

НЕОРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 54-165.2:536.413:537.31

А. И. КЛЫНДЮК¹, А. А. САВИЦКИЙ²ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
КУПРАТОВ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹Белорусский государственный технологический университет,²Белорусский государственный университет

(Поступила в редакцию 24.06.2008)

Обладающие свойством высокотемпературной сверхпроводимости слоистые купраты $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{PЗЭ}$) в последнее время находят применение в микроэлектронике (болонметры), медицине (компьютерная томография) и для создания эффективных систем накопления и передачи энергии (сверхпроводящие кабели, реле, трансформаторы и др.) [1, 2]. Подвижность кислородной подсистемы и высокая электропроводность этих оксидов при высоких температурах позволяют рассматривать их как перспективные материалы для высокотемпературных электрохимических устройств, кислородных мембран, химических газовых сенсоров, катализаторов окисления, а также термоэлектрогенераторов [3–7].

Известно, что свойства купратов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зависят как от содержания в них кислорода (δ), так и от степени упорядочения кислородных вакансий в плоскостях $-\text{CuO}_{1-\delta}-$ [8–10]. Диаграммы состояния купратов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ « $T - \delta$ » хорошо изучены [2, 8], однако имеющаяся в литературе информация о фазовых переходах в фазах $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в том числе при постоянном δ , неоднозначна и порой противоречива. Так, по данным дилатометрии, купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ испытывает структурные переходы вблизи 500 [11], 673 [12], 470 К [9, 13] и 700 [11], 973 [12], 780 К [9, 13]. Высокотемпературная часть аномалий отвечает переходу $\text{O2} \rightarrow \text{T}$ (орторомбическая 2 \rightarrow тетрагональная фаза), низкотемпературная обусловлена переходом $\text{O1} \rightarrow \text{O2}$ (орторомбическая 1 \rightarrow орторомбическая 2 фаза), связанным с переупорядочением кислородных вакансий в слоях $-\text{CuO}_{1-\delta}-$. В работах [14–18] на основании результатов исследования тепло- и электрофизических свойств фаз $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ было показано, что температура и интенсивность аномалий свойств купратов зависят от их катионного состава и термической предыстории.

Значительный интерес представляют купраты легких ПЗЭ и бария ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), для которых зафиксирован так называемый пик-эффект, заключающийся в наличии максимума на кривых $J_c = f(H)$ в области магнитных полей 1–5 Т [19, 20] (аномальное возрастание плотности критического тока в области небольших полей). Наличие пик-эффекта в этих фазах связывают с различными дефектами кристаллической структуры, имеющими различную природу (дислокации, границы двойников и др.), а также наноразмерные области с нестехиометрией по катионам и дефицитом по кислороду, образующиеся в результате, например, спинодального распада базового сверхпроводящего купрата) [2, 21].

В данной работе в продолжение наших исследований сверхпроводящих купратов $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [9, 13–18] представлены результаты исследования системы $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (NSBSCO): установлена область существования твердых растворов NSBSCO, определены параметры их кристаллической структуры, в широком интервале температур исследованы термическая стабильность, тепловое расширение и электропроводность фаз NSBSCO.

Порошки фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.00-1.00$, $y = 0.00-1.75$ с шагом 0.25) получали керамическим методом из Nd_2O_3 (ч.), Sm_2O_3 (ч.), CuO (ос. ч.), BaCO_3 (ч.) и SrCO_3 (ч.) на воздухе при 1173–1223 К [9, 13]. Для исследования термического расширения и электропроводности из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–5 мм и бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали на воздухе в течение 10 ч при 1223 К. Плотность керамики после спекания составляла 80–90% от теоретического значения. Перед исследованиями порошкообразные и керамические образцы купратов для насыщения их кислородом отжигали в токе кислорода в течение 5–10 ч при 723 К с последующим охлаждением (скорость охлаждения 2–5 К·мин⁻¹) до комнатной температуры в токе кислорода ($P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па).

