

27. Stolen S., Gronvold F., Brinks H. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55, № 21. – P. 64–75.
 28. Senaris-Rodriguez M.A., Goodenough J.B. // *J. Sol. St. Chem.* – 1995. – Vol. 118, № 2. – P. 323–336.
 29. Coey J.M.D., Viret M., Svon Molnar // *Adv. Phys.* – 1998. – V. 48, № 2. – P. 167–293.
 30. Нагаев Э.Л. // *Успехи физ. наук.* – 1996. – Т. 166, № 8, – С. 833–858.
 31. Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.М. // *Успехи физ. наук.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.
 32. Wollan E.O., Koechler W.C. // *Phys. Rev.* 1955. – V. 100. – P. 564.
 33. Горбенко О.Ю., Кауль А.Р., Босак А.А., Амеличев В.А., Бабушкина Н.А., Беляева Л.М. // *Оксиды. Физико-химические свойства и технология: Тезисы докладов.* – Екатеринбург. – 1998. – С. 139–140.

УДК 546.814+539.23

Л.А. Башкиров, профессор; А.В. Березняцкий, мл. науч. сотрудник; Т.А. Бутько, доцент; Г.П. Дудчик, доцент; А.И. Клындюк, ст. преподаватель; Л.Я. Крисько, доцент; Л.И. Красовская, профессор; Е.М. Некрашевич, мл. науч. сотрудник; Г.С. Петров, доцент; А.А. Шершавина, доцент; Т.А. Шичкова, доцент; Е.А. Чижова, ассистент; О.А. Чеботарь, ассистент; Г.Г. Эмелло, ст. преподаватель

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ КВАЗИДВОЙНЫХ СИСТЕМ $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

The results of research of concentration dependences of unit cell parameters, specific magnetization of saturation, Curie temperature and electrical resistivity of manganites solid solutions of two quasi-binary systems $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ are presented. The boundary compounds ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ etc.) of these systems have maximal Curie temperature and maximal magnetoresistivity in a number of solid solutions of quasi-binary systems $\text{LaMnO}_3 - \text{MMnO}_3$ (M – Ca, Sr, Ba, Pb). The results are obtained for the first time.

Введение. В последние годы резко повысился научный интерес к исследованию твердых растворов манганитов лантана, редкоземельных и щелочноземельных элементов со структурой перовскита в связи с обнаружением у них в широком интервале температур, включая и комнатную, гигантского отрицательного магнитосопротивления, т. е. уменьшения их электросопротивления при наложении внешнего магнитного поля [1–3]. Интересные данные получены из исследований концентрационной зависимости параметров кристаллической, магнитной структур, намагниченности, электросопротивления и других свойств при различных температурах для непрерывного ряда твердых растворов двойных систем манганитов $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3 - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$, где A^{3+} – ионы La^{3+} и редкоземельных элементов, B^{2+} – Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . В частности, установлено, что манганиты $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$, $\text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ являются антиферромагнитными низкопроводящими полупроводниками, а их твердые растворы при определенном соотношении ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} имеют ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} и значительную величину удельной электропроводности (порядка $10^{-2} - 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$), температурная зависимость которой в районе температуры Кюри резко переходит от металлического характера к полупроводниковому, т. е. наблюдается фазовый переход металл – полупроводник. К настоящему времени в каждой двойной системе $\text{A}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3 - \text{B}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ обнаружен твердый раствор с температурой Кюри, расположенной в ин-

тервале 250–380 К, при которой наблюдается значительный магниторезистивный эффект. К ним относятся твердые растворы $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, температуры Кюри которых соответственно равны 250, 380, 340, 360 К [1]. В последние годы нами проводятся систематические исследования твердых растворов манганитов квазидвойных систем.

В работе [4] опубликованы результаты по системе $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$. В настоящей статье приводятся результаты исследования кристаллической структуры, удельной намагниченности насыщения, температуры Кюри, электросопротивления твердых растворов манганитов квазидвойных систем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$.

