

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ LiCu_2O_2

К. Е. Каменцев^a, А. А. Буш^{a*}, Э. А. Тищенко^b, С. А. Иванов^{c,d},
М. Оттоссон^{e**}, Р. Маттье^{d**}, П. Нордبلاد^{d**}

^a Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики
119454, Москва, Россия

^b Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук
119334, Москва, Россия

^c Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
105064, Москва, Россия

^d Department of Engineering Sciences, Uppsala University, Box 534
SE-75121, Uppsala, Sweden

^e Department of Chemistry, Uppsala University, Box 538
SE-75121, Uppsala, Sweden

Поступила в редакцию 12 февраля 2013 г.

Приведены результаты термогравиметрических, рентгенодифракционных и электрических исследований монокристаллов фазы LiCu_2O_2 в области температур 300–1100 К. Найдено, что при $T = 993$ К в фазе происходит обратимый фазовый переход первого рода между ромбической и тетрагональной формами. При температуре фазового перехода наблюдаются выраженный пик на кривой дифференциального термического анализа, скачки значений параметров элементарной ячейки и электрического удельного сопротивления. На основе данных об особенностях кристаллической структуры LiCu_2O_2 и определенной величины изменения энтропии, связанной с фазовым переходом, сделано заключение о том, что обнаруженный фазовый переход вызван процессами упорядочения–разупорядочения катионов Cu^{2+} и Li^+ в их структурных позициях.

DOI: 10.7868/S0044451013080130

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы $\text{LiCu}_2\text{O}_2 = \text{LiCu}^+\text{Cu}^{2+}\text{O}_2$ содержат равное количество немагнитных Cu^+ и магнитных Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ катионов меди, которые при комнатной температуре упорядоченно расположены в их структурных позициях [1, 2]. Кристаллы характеризуются ромбической пространственной группой $Pnma$ с параметрами элементарной ячейки, равными $a = 5.730(1)$ Å, $b = 2.8606(4)$ Å, $c = 12.417(2)$ Å, $z = 4$. Кристаллическая структура LiCu_2O_2 состоит из простирающихся вдоль оси b Cu-O - и Li-O -цепочек,

формирующих в ab -плоскостях квадратные сетки LiO_4 и CuO_4 , соединенные общими ребрами [1]. В направлении оси c указанные сетки связываются $\text{O}^{2-}-\text{Cu}^+-\text{O}^{2-}$ -гантелями (рис. 1).

Характерной структурной особенностью фазы LiCu_2O_2 , определяющей ее магнитные свойства, являются простирающиеся вдоль оси b пары обменно-связанных между собой медь-кислородных цепочек, формирующих зигзагообразную лестничеподобную структуру (ladder system). Соседние обменно-связанные пары цепочек находятся на значительном расстоянии друг от друга и разделены цепочками из катионов Li^+ и слоями немагнитной меди Cu^+ (рис. 1).

Кристаллы LiCu_2O_2 используются как модельные объекты для исследований спин-лестничных

*E-mail: aabush@yandex.ru

**M. Ottosson, R. Mathieu, P. Nordblad

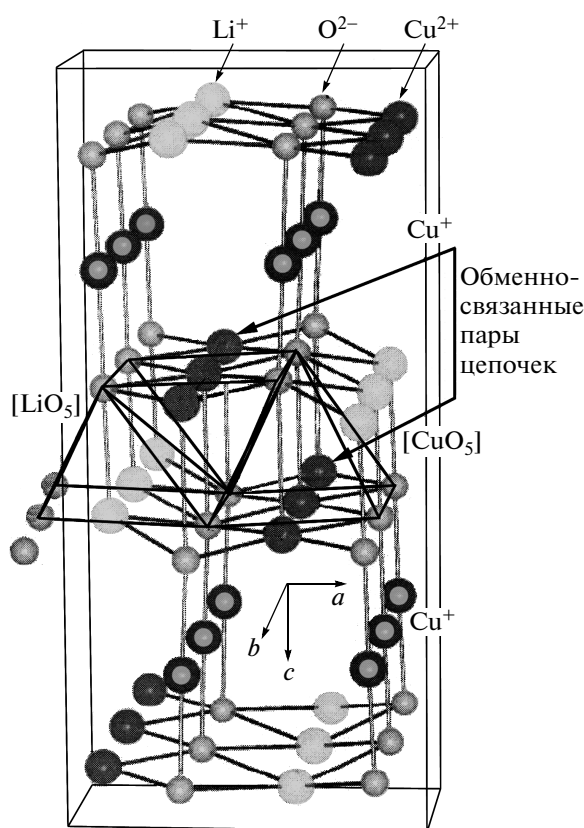


Рис. 1. Ромбическая кристаллическая структура низкотемпературной формы LiCu_2O_2 : пр. гр. $R\bar{3}m$, No 62, $a = 5.73 \text{ \AA}$, $b = 2.86 \text{ \AA}$, $c = 12.41 \text{ \AA}$, $z = 4$ (по данным работы [1])