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре. Содержание кислорода в образцах определяли иодометрически [9]. Термическую стабильность фаз $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при низких парциальных давлениях кислорода ($P_{\text{O}_2} = 15$ Па) изучали при помощи измерительного комплекса OXYLYT фирмы «SensoTech» [22]. Термическое расширение фаз NSBSCO исследовали дилатометрическим методом [13, 14] на воздухе ($P_{\text{O}_2} = 2.10 \cdot 10^4$ Па) в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева – охлаждения 3–5 К·мин⁻¹. Электропроводность исследовали на постоянном токе четырехконтактным методом в кислороде ($P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па), на воздухе ($P_{\text{O}_2} = 2.10 \cdot 10^4$ Па) и в аргоне ($P_{\text{O}_2} = 15$ Па) в интервале температур 300–1100 К [15, 6]. Парциальное давление кислорода (P_{O_2}) в системе в процессе измерений контролировали с помощью газоанализатора «Циркон-М». Для измерения электропроводности на поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоацетате) при 1073 К в течение 5 мин.

Согласно результатам РФА, однофазные образцы твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ были получены при $y \leq 1.25$ при любых x . На дифрактограммах образцов с содержанием стронция более 62.5 мол. % наблюдали рефлексы побочных фаз $\text{Ln}_2\text{BaCuO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), BaCuO_2 и CuO . После заключительной стадии отжига в кислороде ($P_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5$ Па) все твердые растворы имели орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3780 \div 0.3879$ нм, $b = 0.3835 \div 0.3922$ нм, $c = 1.151 \div 1.177$ нм, $V = (167.2 \div 179.1) \cdot 10^{-3}$ нм³ (табл. 1).

Установленная нами ширина области гомогенности твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$; $0.00 \leq y \leq 1.25$) хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым

Таблица 1. Значения индекса кислородной нестехиометрии (δ), параметров (a , b , c) и объема (V) элементарной ячейки твердых растворов купратов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

x	y	δ	a , нм	b , нм	c , нм	$10^3 V$, нм ³
0.00	0.00	0.06	0.3879	0.3922	1.177	179.1
	0.50	0.11	0.3873	0.3881	1.164	175.0
	0.75	0.14	0.3821	0.3867	1.160	171.4
	1.00	0.18	0.3809	0.3863	1.159	170.5
	1.25	0.21	0.3798	0.3859	1.158	169.7
0.25	0.00	0.07	0.3851	0.3902	1.171	176.0
	0.25	0.09	0.3843	0.3900	1.170	175.3
	0.50	0.11	0.3832	0.3892	1.167	174.0
	0.75	0.15	0.3813	0.3876	1.163	171.9
	1.00	0.19	0.3802	0.3867	1.160	170.5
	1.25	0.21	0.3791	0.3851	1.155	168.6
0.50	0.00	0.06	0.3857	0.3904	1.171	176.3
	0.25	0.09	0.3842	0.3890	1.167	174.4
	0.50	0.11	0.3830	0.3877	1.163	172.7
	0.75	0.14	0.3816	0.3869	1.161	171.4
	1.00	0.18	0.3803	0.3859	1.158	169.9
	1.25	0.20	0.3791	0.3850	1.155	168.6

<i>x</i>	<i>y</i>	δ	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	$10^3 V$, нм ³
0.75	0.00	0.07	0.3847	0.3898	1.169	175.3
	0.25	0.09	0.3827	0.3890	1.167	173.7
	0.50	0.12	0.3821	0.3874	1.162	172.0
	0.75	0.15	0.3812	0.3860	1.158	170.4
	1.00	0.19	0.3804	0.3851	1.155	169.2
	1.25	0.21	0.3791	0.3842	1.153	167.9
1.00	0.00	0.07	0.3842	0.3890	1.167	174.4
	0.25	0.10	0.3823	0.3881	1.164	172.7
	0.50	0.12	0.3815	0.3867	1.160	171.1
	0.75	0.15	0.3807	0.3853	1.156	169.6
	1.00	0.19	0.3800	0.3845	1.153	168.5
	1.25	0.22	0.3788	0.3835	1.151	167.2

однофазные образцы твердых растворов $\text{LnBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ образуются при замещении бария стронцием до 50–65 мол. % [8, 9, 14].