Система $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Синтез образцов твердых растворов квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ проводили по керамической технологии из оксидов La_2O_3 , Mn_2O_3 , PbO и карбоната стронция (все марки «ч. д. а.»). Стехиометрические количества исходных компонентов смешивали и перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта, после чего смесь прессовали в таблетки. В качестве связующего использовали 10%-ный водный раствор поливинилового спирта. Первый обжиг проводили на воздухе при 1373 К в течение 3 ч, после чего образцы охлаждали вместе с выключенной печью, затем перетирали, прессовали в таблетки и повторно обжигали при 1473 К в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3 в излучении $\text{Cu} - \text{K}\alpha$. Установлено, что все полученные образцы были однофазными и имели кристаллическую решетку искаженного перовскита. По мере замещения ионов стронция ионами свинца с несколько большим ионным радиусом происходило увеличение параметра a элементарной ячейки и ее объема. Параметр a практически линейно увеличивается от значения 5,689 Å для образца $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ до 5,713 Å для $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Угол α при этом также увеличивается от $60,05^\circ$ для $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ до $60,60^\circ$ для $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Удельная намагниченность насыщения σ в интервале температур 77–400 К измерена методом Фарадея, температура Кюри (T_C) определена путем экстраполяции температурной зависимости удельной намагниченности на ось температур. Полученные значения приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментально определенная удельная намагниченность насыщения при 100 К (σ_{100}); теоретически рассчитанная удельная намагниченность при 0 К (σ_T); температура Кюри (T_C); температура фазового перехода металл – полупроводник ($T_{м-п}$); рассчитанная по σ_{100} намагниченность в магнетонах Бора (μ_B) одной формульной единицы (n_3) и теоретическая величина намагниченности в магнетонах Бора одной формульной единицы при 0 К (n_T) твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$

Состав, x , мол. доля $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$	σ , Гс·см ³ /г		n_3 , μ_B	n_T , μ_B	T_C , К	$T_{м-п}$, К
	100 К	σ_T				
0,0	73,88	91,44	3,06	3,75	375	315
0,2	71,15	87,64	3,02	3,74	373	315
0,4	68,42	84,08	3,01	3,69	370	310
0,6	67,64	80,76	3,00	3,66	367	305
0,8	63,49	77,63	2,97	3,63	364	305
1,0	58,52	74,70	2,87	3,60	360	300

Анализ величин показывает, что, как и в двойной системе $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ [4], экспериментально полученные значения σ_{100} , n_3 твердых растворов двойной системы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ ниже теоретически рассчитанных значений σ_T , n_T . Так, для образца $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$, исходя из предположения полного ферромагнитного упорядочения неспаренных 3d-электронов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} , теоретические значения n_T и σ_T при 0 К составляют соответственно 3,75 магнетонов Бора (μ_B) и 91,44 Гс·см³/г, а экспериментально полученные значения при 100 К σ_{100} и n_3 были несколько ниже, что, вероятно, связано с большей неоднородностью состава этого образца, чем образца такого же состава, полученного при изучении системы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Заниженные значения σ_{100} и n_3 по сравнению с теоретическими величинами σ_T , n_T частично можно объяснить тем, что последние относятся к температуре 0 К, а экспериментальные к 100 К. Возможно, это связано также с неколлинеарным упорядочением магнитных моментов ионов марганца или же присутствием из-за неоднородности состава антиферромагнитных микрообластей, в которых содержание свинца и стронция больше или меньше, чем это необходимо для полного ферромагнитного упорядочения.

При увеличении содержания ионов свинца в твердых растворах квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ величины намагниченности n_3 и σ_{100} (табл. 1) постепенно уменьшаются, что вызвано увеличением содержания ионов Mn^{4+} , магнитный момент которых меньше, чем ионов Mn^{3+} . При увеличении замещения ионов стронция ионами свинца происходит постепенное, но незначительное (максимально на 15 К) уменьшение температуры Кюри.

Исследование зависимости удельного электросопротивления (ρ) твердых растворов манганитов квазидвойной системы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$ от температуры и приложенного магнитного поля $H=10$ кЭ показало, что для всех образцов наблюдается фазовый переход металл – полупроводник при температурах, близких к комнатной, но на 60 К ниже температуры Кюри. Значения ρ находятся в интервале $10^{-1}-10^{-2}$ Ом·см, а величина магнитосопротивления не превышает 25% и почти не меняется с изменением температуры от 100 до 380 К и состава твердого раствора.