спиновых структур, проявляющих при низких температурах низкоразмерный магнетизм [3–23]. В них имеет место конкуренция ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий ближайших J_1 и следующих за ближайшими J_2 спинов в цепочках CuO_2 , а также сильным антиферромагнитным взаимодействием спинов между соседними цепочками J_3 ($J_1 = -7.0 \text{ мэВ}$, $J_2 = 3.75 \text{ мэВ}$, $J_3 = 3.4 \text{ мэВ}$ [10]). По этой причине LiCu_2O_2 относится к классу фрустрированных квазиодномерных магнетиков.

Обменные взаимодействия между Cu^{2+} в цепочках вызывают два последовательных магнитных фазовых перехода при $T_{N1} = 24.6 \text{ К}$ и $T_{N2} = 23.2 \text{ К}$ с образованием коллинеарной несоразмерно модулированной спиновой структуры в области $T_{N2}-T_{N1}$ и неколлинеарной геликоидально несоразмерно модулированной спиновой структуры ниже T_{N2} [5, 9, 12, 14–20].

Фрустрированный магнетик LiCu_2O_2 является ярким представителем несобственных мультифер-

роиков, в которых возникающая ниже T_{N2} геликоидальная спиновая структура индуцирует вдоль c -оси кристаллов макроскопическую электрическую поляризацию \mathbf{P}_s [11, 14, 15, 19, 20, 22]. Они проявляют выраженный магнитоэлектрический эффект и их электрическая поляризация может быть обратно переориентирована приложенным магнитным полем.

Кроме того, кристаллы LiCu_2O_2 проявляют электрическую неустойчивость в виде эффекта порогового переключения электрическим полем из высокоомного в низкоомное состояние с характерными S -образными вольт-амперными характеристиками, содержащими участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением [24, 25]. Довольно низкие величины критического напряжения переключения делают эти кристаллы перспективными для применений в качестве активных элементов переключающихся устройств, управляемых индуктивных элементов и релаксационных генераторов.

Дополнительный интерес к LiCu_2O_2 вызван тем, что эта фаза по кристаллохимии подобна высокотемпературным сверхпроводящим купратам [26–28].

Практически все исследования кристаллов LiCu_2O_2 были выполнены при низких температурах ($T < 300 \text{ К}$); данные о физических свойствах LiCu_2O_2 при температурах, лежащих выше комнатной, в литературе практически отсутствуют. Важность высокотемпературных исследований обусловлена тем, что именно при высоких температурах формируются кристаллическая структура и ее дефектность, оказывающие существенное влияние на физические свойства кристаллов.

В настоящей работе приводятся результаты высокотемпературных термогравиметрических и рентгенодифракционных порошковых исследований, а также измерений удельного электрического сопротивления на монокристаллических образцах LiCu_2O_2 . При $T = 993 \text{ К}$ в кристаллах был обнаружен обратимый фазовый переход первого рода между ромбической и тетрагональной формами, связанный с процессами упорядочения–разупорядочения катионов Li^+ и Cu^{2+} в их структурных позициях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение монокристаллов и их аттестация. Используемые в настоящих исследованиях монокристаллы LiCu_2O_2 были выращены методом раствор-расплавной кристаллизации в условиях мед-

