

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКАХ НАПРАВЛЕННОГО ПОИСКА И ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ¹.

Бунда В.В., Бунда С.А.

Для соединений систем Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O и Tl-Ba-Ca-Cu-O обнаружены корреляционные закономерности между критической температурой сверхпроводящего(СП) перехода T_c и параметром n_v - средним числом валентных электронов, приходящихся на один атом. Установлено, что для некоторых рассмотренных систем выполняется правило Маттиаса. Разработана методика направленного поиска новых высокотемпературных сверхпроводников и оптимизации их элементного состава. Показано, что матрицы ВТСП должны содержать катионы и анионы с нестандартной степенью окисления: Cu^{3+} и O^{W_0} , где $-0.2222 < W_0 < 0$.

1. ВВЕДЕНИЕ.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости стимулировало ряд авторов предпринять попытки поиска закономерностей изменения критической температуры СП-перехода T_c в зависимости от ряда кристаллохимических и электронных параметров(α_i) соединений. В работе [1] установлена эмпирическая зависимость T_c сверхпроводников со структурой перовскита и типа A15 от средней массы, приходящейся на один атом: $\alpha_1 = (m/e)$, сделан прогноз в отношении системы иттриевых керамик типа "1-2-3". Замена иттрия на скандий и бария на кальций должна привести к значительному росту T_c : для $ScCa_2Cu_3O_7 T_c = 350K$, а для $ScBa_2Cu_3O_7 T_c = 450K$. В настоящее время приведенный прогноз полностью опровергнут, что логично следует из факта отсутствия в металлооксидных ВТСП изотопического сдвига.

В работе [2] авторы исходят из предположения об определяющей роли электрон-фононного взаимодействия в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости, причем основным "прогностическим" параметром α_2 является мера

¹ Данные по свойствам ВТСП представлены состоянием на 1992 год.

ангармоничности колебаний атомов в кристаллической решетке. Однако указанный выше подход не в состоянии объяснить возникновения ВТСП нефононной природы.

Заслуживает также внимания работа [9], где прогноз базируется на многочастичной оптико-рефрактометрической закономерности.

2. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ "КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА-ПАРАМЕТР" И ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ.

Более последовательная и обоснованная методика для поиска корреляционных закономерностей типа $T_c=f(\alpha_i)$ в отношении сверхпроводников была разработана Б.Маттиасом и Дж.Халмом. Проведенные ими исследования позволили установить, что важнейшим параметром α_3 , коррелирующим с критической температурой СП-перехода, является среднее число валентных электронов N_v , приходящихся на один атом (e/a) [3,4]. Для материалов типа A15 с максимально высокими температурами перехода это число всегда оказывалось в пределах от 4.5 до 5. Вскоре в сплавах Mo-Rn был обнаружен второй максимум параметра α_3 между 6 и 7. Вплоть до обнаружения ВТСП все когда-либо использовавшиеся в практических приложениях сверхпроводящие материалы были открыты на основе этого эмпирического правила. Дополнительные максимумы в зависимости $T_c(\alpha_3)$ при $\alpha_3=4.7$ и 6.5 были установлены Дж. Халмом и У.Блоэром[3].

В настоящей работе развит подход, базирующийся на эмпирическом правиле Маттиаса применительно к высокотемпературным сверхпроводящим металлооксидам. В качестве определяющего "прогностического" параметра используется величина $\alpha_3=n_v$, которую в общем случае можно представить следующим образом [5]:

$$n_v = \left[\sum_{i=1}^N (v_i x_i + v_0 \delta) \right] / \left(\sum_{i=1}^N x_i + \delta \right) \quad (1)$$