Как видно из табл. 1 и рис. 1, замещение бария стронцием приводит к линейному уменьшению параметров и объема элементарной ячейки твердых растворов NSBSCO; значения степени тетрагонального $\left(\varepsilon = \frac{2 \cdot c}{3 \cdot (a+b)}\right)$ и орторомбического $\left(\eta = \frac{2 \cdot (b-a)}{b+a}\right)$ искажения кристаллической структуры фаз NSBSCO при замещении $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ возрастают (рис. 1). Замещение неодима самарием сказывается на размерах элементарной ячейки твердых растворов NSBSCO значительно слабее, что объясняется близостью ионных радиусов Nd^{3+} и Sm^{3+} (согласно [23], для к. ч. = 6 ионные радиусы Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} составляют 0.104, 0.100, 0.134 и 0.112 нм соответственно).

Следует отметить, что параметр перовскитной ячейки твердых растворов купратов NSBSCO a_p ($a_p = \sqrt[3]{V/3}$) практически линейно зависит от среднего радиуса катионов \bar{R} ($\bar{R} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot R_i$, где x_i и R_i – доля А-позиций, занимаемая *i*-м катионом и его ионный радиус [23]), расположенных

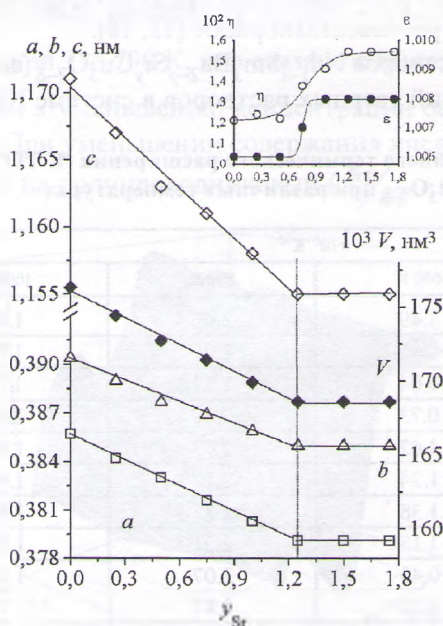


Рис. 1. Зависимости параметров (*a*, *b*, *c*) и объема (*V*), а также степени тетрагонального (ε) и орторомбического (η) искажения элементарной ячейки твердых растворов $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ от степени замещения бария стронцием. Вертикальная штриховая линия показывает границу растворимости Sr в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

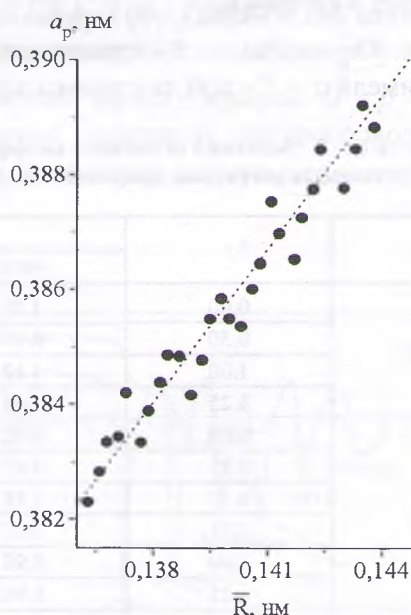


Рис. 2. Зависимость параметра перовскитной ячейки a_p от среднего радиуса ионов \bar{R} , расположенных в А-позициях кристаллической структуры купратов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

