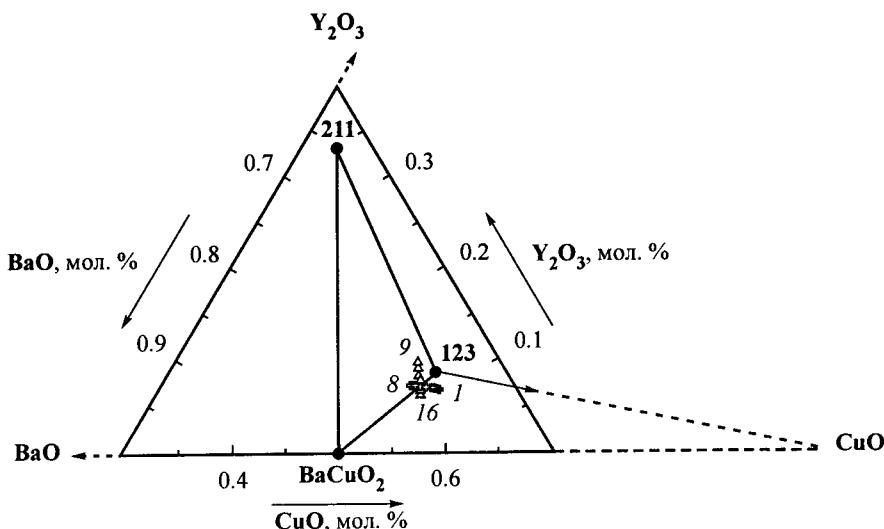


Рис. 1. Фрагмент тройной системы Y_2O_3 —BaO—CuO с фигуративными точками соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123), Y_2BaCu_5 (211), $BaCuO_2$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.25$) 1—8 и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) 9—16.

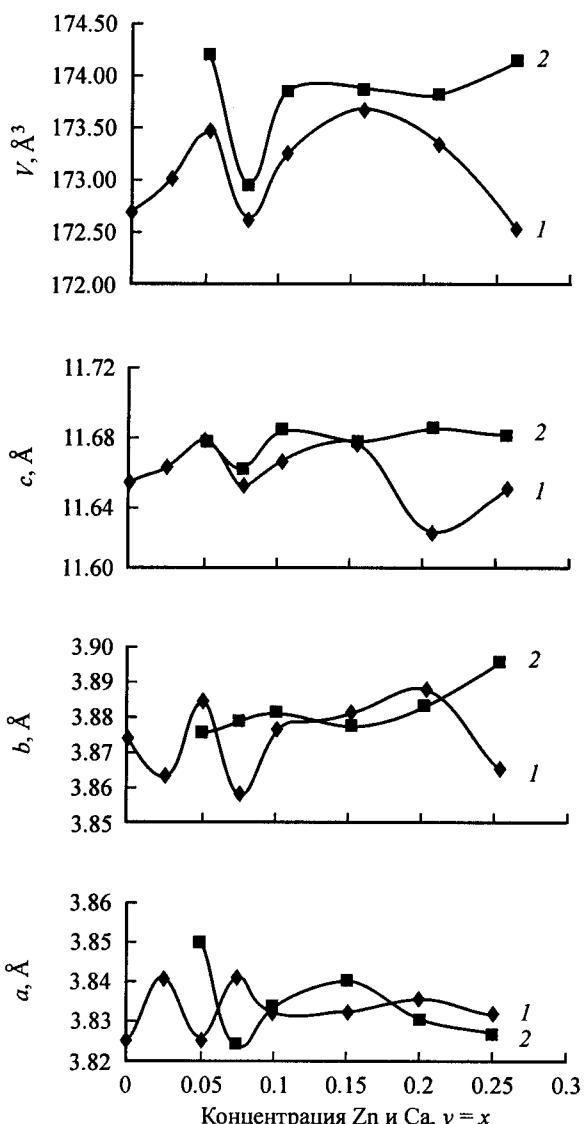


Рис. 2. Зависимости параметров (a , b и c) и объема (V) ромбической элементарной ячейки от концентрации цинка ($0 \leq y \leq 0.25$) и от концентрации кальция ($0.05 \leq x \leq 0.25$) в сериях твердых растворов $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{-Zn}_y\text{O}_z$ (1) и $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ (2) соответственно.