где v_i -количество валентных электронов i -го атома; v_0 -количество валентных электронов слабосвязанного (сверхстехиометрического или "гостевого") кислорода; x_i -количество i -вых атомов в молекуле ВТСП; δ -количество атомов слабосвязанного кислорода. Следует отметить, что параметр n_v имеет ряд ощутимых преимуществ по сравнению с величинами α_1 и α_2 : во-первых, он непосредственно связан с составом сверхпроводника, который целесообразно представить в виде произведения $\prod_{i=1}^N L_{x_i}^{w_i}$, где w_i зарядовое состояние i -го иона, x_i -количество i -вых атомов в молекуле; δ и w_0 -количество и зарядовое состояние сверхстехиометрического кислорода соответственно. Так, например, для $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ $x_1=1$; $x_2=2$; $x_3=3$; $x_4=6.5$; $\delta=0.5$; $w_1=3+$; $w_2=2+$; $w_3=2+$; $w_4=2-$; $w_0=0 \div 1-$. Во-вторых, параметр n_v не связан ограничениями в отношении какого-либо конкретного механизма возникновения сверхпроводящего состояния. Для него совершенно равноправны модели куперовского спаривания носителей заряда посредством фононного механизма (теория БКШ), квазичастичные (поляронные, плазмонные) возбуждения либо магнитная модель резонирующих валентных связей (RVB-модель Андерсона).

При переходе к рассмотрению фазовых равновесий в ВТСП-системе $Y_{0.15}-BaO-CuO$ в пределах диаграммы Гиббса целесообразно ввести переобозначения концентраций x_i следующим образом: X_1 -концентрация $YO_{1.5}$; X_2 - концентрация BaO ; X_3 - концентрация CuO . В этом случае соотношение (1) можно записать в виде²

$$n_v = (A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_3 X_3 + v_0 \delta) / (X_1 + X_2 + X_3 + \delta), \quad (2)$$

где $A_1=4.8$; $A_2=4.0$; $A_3=8.5$; $v_0=6$.

² При расчете параметра n_v не учтена ионная компонента химической связи ВТСП.

Условие электронейтральности с учетом возможности существования в матрице ВТСП иттрий-бариевого купрата двух различных зарядовых состояний кислорода (матричного O^2 и сверхстехиометрического O^{w_0}) и одно-, двух-, и трехвалентных ионов меди с соответствующими концентрациями a_1, a_2, a_3 имеет вид:

$$0.4w_1X_1 + 0.5w_2X_2 + 0.5(a_1w'_3 + a_2w''_3 + a_3w'''_3)X_3 + w_4(0.6X_1 + 0.5X_2 + 0.5X_3) + w_0\delta = 0.$$

Здесь $w_1=3+$; $w_2=2+$; $w'_3=1+$; $w''_3=2+$; $w'''_3=3+$; $w_4=2-$. После несложных преобразований получаем следующее соотношение:

$$(a_3-a_1)X_3 + 2w_0\delta = 0, \quad (3)$$

из которого следует тот факт, что присутствие в матрице ВТСП сверхстехиометрического кислорода δ автоматически вызывает необходимость перехода (для компенсации заряда) некоторого количества двухвалентной меди в зарядовое состояние Cu^{1+} и Cu^{3+} независимо от значения w_0 (кроме тривиального случая $w_0=0$). Таким образом, предварительные теоретические оценки предполагают необходимость существования в матрице ВТСП системы Y(Ln)-Ba-Cu-O как минимум трех "нестандартных" ионов: Cu^{1+} , Cu^{3+} , O^{w_0} . Условие нормировки концентраций в тетраэдре $YO_{1.5}$ - BaO - CuO - δ имеет вид: $X_1+X_2+X_3+\delta=1$. Учитывая (3) и исключая переменные X_2 и δ , получаем окончательное выражение для параметра n_v :

$$n_v = A_2 + (A_1 - A_2)X_1 + \left[A_3 - A_2 + \frac{b}{2w_0}(A_2 - v_0) \right] X_3 \quad (4)$$

где $b=a_3-a_1$ - разность концентраций ионов Cu^{3+} и Cu^{1+} соответственно. Проанализируем выражение (4). Исследование на экстремум ($\partial n_v / \partial X_3 = 0$) приводит к уравнению относительно переменной b , где величина w_0 играет роль параметра:

$$b = 2(A_2 - A_3)w_0 / (A_2 - v_0), \quad (5)$$

причем $A_2 < v_0$. Поскольку $A_2=4.0$; $A_3=8.5$; $v_0=6$, получаем оценку экстремального значения величины b : $b=4.5w_0$, или $a_3-a_1=4.5w_0$. Поскольку условие нормировки для ионов меди требует выполнения равенства $a_1+a_2+a_3=1$ (т.е. $a_1(a_2, a_3) < 1$ представляется возможным оценить степень окисления сверхстехиометрического кислорода O^{w_0} : $\text{mod}(4.5W_0) < 1$, откуда следует, что $-0.2222 < w_0 < 0.2222$. В связи с тем, что величина W_0 не может принимать положительных значений, окончательно получаем: $0.2222 < w_0 \leq 0$, что хорошо согласуется с результатами ряда работ. В действительности значение b не превышает для металлоксидов величины 0.05 (не более 5%), и реальное значение w_0 порядка -0.01, т.е. зарядовое состояние сверхстехиометрического кислорода может приближаться к нулевому (нейтральному).

На рис. 1 приведены зависимости T_c от n_v ВТСП иттриевых (кривая 1), висмутовых (кривая 2) и таллиевых (кривая 3) оксокупратов, где параметр n_v вычисляли согласно формулы (4) по известным значениям состава (x_i) сверхпроводников [6]. Зависимость $T_c(n_v)$ характеризуется наличием ряда максимумов различной полуширины, т.е. ведут себя подобно корреляционным зависимостям $T_c(\alpha_i)$ Маттиаса, Холма и Блоэра [3,4]. Так, независимо от элементного состава ВТСП-соединений критические температуры СП-переходов достигают максимумов при достаточно близких значениях n_v^0 (e/a): 5.6; 5.69; 5.76; 5.795-:-5.84. По видимому, приведенные значения n_v^0 характеризуют некую обобщенную плотность распределения валентных электронов в пределах элементарной ячейки (формульной единицы), при которой наступают оптимальные условия для образования куперовских пар. Значения n_v^0 для соединений иттриевых ВТСП находятся в интервале 6.1-6.4(e/a), а для висмутовых и таллиевых сверхпроводников перекрывают интервал 5.6-6.1 (e/a). Согласно правилу

Маттиаса для низкотемпературных сверхпроводников [3,4], T_c достигает максимальных значений при $n_v=3; 4.7; 5; 6.5; 7$ (e/a), причем значения $n_v=6$ соответствует провал в корреляционных зависимостях $T_c(n_v)$. Таким образом, некая корреляция $T_c(n_v)$ имеет место и в случае высокотемпературных сверхпроводников, однако правило Маттиаса выполняется лишь частично для некоторых составов иттриевых ($Y_5Ba_6Cu_{11}O_y$), висмутовых-свинцовых ($Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$) и таллиевых купратов ($n_v=5.5$ и 6.5 e/a).

Исходя из вышеизложенного представляется возможным разработать методику прогноза составов ВТСП. Как установлено ранее нами [5], зависимость $T_c(n_v)$ удовлетворительно аппроксимируется функцией нормального распределения Гаусса

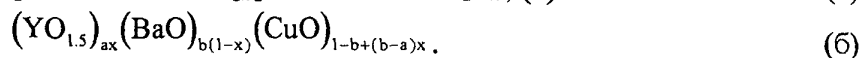
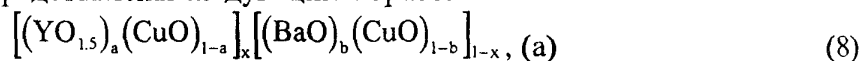
$$T_c(n_v) = T_c^{\max} \exp\left[-(n_v - n_v^0)^2 / 2\sigma^2\right] \quad (6)$$

где σ - дисперсия; n_v^0 - среднее число валентных электронов на атом, соответствующее максимуму критической температуры T_c^{\max} . Значения дисперсии σ для ВТСП иттриевой системы изменяются в интервале (0.015÷0.46), висмутовой - (0.06 ÷ 0.15), таллиевой - (0.03÷0.15). Поскольку выражение (4) включает концентрации компонентов ВТСП, то и функция (6) содержит их в неявном виде, т.е. $T_c(n_v) = f(X_1, X_2, X_3, \delta)$. С учетом (4) и (6) получаем уравнение для направленного поиска новых составов ВТСП по заданным значениям n_v^0 на концентрационных диаграммах Гиббса:

$$(A_1 - A_2)X_1 + [A_3 - A_2 + \frac{b}{2w^0}(A_2 - v_0)]X_3 = n_v^0 - A_2 + \sqrt{2}\sigma \ln \sqrt{\frac{T_c^{\max}}{T_c(n_v^0)}}. \quad (7)$$