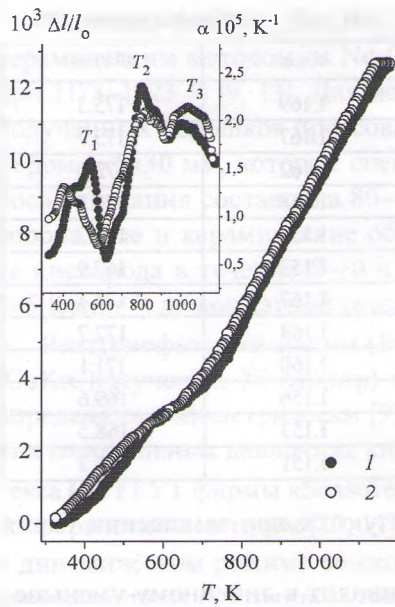


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) и истинного коэффициента линейного термического расширения (α) твердого раствора $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1 – нагрев, 2 – охлаждение

На дилатометрических кривых (рис. 3) для купратов NSBSCO при нагреве–охлаждении наблюдался незначительный гистерезис, обусловленный затрудненностью обмена кислородом между образцами и окружающей средой [8, 9, 13]. На температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l/l_0 = f(T)$) и коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) ($\alpha = f(T)$) (рис. 3) фаз NSBSCO наблюдаются три выраженные аномалии: широкая в области температур 450–550 К (T_1) и более узкие вблизи 800 (T_2) и 1000 К (T_3). Найденные аномалии отвечают фазовым переходам $\text{O1} (\delta < 0.25) \rightarrow \text{O2} (\delta \approx 0.25)$ (T_1), $\text{O2} (\delta \approx 0.25) \rightarrow \text{T} (\delta \approx 0.50)$ (T_2) и $\text{T} (\delta \approx 0.50) \rightarrow$ высокотемпературная фаза (BT, $\delta \approx 0.75$) (T_3), связанным с разупорядочением кислородных вакансий и увеличением их концентрации в слоях ($-\text{CuO}_x-$) кристаллической структуры купратов NSBSCO [9, 14, 17].

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, величина КЛТР фаз NSBSCO уменьшается при замещении бария стронцием и незначительно возрастает при замещении неодима самарием. Полученные нами результаты указывают на то, что замещение $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ приводит к увеличению, а взаимозамещение РЗЭ ($\text{Sm}^{3+} \leftrightarrow \text{Nd}^{3+}$), наоборот, к уменьшению прочности кристаллической решетки фаз NSBSCO, что хорошо согласуется с результатами работ [13, 18].

На рис. 4 приведена $\alpha - T - x$ диаграмма твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (аналогичный вид имели $\alpha - T - x(y)$ диаграммы для других серий твердых растворов в системе NSBSCO).

Таблица 2. Значения истинного коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) твердых растворов купратов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при различных температурах

x	y	$\alpha 10^5, \text{K}^{-1}$			
		400 К	600 К	800 К	1000 К
0.00	0.00	1.55	1.49	2.40	1.57
	0.50	0.97	1.05	2.07	1.72
	1.00	1.12	0.04	1.97	1.71
	1.25	1.06	0.73	2.19	1.57
0.25	0.00	0.92	1.62	2.73	1.64
	0.25	1.43	1.24	2.19	1.60
	0.50	1.38	1.38	1.87	1.83
	0.75	1.07	1.15	2.21	1.88
	1.00	0.93	0.43	2.07	1.99
0.50	1.25	0.90	0.58	1.87	1.71
	0.00	1.44	1.48	2.81	1.74
	0.25	1.40	1.36	1.69	1.90
	0.50	1.50	1.48	2.76	1.91
	0.75	0.73	0.91	2.46	1.90
	1.00	0.53	0.43	2.23	1.91
	1.25	1.23	1.21	1.71	1.28

x	y	$\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$			
		400 К	600 К	800 К	1000 К
0.75	0.00	1.18	1.41	2.86	1.64
	0.25	0.93	1.33	1.84	1.94
	0.50	—	1.86	1.30	2.12
	0.75	0.51	0.81	2.48	1.96
	1.00	0.89	0.67	2.37	2.12
	1.25	1.01	0.62	2.06	1.93
1.00	0.00	0.86	0.51	2.10	1.84
	0.25	1.11	0.79	1.70	1.90
	0.50	0.95	1.04	1.47	1.70
	1.00	1.23	1.44	2.60	1.72
	1.25	0.57	1.36	1.61	1.98