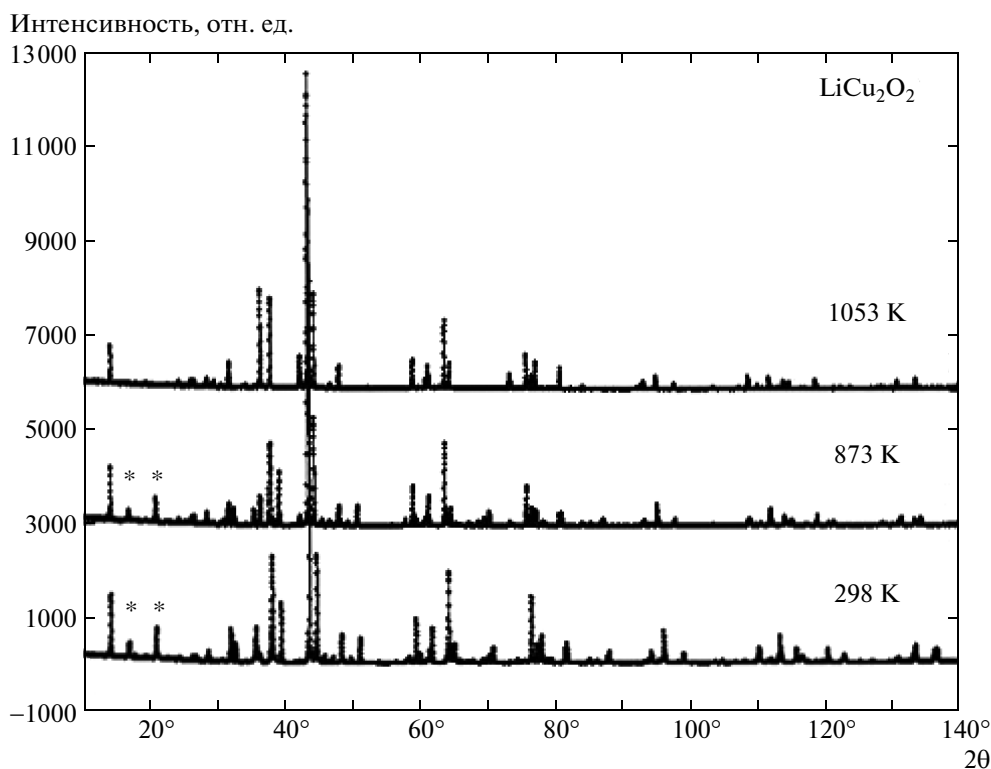


Рис. 2. Дифрактограммы LiCu_2O_2 при $T = 298 \text{ K}$, 873 K , 1053 K (рефлексы низкотемпературной формы, которые отсутствуют на дифрактограмме высокотемпературной формы, отмечены звездочкой)

ленного охлаждения расплава $80\text{CuO} \cdot 20\text{Li}_2\text{CO}_3$ в алуновых тиглях по описанной в работе [24] методике. Полученные кристаллы имеют черный цвет, характеризуются пластинчатым габитусом с развитыми гранями $\{001\}$ и менее развитыми гранями $\{210\}$. Вдоль плоскостей (001) кристаллы проявляют выраженную спайность. Размеры кристаллов достигали $4 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$. Для термогравиметрических и рентгенодифракционных исследований выбранные монокристаллы LiCu_2O_2 были растерты в порошок в агатовой ступке.

Фазовая идентификация полученных кристаллов была выполнена с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance diffractometer (монохроматизированное $K_{\alpha 1}$ -излучение Cu, схема фокусировки — по Брэггу–Брентано). Дифрактограмма порошка полученных кристаллов при комнатной температуре (рис. 2) согласуется с данными по LiCu_2O_2 [1] и с базой данных ICDD (карточка PDF 80-2401). Все рефлексы дифрактограммы индексируются на основе ромбической фазы (пр. гр. $Pnma$) с размерами элементарной ячейки, равными $a = 5.7295(4) \text{ \AA}$, $b = 2.8599(3) \text{ \AA}$, $c = 12.4161(5) \text{ \AA}$.

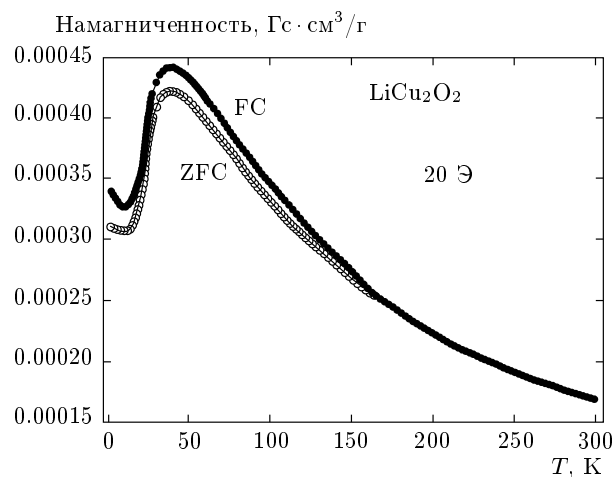


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности кристаллов LiCu_2O_2 , измеренные в условиях FC и ZFC в магнитном поле 20 Э

Для более полной аттестации исследуемых кристаллов на них были проведены измерения температурной зависимости намагниченности $M(T)$ в области $5\text{--}300 \text{ K}$ (рис. 3). Измерения выполнены на