Система $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$. Синтез образцов твердых растворов квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ проводили по керамической технологии из оксидов La_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонатов кальция, бария марки «ч. д. а.». Первый обжиг отпрессованных в таблетки тщательно перемешанных порошков исходных оксидов и карбонатов проведен на воздухе при 1473 К в течение 4 ч. После обжига таблетки измельчали в порошки и прессовали опять в таблетки, которые затем повторно обжигали при 1473 К в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру перовскита. Из литературы [1] известно, что кристаллическая структура твердого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ имеет кубическую или ромбически искаженную структуру перовскита. Твердый раствор $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ имеет структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Следовательно, в системе $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ должен присутствовать переход от структуры О-орторомбической к ромбоэдрической или от кубической к ромбоэдрической. На дифрактограммах полученных нами твердых растворов системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ такой структурный переход четко не проявляется, и определить однозначно тип искажения структуры перовскита затруднительно. В соответствии с рис. 1, на рентгенограммах в районе $2\theta \approx 69^\circ$ и 78° присутст-

вие двух линий, указывающих на искажение кубической структуры, просматривается более явно для твердых растворов, содержащих совместно Са, Ва (кривые для $x=0.25 - 0.75$), чем для твердых растворов, содержащих только Са или Ва (кривые $x=0, 1$).

Следовательно, полученные нами твердые растворы $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ при комнатной температуре имеют практически неискаженную кубическую структуру. Вероятно, такая структура при комнатной температуре является неравновесной, «замороженной» от более высоких температур порядка 773–1073 К, при которых процесс перестройки кристаллической решетки протекал очень медленно и не успевал за снижением температуры при охлаждении образцов.