что фигурированные точки составов 1—8 лежат в области кристаллизации соединений BaCuO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и CuO . Данные работ [13—15] свидетельствуют о наличии в данной области концентраций равновесных треугольников BaCuO_2 — $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_5$ — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и BaCuO_2 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — CuO . Это подтверждает вероятность появления купрата бария при синтезе данной серии образцов.

Микроскопический (иммерсионный) анализ обнаружил небольшое количество мелких кристаллов примесных фаз, природу которых из-за их высокой дисперсности установить не представлялось возможным.

Однородность исследованных образцов контролировалась также методом неразрушающей локальной термоэлектрической диагностики, который подтвердил отсут-

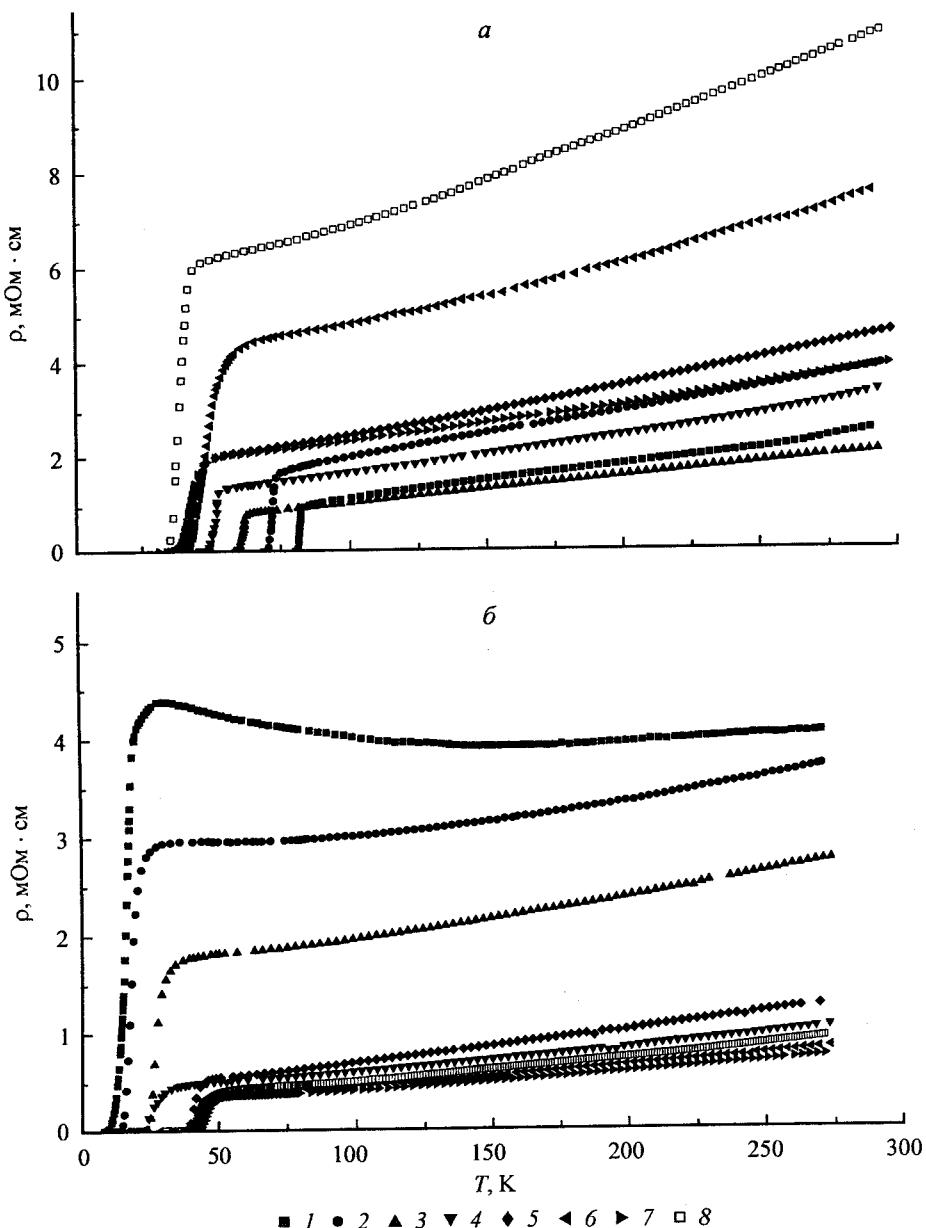


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) образцов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_z$ ($0 \leq y \leq 0.25$) (а) и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_2.8Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) (б).
 Значения y : 0.00 (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.1 (5), 0.15 (6), 0.2 (7), 0.25 (8); значения x : 0.00 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.125 (4), 0.15 (5), 0.175 (6), 0.2 (7), 0.25 (8).