Как видно из рис. 4, на концентрационных зависимостях КЛТР при фазовых переходах $O1 \rightarrow O2$, $O2 \rightarrow T$ и $T \rightarrow BT$ наблюдаются выраженные аномалии в виде экстремумов. Обнаруженные аномалии соответствуют замещения неодима самарием на 50 мол. % и бария стронцием на 25 и 50 мол. %. Подобные аномалии наблюдались нами ранее при исследовании теплового расширения твердых растворов $YBa_{2-x}Me_xCu_3O_{7-\delta}$ ($Me = Sr, Ca$) [9, 13]. С учетом результатов [13] аномалии, обнаруженные нами на зависимостях $\alpha = f(x)$ ($\alpha = f(y)$) для твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-\delta}$, можно объяснить частичным упорядочением катионов Nd^{3+} и Sm^{3+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} в позициях Ln^{3+} и Ba^{2+} кристаллической структуры этих фаз.

На рис. 5 представлены результаты исследования термической стабильности и кислородной нестехиометрии купрата $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaSrCu_3O_{7-\delta}$. Как видно, при низком содержании кислорода в атмосфере интенсивность выделения кислорода из образца монотонно уменьшается с ростом температуры (увеличением δ), а содержание в образцах кислорода ($7-\delta$) практически линейно уменьшается с ростом температуры.

Электропроводность (σ) твердых растворов NSBSCO в кислороде и на воздухе во всем изученном интервале температур носила металлический характер ($\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$) и наиболее резко уменьшалась при $T > 700$ К, что связано с выделением из образцов кислорода ($O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e$), приводящим к уменьшению концентрации основных носителей заряда — «дырок» ($e + p \rightarrow 0$) [3, 9, 15–18]. При уменьшении содержания кислорода в образцах характер их электропроводности изменялся на полупроводниковый ($\frac{\partial \sigma}{\partial T} > 0$). Величины кажущейся энергии активации электро-

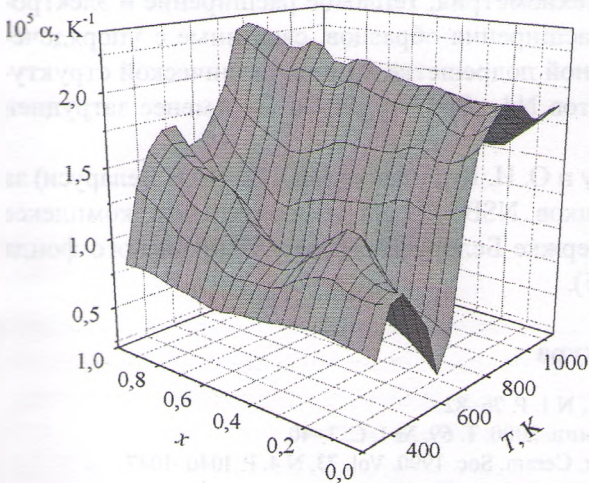


Рис. 4. α - T - x диаграмма твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

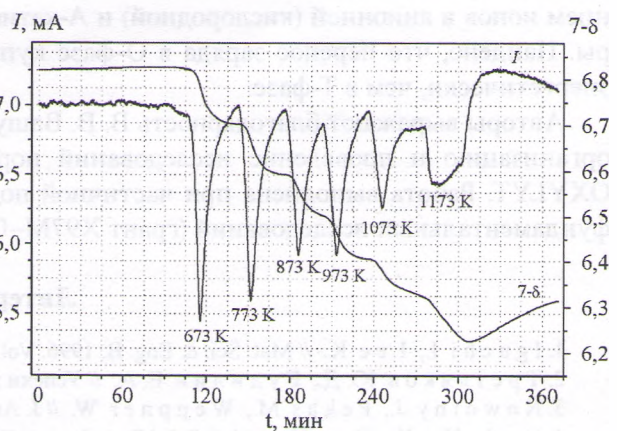


Рис. 5. Изменение кислородной нестехиометрии ($7-\delta$) твердого раствора $Nd_{0.5}Sm_{0.5}BaSrCu_3O_{7-\delta}$ при его нагреве–охлаждении в атмосфере аргона ($P_{O_2} = 15$ Па) (I – ток титрования)