Таким образом, задавая значения n_v^0 и $T_c(n_v^0)$, методами компьютерного моделирования несложно получить геометрическое распределение составов ВТСП на диаграмме Гиббса для различных значений n_v^0 . На рис.2 приведены рассчитанные по уравнению (7) линии постоянных значений n_v^0 , которые целесообразно назвать **изовалентами**: вдоль них величины $n_v^0 = \text{const}$ для различных составов системы. Угловые точки на диаграмме характеризуются значениями n_v^0 , равняющимися соответственно 4.8 для $YO_{1.5}$, 4.0 для BaO и 8.5 для CuO . Здесь учтено, что количество валентных электронов элементов N_v соответствует номеру группы в периодической таблице: $N_v = 3$ для Y , 2 для Ba , 6 для O и 11 для Cu . На рис.2 приведены изоваленты $n_v^0 = 5.76; 6.165; 6.305; 6.34$ и 6.375 . Им соответствуют прямые линии, аналогичные линиям квазибинарных сечений.

В общем виде составы ВТСП в системе $YO_{1.5} - BaO - CuO$, лежащие на изовалентах, могут быть представлены следующим образом:



Значения a, b при соответствующих значениях n_v^0 приведены в табл.1.

Таблица 1.
Параметры a и b квазибинарных сечений (8) в системе $Y-Ba-Cu-O$.

$n_v^0, e/a$	5.67	6.165	6.305	6.340	6.375
$a, \text{ мольн. } \%$	0.73	0.64	0.595	0.59	0.5875
$b, \text{ мольн. } \%$	0.60	0.52	0.425	0.415	0.410

Представляет значительный интерес рассмотреть некоторые закономерности изменений соотношений катионов в матрице ВТСП в виде рядов натуральных чисел.

Один из таких рядов - последовательность Фибоначчи - является отражением "золотой" пропорции [7]. Ряд Фибоначчи характеризуется несложным алгоритмом: каждый последующий член ряда равен сумме двух предыдущих, т.е. для последовательности натуральных чисел он имеет вид: 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, ... и т.д. Для случая принятых нами обозначений X_1 -концентрация $Y\text{O}_{1.5}$, X_2 - концентрация BaO , X_3 -концентрация CuO алгоритм Фибоначчи в отношении катионного состава ВТСП $Y_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ имеет вид:

$$0.8X_1 + X_2 = X_3. \quad (9)$$

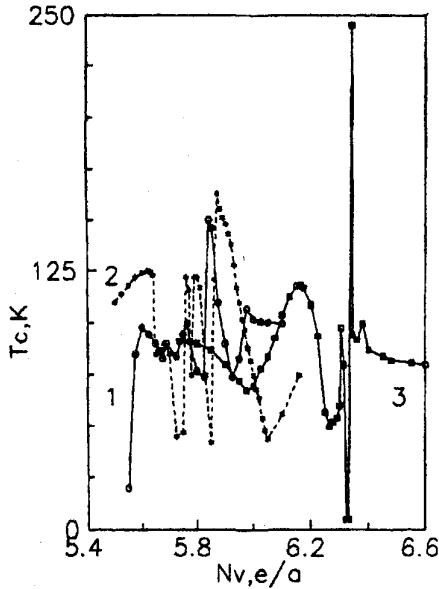


Рис. 1.

Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от параметра n_v для высокотемпературных сверхпроводящих металлооксидов иттриевых (кривая 1), висмутовых (кривая 2) и таллиевых (кривая 3) купратов.