ствии в них заметных количеств посторонних включений. Следовательно, можно констатировать образование серии твердых растворов $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_z$ в пределах концентраций $0 \leq y \leq 0.25$ со структурой типа 123 ромбической сингонии. Область существования твердых растворов в нашем случае несколько шире указанной в работе [5] для образцов с частичным одиночным замещением Y на Ca, где x для кальция ≤ 0.2 .

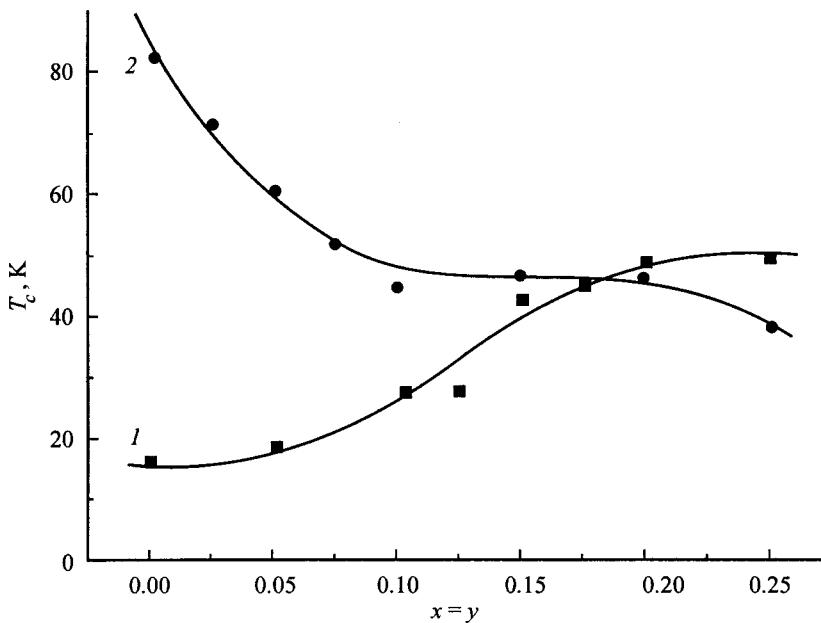


Рис. 4. Температура сверхпроводящего перехода (T_c) для $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_z$ ($0 \leq y \leq 0.25$) (1) и $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) (2).

По данным рентгенофазового анализа для серии твердых растворов рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены их зависимости от концентрации цинка (рис. 2). Величины параметров близки к приведенным в работах [4, 5, 16] для системы $YBa_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$. Полученные концентрационные зависимости отличаются немонотонностью, что характерно для структур с высокой степенью дефектности. Кроме того, в [5] отмечается наличие упорядочения в исследованных монокристаллах Y-123, допированных цинком, что, возможно, тоже оказывает влияние на значение параметров ромбической ячейки. Рассчитанные методом наименьших квадратов линии зависимостей параметров и объема элементарной ячейки в линейном приближении показали, что для этой серии образцов параметры a и b имеют тенденцию к незначительному увеличению, а параметр c слегка уменьшается с увеличением содержания цинка, что достаточно хорошо согласуется с данными работы [5].

Для восьми образцов этой серии были измерены температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 3, а). Видно, что все они остаются линейными даже при большом содержании цинка, как и для нелегированного образца, а абсолютные значения удельного сопротивления слабо изменяются при малой степени легирования, но начиная с $y = 0.1$ существенно возрастают. На основании приведенных зависимостей были определены значения температуры сверхпроводящего перехода (T_c). Полученные результаты представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что увеличение содержания цинка в диапазоне $y = 0—0.1$ приводит к резкому и практически линейному уменьшению значений T_c , далее на зависимости $T_c(y)$ наблюдается плато (при $y = 0.1—0.2$), после чего значение T_c вновь падает. Аналогичные зависимости с резким падением критической температуры в зависимости от состава твердого раствора $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ наблюдались в работах [17—19].

Серия $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$). Рентгенофазовый анализ образцов показал образование серии твердых растворов со структурой типа 123 и принадлежность их ромбической сингонии. В образцах зафиксировано наличие примесных фаз, по интенсивности рефлексов не превышающих 2—3 %, за исключением первого

($x = 0$) в этой серии (см. таблицу, состав 9). Этот образец наряду с основной фазой 123 содержал значительное (по интенсивности рефлексов около 20 %) количество зеленой фазы (211).