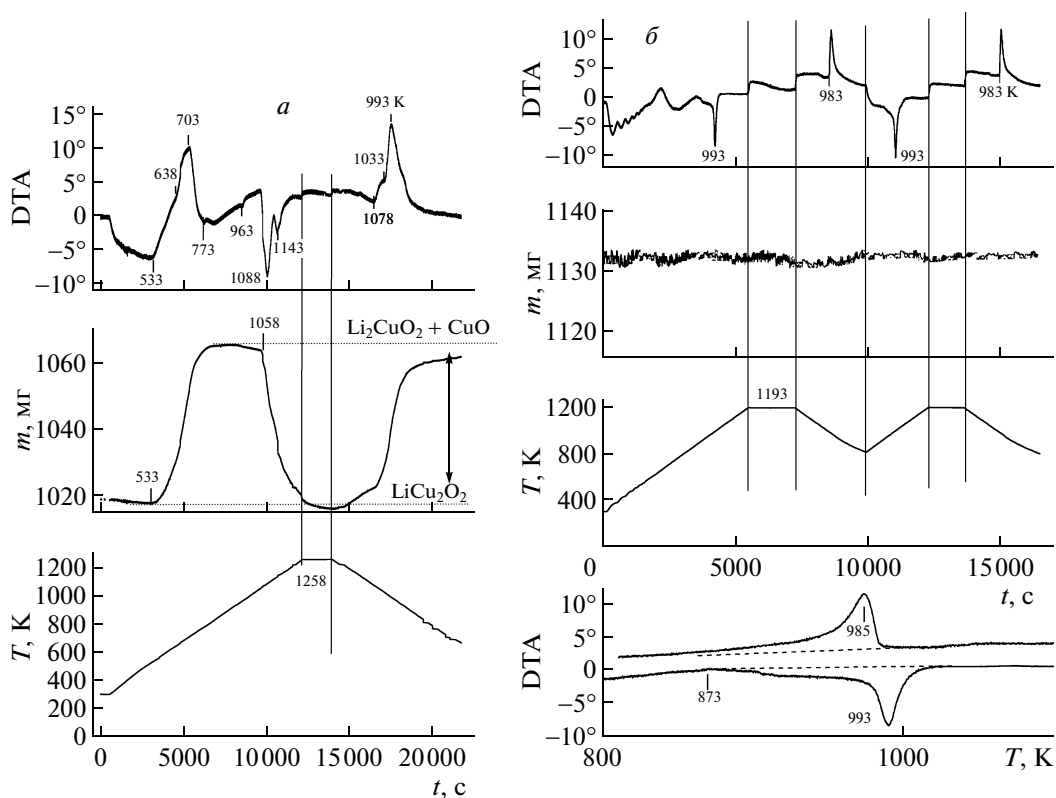


Рис. 4. Термограммы порошка монокристаллов LiCu_2O_2 , полученные в воздушной (а) и в аргонной (б) атмосферах (DTA — кривая дифференциального термического анализа, m — масса образца, T — температура, t — время). Характерные температуры указаны на кривых ДТА

СКВИД-магнитометре от Quantum Design Inc, в слабом магнитном поле ($H = 20$ Э) в режимах ZFC (охлаждение без поля) и FC (охлаждение в поле). На ZFC- и FC-кривых $M(T)$ наблюдается довольно широкий максимум в области $T = 37$ К, имеются также изломы при температурах T_{N1} и T_{N2} магнитных фазовых переходов. Эти данные по зависимости $M(T)$ подобны приводимым ранее в литературе для LiCu_2O_2 [8, 12, 14, 15, 17–22]. На FC-зависимости $M(T)$, кроме того, довольно четко проявляется излом в области $T = 150$ К, о котором сообщалось ранее в работе [21].

Термогравиметрические исследования выполнены на автоматизированном дериватографе Q-1500D системы Паулик–Эрдеи. Исследуемый и эталонный порошковые образцы помещались в Pt-тигли. В качестве эталонного образца использовали при этом прокаленный при $T = 1200^\circ\text{C}$ порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Найдено, что при нагреве LiCu_2O_2 в воздушной атмосфере, в соответствии с данными [24], в области $T = 533\text{--}773$ К происходит распад фазы

LiCu_2O_2 на Li_2CuO_2 и CuO . Значение увеличения при этом массы образца (рис. 4а) соответствует переходу всего Cu^+ в состояние Cu^{2+} , что подтверждает стехиометрию фазы $\text{LiCu}^{2+}\text{Cu}^+\text{O}_2$ в изучаемых кристаллах. При более высоких температурах, в диапазоне термической устойчивости фазы LiCu_2O_2 ($1163\text{ K} < T < 1323\text{ K}$), наблюдается уменьшение массы, соответствующее обратной реакции образования фазы LiCu_2O_2 из продуктов ее разложения.