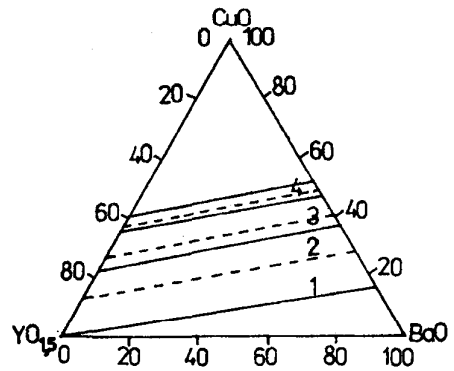


Рис. 2. Поля существования прогнозируемых ВТСП-соединений с высокими значениями T_c на концентрационной диаграмме Гиббса системы $Y\text{O}_{1.5}\text{BaO}-\text{CuO}$: 1 - $n_v^0 = 4.0$;

2 - $n_v^0 = 5.33$; 3 - $n_v^0 = 5.76 - 5.8571$;

4 - $n_v^0 = 6.165 - 6.375$.

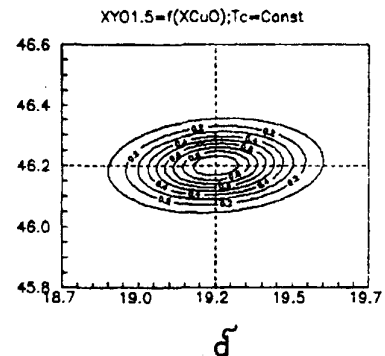
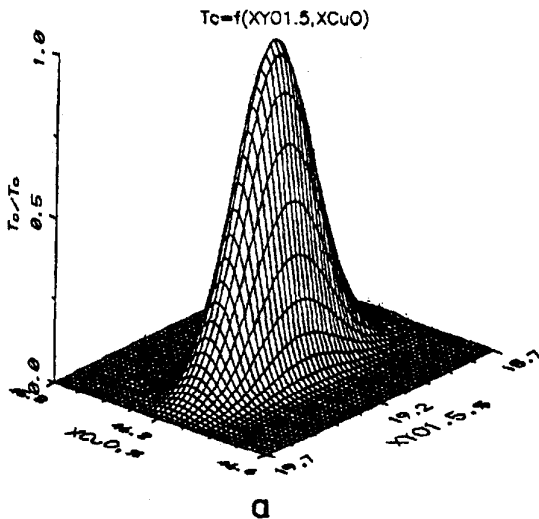


Рис. 3. Температура сверхпроводящего перехода T_c как функция концентраций (x_1, x_3) (а) и топологический срез (б) для ВТСП $Y_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$.

Подставляя (9) в (4), в пределе $\lim_{X_i \rightarrow 1} n_v(X_i) = n_v^{\text{Fib}}$ получаем следующие значения n_v^{Fib} для системы $Y\text{O}_{1.5}\text{-BaO-CuO}$: $n_v^{\text{Fib}} = 3.7; 5.33; 5.8571; 6.25$. Полученные значения n_v^{Fib} не только отлично согласуются с положением пиков на зависимостях $T_c(n_v)$ (рис.1), но и

позволяют произвести прогноз составов ВТСП вдоль изовалентной линии $n_v^{Fib} = \text{const}$. Последние должны бы характеризоваться высокими значениями T_c . На диаграмме Гиббса изоваленты $n_v^{Fib} = \text{const}$ изображены пунктиром (рис. 2), а соответствующие им значения a и b квазибинарных разрезов типа (8) приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры a и b квазибинарных разрезов (8) в системе Y-Ba-Cu-O, соответствующие последовательности Фибоначчи

$n_v^0, e/a$	3.7	5.33	5.8571	6.25
$a, \text{ мольн. \%}$	-	0.86	0.72	0.61
$b, \text{ мольн. \%}$	-	0.70	0.58	0.5

3. ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВОВ ВТСП.

Как указывалось выше, зависимость $T_c(n_v)$ удовлетворительно аппроксимируется нормальным распределением Гаусса типа(6). Величину $(n_v - n_v^0)$ согласно (4) можно выразить через параметры состава ВТСП X_i и x_i^0 , где x_i^0 - оптимальный состав с максимальным значением температуры СП-перехода T_c^{max} :

$$T_c(x_i) = T_c^{\text{max}} \exp \left[-\frac{\alpha_1^2}{2\sigma^2} (x_1 - x_1^0)^2 - \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\sigma^2} (x_1 - x_1^0)(x_3 - x_3^0) - \frac{\alpha_3^2}{2\sigma^2} (x_3 - x_3^0)^2 \right] \quad (10)$$

где $\alpha_1 = A_2 - A_1$; $\alpha_3 = A_3 - A_2 + 2W_0(A_2 - v_0)$.