Фигуративные точки серии образцов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ (см. таблицу, составы 9—16) при пересчете на основные компоненты Y_2O_3 , BaO и CuO частично лежат в треугольнике концентраций $BaCuO_2$ — Y_2BaCu_5 — $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 1), где наблюдается образование зеленой фазы 211, а частично попадают в треугольник $BaCuO_2$ — $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — CuO . Это означает, что существует вероятность появления купрата бария или зеленой фазы при синтезе указанных твердых растворов. Так, по мере приближения составов образцов 9—16 к сопряженной линии $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ — $BaCuO_2$ в образцах появляется фаза $BaCuO_2$, интенсивность рефлексов которой не превышает, как было отмечено, 2—3 %.

Оптическая иммерсионная микроскопия показала заметное присутствие зеленой фазы (10—20 мас. %) только в образце, не содержащем кальция $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$.

Следовательно, в данной системе можно констатировать образование серии твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ со структурой типа 123 ромбической сингонии только в пределах концентраций $0.05 \leq x \leq 0.25$.

Для серии твердых растворов рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены зависимости их от концентрации кальция (рис. 2). Концентрационные зависимости проявляют немонотонность, как и в предыдущей серии. Рассчитанные методом наименьших квадратов линии зависимостей параметров и объема элементарной ячейки в линейном приближении показали, что для этой серии образцов все параметры имеют общую тенденцию к незначительному уменьшению.

В образцах твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ увеличение степени легирования оказывает на электрофизические параметры противоположное по сравнению с предыдущей серией действие. Так, с увеличением содержания кальция (x) абсолютные значения ρ (300 К) в целом уменьшаются (рис. 3, б), более того, зависимость $\rho(T)$ трансформируется от полупроводникового (для образца $x = 0$ при <125 К) к металлическому типу.

На основании полученных данных были построены концентрационные зависимости T_c для образцов этой серии, приведенные на рис. 4. Наблюдаются восстановление сверхпроводящих свойств при легировании образцов кальцием. Эта особенность влияния кальция на свойства образцов, в которых плоскостная медь, непосредственно ответственная за сверхпроводимость, частично замещена, наблюдалась нами впервые. Из рис. 4 видно, что в диапазоне $x = 0$ —0.2 значение T_c увеличивается от 17.2 до 49.5 К. Таким образом, несмотря на то, что цинк в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ замещает плоскостную медь и оказывает слабое воздействие на содержание кислорода в образцах [20], характер изменения значения T_c в серии $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ в целом аналогичен исследованным ранее случаям для серий $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Co_{0.2}O_{7-\delta}$ и $Y_{1-x}Ca_xBa_{1.5}La_{0.5}Cu_3O_{7-\delta}$, где эти особенности связывались с воздействием дополнительного легирования кальцием на состояние кислородной подсистемы, измененное за счет предварительного легирования кобальтом или лантаном [21]. Выяснение причин подобного поведения критической температуры требует дополнительных исследований механизма воздействия кальция на свойства соединений со структурой 123.

Заключение. Получены две серии поликристаллических образцов с последовательными изовалентным $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_{3-y}Zn_yO_{7-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.25$) и гетеровалентным $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) замещениями. Установлено, что все образцы этих серий имеют структуру Y-123 ромбической сингонии. Твердые растворы образуются с пределами изоморфной смесимости $0 \leq y \leq 0.25$ для первой системы и $0.05 \leq x \leq 0.25$ для второй, где ионы кальция оказывают стабилизирующее влияние на систему. Установлено, что концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки в пределах каждой серии носят немонотонный характер из-за наличия

дефектов структуры и из-за возможного упорядочения кристаллической решетки при изоморфном замещении иттрия кальцием и меди цинком.

Исследован характер изменения температурных зависимостей удельного сопротивления, а также значения критической температуры от легирующих примесей. Впервые обнаружено увеличение значения T_c при частичном замещении иттрия кальцием в образцах серии $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_2.8Zn_{0.2}O_{7-\delta}$.