При нагреве LiCu_2O_2 в атмосфере аргона фаза сохраняет термическую устойчивость вплоть до температуры плавления (около 1320 К). На кривой ДТА при нагреве при $T_{PT} = 993$ К наблюдается четкий эндотермический пик, при этом масса образца не изменяется (рис. 4б). Эти данные свидетельствуют о том, что при указанной температуре происходит фазовый переход первого рода. При охлаждении на кривой ДТА при $T = 983$ К наблюдается экзотермический пик, указывающий на обратимость фазового перехода. Наблюдаемые пики ДТА хорошо воспроизводятся при повторных измерениях.

Площадь (ΔA) под пиком ДТА при фазовом переходе позволяет оценить энтальпию (теплоту) перехода:

$$\Delta H = KM\Delta A,$$

где K — фактор калибровки, M — молярная масса. Для калибровки площади использовали термограмму порошка BaCO_3 , снятую в аналогичных условиях, и сведения [29] о теплоте фазового перехода, происходящего при $T = 1079$ К в фазе BaCO_3 (16.2 кДж/моль). Найденная таким образом величина удельной теплоты фазового перехода при $T_{PT} = 993$ К оказалась равной 4.05 кДж/моль. Отсюда изменение энтропии при обнаруженном в LiCu_2O_2 фазовом переходе равно

$$\Delta S = \Delta H/T_{PT} = 4.1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = R \ln(1.7),$$

$R = 8.31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная.

Высокотемпературные рентген-дифракционные исследования были выполнены методом порошка в области температур 300–1100 К с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar XRK 900. Эксперимент проводился в защитной атмосфере гелиевого газа, поскольку при нагревании фазы LiCu_2O_2 в воздушной атмосфере при $T > 550$ К происходит ее разложение [24]. Для исключения предпочтительной ориентации кристаллитов в исследуемом порошковом образце он приготавливался следующим образом. Была получена порошковая суспензия LiCu_2O_2 в этаноле, которая наносилась на подложку Si, после высыхания этой суспензии на подложке оставалась хаотичная ориентация кристаллитов.

Рентгеновские измерения обнаруживают при нагреве обратимый структурный фазовый переход первого рода между ромбической и тетрагональной формами LiCu_2O_2 при $T_{PT} = 993$ К (983 К при охлаждении). При T_{PT} на температурных зависимостях параметров элементарной ячейки проявляются скачкообразные изменения (рис. 5), рефлексы (hkl) с $h = 2n + 1$, наблюдаемые на снятых при $T < T_{PT}$ дифрактограммах, при температурах выше T_{PT} отсутствуют (рис. 2). Наблюдаемые систематические погасания рефлексов указывают, что самой вероятной для высокотемпературной тетрагональной формы LiCu_2O_2 является примитивная пространственная группа симметрии. Определенная рентгенографически температура фазового перехода согласуется с результатами термического анализа.

Анализ полученных дифракционных данных показывает, что высокотемпературная фаза имеет тетрагональную симметрию с размерами элементарной

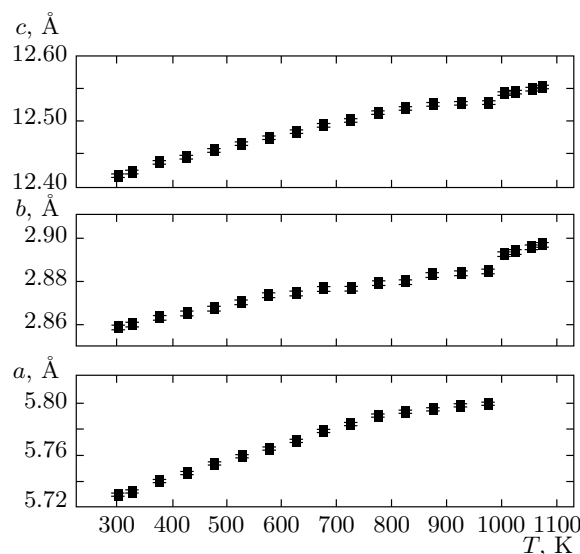


Рис. 5. Температурная зависимость параметров a , b и c элементарной ячейки LiCu_2O_2

ячейки, равными $a = 2.8959(4) \text{ \AA}$ и $c = 12.5490(6) \text{ \AA}$ (при $T = 1053$ К). Таким образом, при фазовом переходе в тетрагональную форму параметр a элементарной ячейки уменьшается примерно вдвое и становится равным параметру b , параметры b и c сохраняют свои значения. Параметр порядка для фазового перехода может быть определен как «ромбическое напряжение», равное $(a - 2b)/(a + 2b)$.