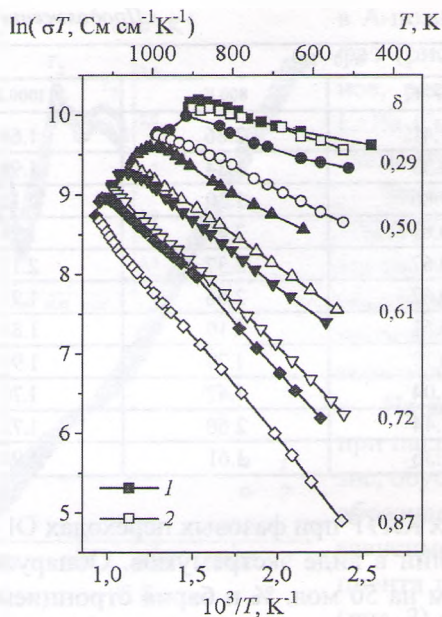


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности твердого раствора купрата $\text{Nd}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с различным содержанием кислорода ($7-\delta$) в атмосфере аргона ($P_{\text{O}_2} = 15$ Па) в процессе нагрева (1) и охлаждения (2)

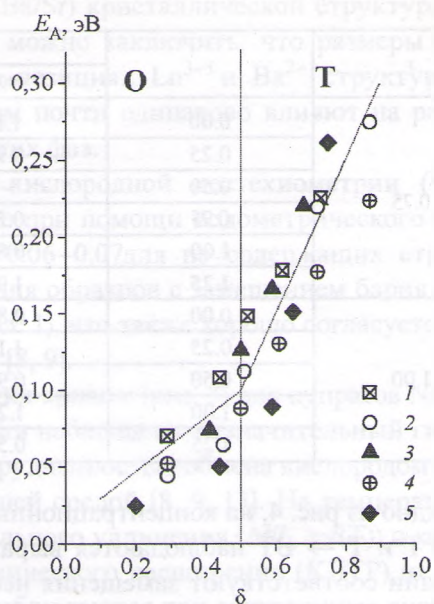


Рис. 7. Зависимости энергии активации электропроводности твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в аргене ($P_{\text{O}_2} = 15$ Па) от величины индекса их кислородной нестехиометрии (δ): $x = 0.00$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 (5). О и Т – области существования орторомбической ($\delta < 0.5$) и тетрагональной ($\delta > 0.5$) модификации купратов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

проводности (E_A) купратов, рассчитанные из зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ (рис. 6), монотонно возрастали при увеличении индекса их кислородной нестехиометрии (δ) (рис. 7), что хорошо согласуется с результатами, полученными нами ранее при изучении электропроводности твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Me}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Ca}$) [15,16] и $\text{Nd}_{1-x}\text{Tm}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [18]. При этом на зависимости $E_A = f(T)$ (рис. 7) для исследованных купратов наблюдается два четко выраженных участка: в орто-фазе (О, $\delta < 0.5$) при увеличении δ E_A возрастает менее интенсивно, чем в тетра-фазе (Т, $\delta > 0.5$). Из последнего можно заключить, что процессы переноса заряда в Т-фазе купратов типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ протекают с большими энергетическими затруднениями, чем в О-фазе.

Таким образом, в настоящей работе установлена область сосуществования твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, определены параметры их кристаллической структуры, в области температур 300–1100 К изучены их кислородная нестехиометрия, тепловое расширение и электропроводность. Обнаружены аномалии теплового расширения образцов, связанные с упорядочением ионов в анионной (кислородной) и А-катионной подрешетке их кристаллической структуры. Найдено, что перенос заряда в О-фазе купратов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ менее затруднен энергетически, чем в Т-фазе.

Авторы выражают благодарность В. В. Вашуку и О. И. Кириленко (ИОНХ НАН Беларуси) за организацию и проведение исследований порошков NSBSCO на измерительном комплексе OXYLYT. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X97M-005).