Работа поддержанна Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-03-32765).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. Казин П. Е., Третьяков Ю. Д. Микрокомпозиты на основе сверхпроводящих купратов // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 960—977.
2. Бойков Ю. А., Клаесон Т., Эртц Д. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/CeO_2$ гетероструктуры на R-плоскости сапфира // ФТТ. 1998. Т. 40. № 2. С. 205—208.
3. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3—40.
4. Xiao G., Cieplak M. Z., Musser D., Gavrin A., Streitz F. H., Chien C. L., Rhyne J. J., Gotaas J. A. Significance of plane versus chain in high-temperature oxide superconductors // Nature. 1988. V. 332. N 6161. P. 238—240.
5. Shvanskaya L., Leonyuk L., Babonas G.-J., Reza A. Structural features in Zn-doped 123-type single crystals // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198—199. N 1. P. 600—604.
6. Jirak Z., Hejtmánek J., Pollert E., Triska A., Vasek P. Structure and superconductivity in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ // Physica C. 1988. V. 156. N 5. P. 750—754.
7. Nagib S. H., Chakalov R. A., Cooper J. R. Structural and electrical properties of c -axis oriented $Y_{1-x}Ca_xBa_2(Cu_{1-y}Zn_y)_3O_{7-d}$ thin films grown by pulsed laser deposition // Physica C. 2004. V. 407. N 1—2. P. 73—81.
8. Awana V. P. S., Malik S. K., Yelon W. B. Structural aspects and superconductivity in oxygen-deficient $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ (y about 0.3) system; a neutron-diffraction study // Physica C. 1996. V. 262. N 3—4. P. 272—278.
9. Gasumyants V. E. Analysis of the electron transport phenomena in HTSC-materials as the method of studying the band spectrum and its transformation under doping by different impurities // Adv. Condensed Matter and Materials Research. V. 1 / Ed. F. Gerard. N. Y.: Nova Sci. Publ., 2001. P. 135—200.
10. Диаграммы состояния систем. Справочник. Вып. 6. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников. СПб.: Наука, 1997. 336 с.
11. Takada J., Kitaguchi H., Osaka A. et al. $Ba_2YC_{u3}O_x$ crystal formed by peritectic reaction // Japan. J. Appl. Phys. 1987. Pt. 2. V. 26. N 10. P. L1707—L1710.
12. Гребенников Р. Г., Микиртичева Г. А., Чигарева О. Г., Романов Д. П. Фазовые превращения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в интервале температур 1000—1300 °C // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 626—630.
13. Мезенцева Л. П., Дегтерева В. Я., Бондарь И. А. и др. Политермический разрез $Y_2Cu_2O_5$ — $BaCuO_2$ тройной системы Y_2O_3 — BaO — CuO // ЖНХ. 1990. Т. 35. № 2. С. 454—456.
14. Микиртичева Г. А., Шитова В. И., Грабовенко Ю. и др. Фазовые отношения в политермическом разрезе Y_2BaCuO_5 — CuO тройной системы Y_2O_3 — BaO — CuO // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 3. С. 562—565.
15. Mikirticheva G. A., Shitova V. I., Sechnoy S. K. et al. Polythermal $BaCu_2O_3$ — $Y_2Cu_2O_5$ cut in the Y_2O_3 — BaO — CuO system // Superconductivity. 1992. V. 5. N 5. P. 954—957.
16. Lin C., Liu Z.-X., Lan J. Effect of Ni and Zn substitution on magnetic properties of the high- T_c superconductor $GdBa_2Cu_3O_{7-y}$ // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 4. P. 2554—2557.
17. Kawaji N., Muranaka K., Oda Y., Asayama K. T_c -suppression and hole concentration in Cu substituted $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ with Fe, Co, Ni, Zn // Physica B. 1990. V. 165—166. Pt II. P. 1543—1544.
18. Terada S., Kobayashi N., Iwasaki H. et al. Different origins of T_c -suppressions in $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$ ($M = Co$ and Zn) // Physica B. 1990. V. 165—166. Pt II. P. 1545—1546.
19. Itoh Y., Machi T., Kasai C. et al. Cu NQR satellite of Zn-substituted $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Physica B. 2003. V. 392—396. P. 166—170.
20. Ilonca G., Mehbood M., Lanckbein A., Deltour R. Hall effect in bulk $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 22. P. 15 265—15 268.
21. Владимирская Е. В., Гасумянц В. Э., Патрина И. Б. Влияние двойных замещений на транспортные свойства, сверхпроводимость и зонный спектр в системе $YBa_2Cu_3O_y$ // ФТТ. 1995. Т. 37. № 7. С. 1990—1996.