При повышении температуры до T_{PT} наблюдается постепенное, почти линейное увеличение размеров a , b и c (рис. 5) ромбической элементарной ячейки с тепловыми коэффициентами расширения, равными соответственно $\alpha_a = 11.2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/К}$, $\alpha_b = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/К}$ и $\alpha_c = 19.2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/К}$. Тепловое расширение довольно анизотропно: наиболее сильно оно проявляется вдоль направления c и наиболее слабо — вдоль направления b .

Электрофизические измерения. С использованием автоматизированного измерителя LCR/ESR MT4090 (фирмы Motech) в диапазоне температур 300–1100 К выполнены измерения электрического сопротивления на постоянном (dc) и на переменном (ac) токе с частотами 0.1, 1, 10, 100, 200 кГц. Для электрофизических исследований из кристаллов были вырезаны пластины с базисными плоскостями, параллельными соответственно граням (001) и (210). Площадь базисной грани и толщина пластин были равны соответственно примерно 10 мм^2 и 1–2 мм. На базисные поверхности пластин путем вжигания серебряной пасты были нанесены электроды из Ag.

При нагреве наблюдается постепенное увеличение удельного электрического сопротивления ρ , пока температура не достигает температуры фазового перехода $T_{PT} = 993$ К, при которой происходит резкое уменьшение сопротивления. Такие резкие скачкообразные изменения сопротивления наблюдаются при измерениях в режимах и нагрева и охлаждения кристалла как вдоль, так и перпендикулярно его кристаллографической оси c . Величина сопротивления слабо зависит от частоты, удельные сопротивления $d\epsilon$ и $a\epsilon$ имеют близкие значения. Отсюда, считая, что электроды из Ag являются блокирующими для ионной компоненты проводимости, можно заключить, что преобладающий вклад в проводимость дает электронная компонента.

В диапазоне температур 873–993 К наблюдается гистерезис удельного сопротивления: величины $\rho(T)$ при нагреве заметно меньше, чем при охлаждении. Температурная зависимость удельного сопротивления в диапазоне $T = 300$ – 550 К в координатах $\lg \rho - (1/T)$ имеет линейный характер, вычисленная на этих участках величина энергии активации составляет $E_a = 0.07$ эВ, 0.17 эВ соответственно вдоль и перпендикулярно оси c .

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты термогравиметрических, рентгендифракционных измерений и измерений удельного электрического сопротивления указывают, что в кристаллах LiCu_2O_2 при $T = 993$ К происходит обратимый фазовый переход первого рода с изменением симметрии от ромбической до тетрагональной. Ромбическая симметрия низкотемпературной фазы обусловлена, главным образом, вытянутостью Cu^{2+} -O- и Li^+ -O-цепей вдоль оси b . Повышение симметрии исходной ромбической формы до тетрагональной возможно только путем статистического или упорядоченного перераспределения катионов Cu^{2+} и Li^+ в их структурных позициях, приводящего к усреднению указанных цепей в направлениях вдоль осей a и b , делающих их в результате эквивалентными (см. рис. 1).

Найденная величина изменения энтропии ($\Delta S = R \ln 1.7$) при фазовом переходе указывает на значительный позиционный беспорядок в высокотемпературной фазе [30], поэтому можно прийти к заключению, что наблюдаемый фазовый переход относится к фазовым переходам типа порядок–беспорядок. Судя по форме кривой ДТА (рис. 4б), процесс ра-

зупорядочения в подрешетках Li^+ и Cu^{2+} при повышении температуры начинается приблизительно с $T = 870$ К, дальнейшее увеличение температуры сопровождается постепенным увеличением степени беспорядка, этот процесс резко завершается при температуре фазового перехода $T_{PT} = 993$ К.

Возможность взаимозаменяемости катионов Li^+ и Cu^{2+} в кристаллической структуре LiCu_2O_2 вызвана близостью их ионных радиусов Li^+ (0.73 \AA) и Cu^{2+} (0.71 \AA) [31] и одинаковым окружением кислородом обоих катионов в полиэдрах $[\text{MO}_5]$ -структуры. Такое разупорядочение катионов Li^+ и Cu^{2+} в структурных позициях было ранее установлено рентгеноструктурным анализом при комнатной температуре в кристаллах близкой по составу и строению фазы LiCu_3O_3 , химическая формула которой может быть представлена как $(\text{Li}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})\text{Cu}^+(\text{Li}_{0.8}\text{Cu}_{1.2})\text{O}_3$ [32].

Как видно из результатов электрических измерений (рис. 6), разупорядочение катионов в подрешетках Li^+ и Cu^{2+} при фазовом переходе вызывает понижение величины электрического сопротивления. Отмеченные выше гистерезисные явления степени разупорядочения катионов при нагревании и охлаждении кристаллов в области от $T = 873$ К до T_{PT} вызывают наблюдаемый в этой же области температур гистерезис удельного сопротивления.