Температура СП-перехода как функция состава содержит переменные X_1 и X_2 . Сравнивая выражение (10) с видом двухмерной функции Гаусса [8], получаем следующую систему нелинейных уравнений относительно неизвестных σ_1, σ_2, ρ :

$$\begin{aligned} \sigma_1^2(1 - \rho^2)\alpha_1^2 &= \sigma^2 \\ \sigma_1\sigma_3\alpha_1\alpha_3(1 - \rho^2) &= -\rho\sigma^2 \\ \sigma_3^2(1 - \rho^2)\alpha_3^2 &= \sigma^2 \end{aligned} \quad (11)$$

где σ_1, σ_3 - дисперсии переменных X_1 и X_3 соответственно, а ρ - коэффициент корреляции между переменными X_1 и X_3 . Таким образом, определив из зависимостей $T_c(n_v)$ (рис. 1) значения σ и зная константы α_1 и α_2 , представляется возможным определить дисперсии (среднеквадратические отклонения) по составу $X_1(\sigma_1)$ и $X_3(\sigma_3)$ соответственно, которые характеризуют меру отклонения температуры СП-перехода от максимальной T_c^{max} при отклонениях от оптимальных составов x_1^0, x_3^0 , а также коэффициент корреляции ρ между переменными x_1^0 и x_3^0 .

Результаты решений системы (11) при различных значениях σ для ВТСП-системы $Y_{0.15}\text{-BaO-CuO}$, приведены в таблице 3. Они позволяют рассчитать допустимые отклонения состава от оптимального (σ_1, σ_3) при заданном отклонении температуры T_c от максимального значения T_c^{max} . Так, например, составу $Y_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ соответствуют следующие параметры: $x_1^0 = 19.23075\%$; $x_2^0 = 30.7692\%$; $x_3^0 = 46.1538\%$; $\delta = 3.84625\%$; $n_v^0 = 6.3077$; $\sigma = 0.0175$; $T_c^{\text{max}} = 96\text{K}$. По таблице 3 находим значения σ_1 и σ_3 : $\sigma_1 \approx 0.165$, $\sigma_3 \approx 0.029$. Таким образом, для того чтобы температура СП-перехода ВТСП-керамики $Y_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ составляла $T_c^{\text{max}}(1 \pm e^{-0.5})$, т.е находилось в интервале 68-96 К, необходимо,

чтобы отклонения от оптимального состава x_1^0 , x_2^0 , x_3^0 , δ^0 не превышали величины $x_1^0 \pm \sigma_1$, $x_3^0 \pm \sigma_3$, т.е. (19.23075±16.5)% и (46.1538±2.9)% соответственно.

Таблица 3.

Результаты решений системы уравнений (11) при различных значениях дисперсии σ для ВТСП $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

σ	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
ρ	0.539	0.4866	0.4797	-0.732	0.0142	0.0226	0.0293	0.0352
σ_1	0.015	0.0226	0.039	0.058	0.0625	0.0884	0.108	0.1251
σ_2	0.003	0.004	0.0069	0.006	0.0111	0.0157	0.0193	0.0222
σ	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0.1	0.5
ρ	0.054	0.0692	0.0817	0.093	0.102	0.1106	-0.175	-0.438
σ_1	0.177	0.217	0.2508	0.281	0.307	0.3328	0.401	0.983
σ_2	0.031	0.0386	0.4459	0.05	0.0547	0.0592	0.069	0.144

Зависимости $T_c(x_1, x_3)$ представляют собой сложные поверхности второго порядка, анизотропные относительно концентрационных переменных x_1 и x_3 (рис. 3).