Литература

1. Iguchi I., Lee K. // *Mat. Sci. & Eng. B.* 1996. Vol. 41, N 1. P. 76–82.
2. Третьяков Ю. Д., Гудилин Е. А. // *Успехи химии.* 2000. Т. 69, № 1. С. 3–40.
3. Nowotny J., Pekas M., Weppner W. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 73, N 4. P. 1040–1047.
4. Hu J., Hu X., Hao H. et al. // *Solid State Ionics.* 2005. Vol. 176. P. 487–494.
5. Abou-Sekkina M. M. // *Mat. Lett.* 2000. Vol. 42. P. 297–304.
6. Ахалбедашвили Л. Г., Алапишвили М. Г., Давитулиани И. П. и др. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75, № 10. С. 1771–1774.

7. Rodriguez J. E., Lopez J. // *Physica B*. 2007. Vol. 387. P. 143–146.
8. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Фотиев В. А. *Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников*. Екатеринбург: УрО РАН, 1994. 469 с.
9. Клындюк А. И. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов купратов $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_{1-x}\text{Me}_x\text{CuO}_5$ (Me – Sr, Ca): Дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2001.
10. Ng H. K., Mathias H., Moulton W. G. et al. // *Solid State Commun.* 1988. Vol. 65, N 1. P. 63–66.
11. Басаргин О. В., Рудницкий Л. А., Мощалков В. В. и др. // *Физика твердого тела*. 1988. Т. 30. Вып. 3. С. 877–879.
12. Szytuła A., Mavrodiev G., Koneska S., Fukarowa–Jurukowska M. // *Acta phys. Pol.* 1988. Vol. A73. P. 785–788.
13. Petrov G. S., Clyndyuck A. I., Massyuck S. V. et al. // *High Temp. – High Press.* 1998. Vol. 30. P. 483–488.
14. Clyndyuck A. I., Petrov G. S., Bashkirov L. A. // *J. Mat. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 5381–5386.
15. Савицкий А. А., Клындюк А. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 2*. 2004. № 3. С. 7–13.
16. Савицкий А. А., Клындюк А. И. // *Вестн. БГУ. Сер. 2*. 2006. № 2. С. 20–24.
17. Клындюк А. И., Петров Г. С., Полюян А. Ф., Башкиров Л. А. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2006. № 1. С. 5–9.
18. Клындюк А. И., Петров Г. С., Акимов А. И. и др. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2006. № 4. С. 5–9.
19. Murakami M., Yoo S. I., Higuchi T., Sakai N. // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 33. P. 715–717.
20. Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S. I. // *Supercond. Sci. Technol.* 1996. Vol. 9. P. 1015–1032.
21. Suematsu H., Kawano M., Onda T. et al. // *Physica C*. 1999. Vol. 324. P. 161–171.
22. Bode M., Teske K., Ullmann K. // *Fachzeitschrift für Laboratorium*. 1994. Bd. 38. S. 495–500.
23. Shannon R. D., Prewitt C. T. // *Acta Cryst.* 1969. Vol. B25. Pt. 5. P. 946–960.

A. I. KLYNDYUK, A. A. SAVITSKY

THERMAL EXPANSION AND CONDUCTIVITY OF $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ CUPRATE SOLID SOLUTIONS

Summary

It has been found that $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (NSBSCO) solid solutions are formed at up to 62.5 mol.% substitution of Ba for Sr and at any substitution degree of Nd for Sm. Crystal structure parameters for NSBSCO phases have been determined; their oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and conductivity within 300–1100K have been investigated. On dilatometric curves of cuprates ($\alpha = f(T)$, $\Delta l/l_0 = f(T)$), anomalies have been observed near 450–550, 800 and 1000K, caused by change of ordering degree and oxygen vacancy concentration in $\text{CuO}_{1-\delta}$ layers of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ phase crystal structure. It has been found that in tetra-phase ($\delta > 0.5$), NSBSCO conductivity activation energy increases greater with δ increasing, than in ortho-phase ($\delta < 0.5$).