Полученные результаты позволяют объяснить наблюдаемое в монокристаллах LiCu_2O_2 полисинтетическое двойникование [1, 6–11, 13–18]. Очевидно, оно связано с понижением симметрии от тетрагональной до ромбической при охлаждении кристаллов ниже температуры обнаруженного нами фазового перехода. Фазовый переход с изменением симметрии кристалла от тетрагональной до ромбической относится согласно работе [33] к сегнетоэластическим фазовым переходам, поэтому кристаллы LiCu_2O_2 можно отнести к сегнетоэластичным. Таким образом, мультиферроидность кристаллов LiCu_2O_2 проявляется сочетанием у них магнитного упорядочения не только с сегнетоэлектричеством, но и с сегнетоэластическими свойствами.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные высокотемпературные исследования монокристаллов LiCu_2O_2 обнаруживают обратимый фазовый переход первого рода при $T_{PT} = 993$ К. При T_{PT} проявляется четкий пик на кривой ДТА, наблюдаются скачок параметров кристаллической решетки с изменением симметрии от

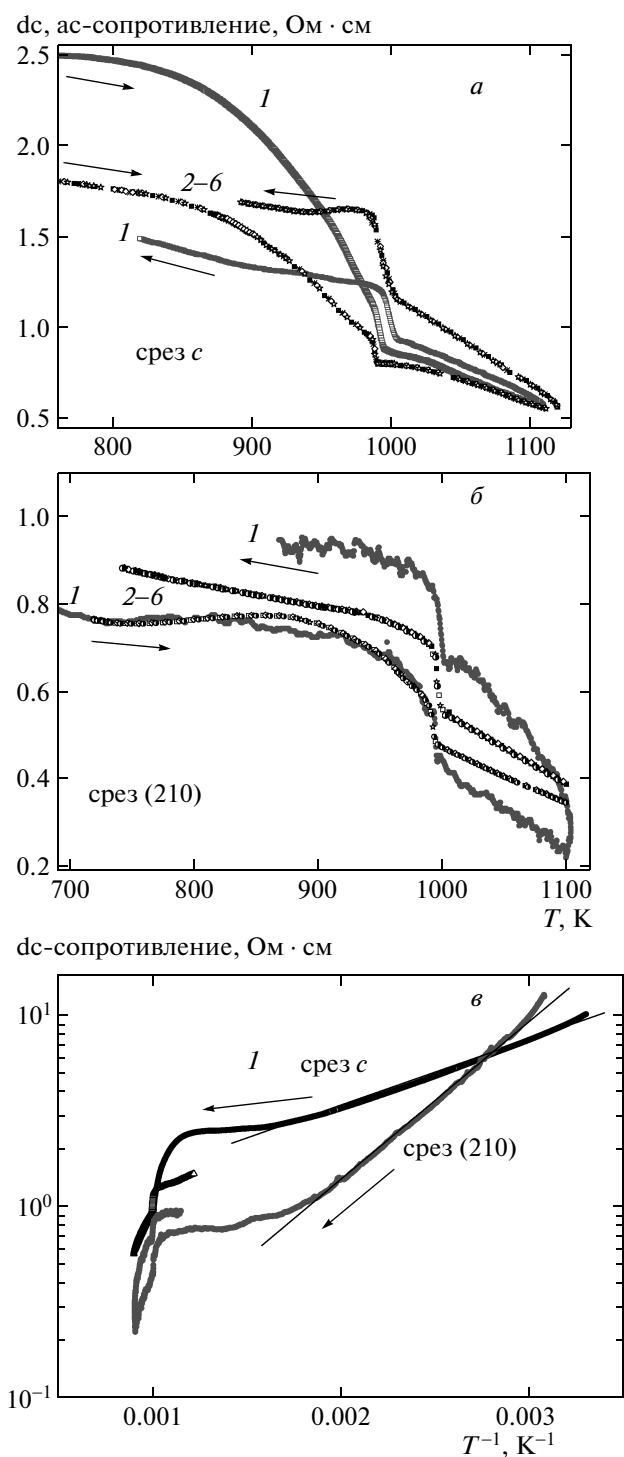


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ρ кристаллов LiCu_2O_2 , измеренные вдоль (а, в) и перпендикулярно (б, в) к оси c в режимах нагрева и охлаждения кристаллов (а и б); кривые 1 соответствуют удельному dc-сопротивлению, кривые 2-6 — удельному ac-сопротивлению соответственно на частотах 0.1, 1, 10, 100 и 200 кГц

ромбической до тетрагональной и скачкообразное изменение удельного электрического сопротивления.