Анализ таблицы 3 показывает, что поведение коэффициента корреляции ρ с изменением σ не является монотонным: в области значений $\sigma \approx 0.075$ коэффициент корреляции испытывает скачкообразное изменение знака от 0.11295 при $\sigma = 0.073$ до 0.144 при $\sigma = 0.075$, и при этом амплитуда скачка достигает значения $\Delta\rho \approx 0.253$. Этот факт наводит на мысль, что составы ВТСП, характеризующиеся значениями дисперсии $\sigma \approx 0.07-0.08$, должны обладать нестабильными сверхпроводящими свойствами. Это составы типа $Y_{0.5}Bi_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\sigma}$; $Bi_{2.15}Sr_{1.68}Ca_{1.17}Cu_2O_8$, $Bi_{1.5}Pb_{0.4}Sb_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, $Y_5Ba_6Cu_{11}O_{25-y}$ [6].

4. ВЫВОДЫ

1. Для систем иттриевых, висмутовых и таллиевых металлооксидных ВТСП наблюдаются корреляции между критической температурой сверхпроводящего перехода T_c и параметром n_v , однако строгое выполнение правила Маттиаса имеет место лишь для некоторых составов иттриевых ($Y_5Ba_6Cu_{11}O_y$), висмутовых-свинцовых ($Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$) и таллиевых купратов для $n_v = 5.5$ и 6.5 e/a.

2. Впервые установлена удовлетворительная корреляция между значениями максимальных температур СП-переходов и составами металлооксидов при выполнении соотношений "золотой" пропорции (ряда Фибоначчи) в катионной подрешетке ВТСП.

3. Разработана методика направленного поиска новых высокотемпературных сверхпроводников и оптимизации их элементного состава путем расчета составов вдоль квазибинарных сечений изовалентных линий ($n_v^0 = \text{const}$).

Показано, что в матрицах ВТСП должны содержаться как минимум три типа ионов с "нестандартной" степенью окисления: Cu^{1+} , Cu^{3+} и O^{w_0} , причем степень окисления сверхстехиометрического кислорода w_0 значительно отличается от зарядового состояния матричного кислорода $2 - (-0.2222 < w_0 < 0)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kitada Masahiro. Superconducting transition temperature of ceramics superconductors.-J.Mater. Sci. Lett., 1988, №1, v. 7, P.42.
2. Никифоров Л.Г., Шувалов В.В. К направлeнному поиску высокотемпературных сверхпроводников. -Сверхпроводимость: ФХТ, 1989, №7, Том 2, С. 26-28.
3. Халл Дж., Кюнцлер Дж., Маттиас Б. Физика за рубежом: Путь к сверхпроводящим материалам. М.:Мир, 1982. с. 148-175.
4. Уайт Р., Джебелл Т. Дальний порядок в твердых телах. М.: Мир, 1982.-448 с.

5. Бунда В. В., Бунда С. А. Оптимизация и прогноз составов ВТСП соединений с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние. //Тез. докл. Всесоюзной конф. по диагностике ВТСП. - Черногловка. 1989. С. 189.:Тез. докл. V Всесоюзной конф по кристаллохимии интерметаллов. - Львов, 1989. С. 258.
6. Курякова Т., Ампо Х., Таяма С. Обзор научно-исследовательских и конструкторских работ по сверхпроводимости в Японии. -Сверхпроводимость: ФХТ, 1990, №5, Том 3, С. 773-792.
7. Васютинский Н.А. Числа Фибоначчи в стехиометрии химических соединений. -Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1989. т. 25 №5, С. 88-92.
8. Корн Г. и Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). М.: Наука, 1978.-832 С.
9. Борец А. Н. Об особенностях топологии состояний квазиэлектронных пар и многочастичных псевдощелях в высокотемпературных сверхпроводниках $ABa_2Cu_3O_7$.//Сборник кратких изложений Координационного совещания "Электронная плотность, химическая связь, физико-химические свойства твердых тел (полупроводники, полуметаллы, сверхпроводники). -Москва, 1990. -С. 167-168.

SUMMARY

The correlation between the superconducting transition temperature T_c and n_v parameter, which indicate of the metallooxide Y, Bi and Tl high-temperature superconductor(HTSL) systems. It is established that such materials obey the so-called Matthias rule. To find new HTSL and for composition optimisation we heave work out an appropriate method. It was shown that HTSL matrix might contain "non-standard" ions: Cu^{1+} , Cu^{3+} and O^{w_0} ($-0.2222 < w_0 < 0$).