Особенности кристаллической структуры LiCu_2O_2 и величина изменения энтропии при фазовом переходе предполагают, что за фазовый переход ответственны процессы упорядочения-разупорядочения катионов Li^+ и Cu^{2+} в их структурных позициях.

Окончательное распределение указанных катионов в их структурных позициях зависит от режима охлаждения кристалла от высоких температур до комнатной температуры. Перераспределение катионов Li^+ и Cu^{2+} в их позициях, с одной стороны, нарушает однородность лестничной структуры, с другой стороны, вызывает появление обменной связи между изолированными лестничными парами цепочек через ионы Cu^{2+} , занявшие позиции ионов лития. Поэтому такое перераспределение должно, очевидно, оказывать существенное влияние на особенности электрических и магнитных свойств рассматриваемых кристаллов. В частности, сообщалось [3] о существенном изменении магнитных свойств и ЭПР-спектров кристаллов LiCu_2O_2 после их закалки от высоких температур. В этой связи для получения воспроизводимых результатов исследований физических свойств кристаллов LiCu_2O_2 следует тщательно контролировать условия их получения и, соответственно, окончательное распределение катионов Li^+ и Cu^{2+} в их структурных позициях.

Авторы благодарны Р. Бергеру за многочисленные полезные обсуждения полученных результатов, М. Худлу и П. Анилу Кумару за техническую поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-00960а) и Шведской Академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Berger, A. Meetsma, and S. van Smaalen, J. Less-Common Metals **175**, 119 (1991).
2. D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, M. A. Korotin et al., Phys. Rev. B **57**, 4377 (1998).
3. А. М. Воротынов, А. И. Понкрац, Г. А. Петраковский и др., ЖЭТФ **113**, 1866 (1998).

4. F. C. Fritschij, H. B. Brom, and R. Berger, *Sol. St. Comm.* **107**, 719 (1998).
5. B. Roessli, U. Staub, A. Amato et al., *Physica B* **296**, 306 (2001).
6. S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin et al., *Phys. Rev. B* **66**, 064424 (2002).
7. K. Y. Choi, S. A. Zvyagin, G. Cao, and P. Lemmens, *Phys. Rev. B* **69**, 104421 (2004).
8. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177201 (2004).
9. A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al., *Phys. Rev. B* **70**, 020406 (2004).
10. T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli et al., *Phys. Rev. B* **72**, 014405 (2005).
11. S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057601 (2007).
12. P. Zheng, J.-L. Luo, D. Wu et al., *Chin. Phys. Lett.* **25**, 3406 (2008).
13. Л. Е. Свистов, Л. А. Прозорова, А. М. Фарутин и др., *ЖЭТФ* **108**, 1151 (2009).
14. A. Rusydi, I. Mahns, S. Miller et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 262506 (2008).
15. S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127201 (2008).
16. S. W. Huang, D. J. Huang, J. Okamoto et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 077205 (2008).
17. Y. Yasui, K. Sato, Y. Kobayashi, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084720 (2009).
18. M. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084721 (2009).
19. H. C. Hsu, W. L. Lee, J.-Y. Lin et al., *Phys. Rev. B* **81**, 212407 (2010).
20. H. C. Hsu, J.-Y. Lin, W. L. Lee et al., *Phys. Rev. B* **82**, 094450 (2010).
21. E. A. Tishchenko, O. E. Omelyanovskii, A. V. Sadakov et al., *Sol. St. Phenomena. Trend in magnetism* **168–169**, 497 (2011).
22. A. A. Bush, V. N. Glazkov, M. Hagiwara et al., *Phys. Rev. B* **85**, 054421 (2012).
23. А. Ф. Садаков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов и др., *ЖЭТФ* **142**, 753 (2012).
24. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, *Неорг. матер.* **40**, 51 (2004).
25. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, *ФТТ* **46**, 433 (2004).
26. А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, В. А. Фотиев, *Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников*, УРО РАН, Екатеринбург (1994).
27. *Crystal Chemistry of High- T_c Superconducting Copper Oxides*, ed. by B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, and D. Groult, Springer, Berlin (1991).
28. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
29. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, and Technik*. 4 Teil. Springer-Verlag, Berlin (1961).
30. K. Binder, *Rep. Progr. Phys.* **50**, 783 (1987).
31. R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 731 (1976).
32. S. J. Hibble, K. Kohler, A. Simon et al., *J. Sol. St. Chem.* **88**, 534 (1990).
33. K. Aizu, *Phys. Rev. B* **2**, 754 (1970).