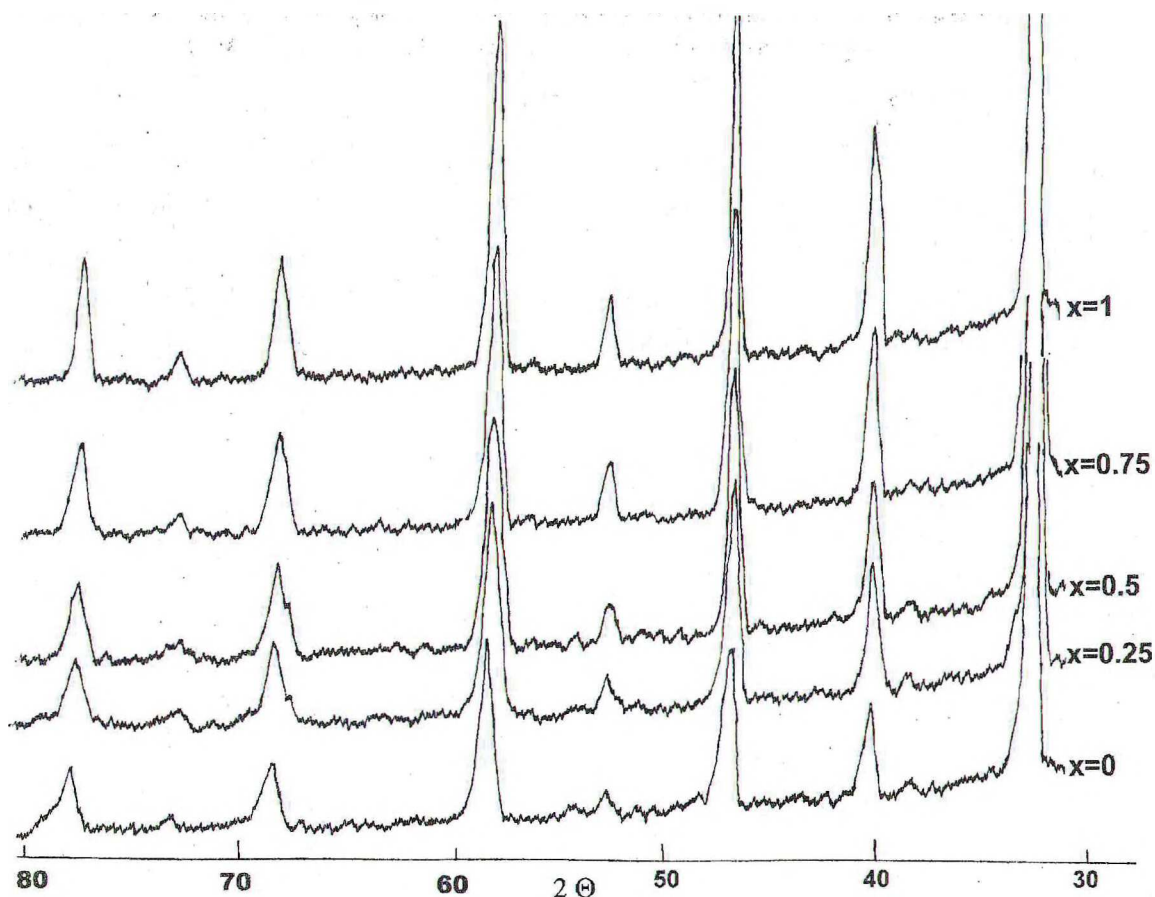


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов мanganитов квазидвойной системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

Удельная намагниченность насыщения в интервале температур 77–400 К измерена методом Фарадея, температура Кюри определена по температурной зависимости удельной намагниченности. Полученные величины приведены в табл. 2.

В данной исследованной системе температура Кюри твердого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ лишь на 5 К ниже, а удельная намагниченность насыщения σ_{100} на 8,86 Гс·см³/г больше, чем у такого же твердого раствора, полученного при исследовании системы $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ [4]. Увеличение содержания $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ в твердых растворах системы $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ приводит к увеличению температуры Кюри от 260 до 331 К (рис. 2). Такая же концентрационная зависимость T_C наблюдается и в других исследованных нами квазидвойных

системах $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$. Однако если концентрационная зависимость удельной намагниченности насыщения в этих двух системах является линейной, то в системе $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ она проходит через максимум, отвечающий составу, содержащему 50 мол. % $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ (рис. 3).

Таблица 2

Экспериментально определенная удельная намагниченность насыщения при 90 К (σ_{90}); теоретически рассчитанная удельная намагниченность при 0 К (σ_T); температура Кюри (T_C); температура фазового перехода металл – полупроводник (T_{M-P}); рассчитанная по σ_{90} намагниченность в магнетонах Бора (μ_B) одной формульной единицы (n_3) твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

Состав, x, мол. доля $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$	σ , Гс·см ³ /г		n_3 , μ_B	T_C , К	T_{M-P} , К
	90 К	σ_T			
0,00	64,05	96,46	2,49	260	264
0,25	69,75	93,83	2,79	264	267
0,50	72,09	91,34	2,96	285	288
0,75	68,64	88,98	2,89	292	299
1,00	67,87	86,74	2,93	331	312

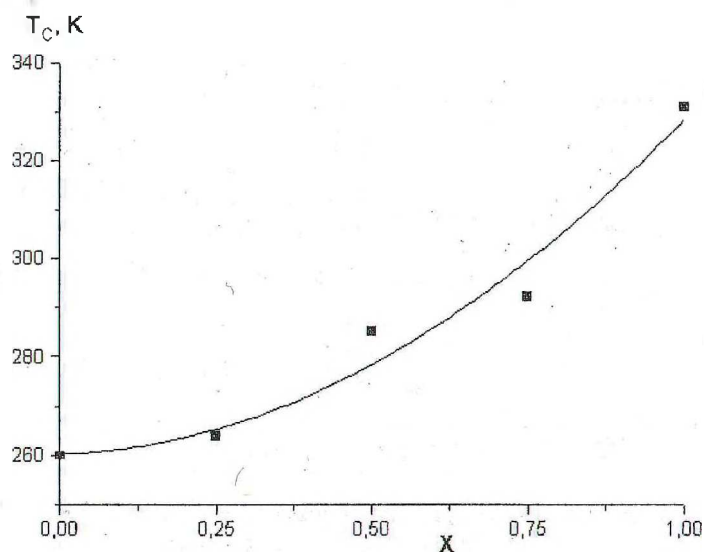


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры Кюри системы $(1-x)\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + x\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$

Вероятно, именно в этой области составов происходит концентрационный фазовый переход от кубической или О-орторомбической структуры к ромбоэдрической. Как и в других исследованных нами квазибинарных системах $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3$, удельная намагниченность насыщения при 90 К (σ_{90}) полученных образцов значительно ниже теоретических величин, рассчитанных по модели коллинеарного ферромагнитного упорядочения

магнитных моментов ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} , средний магнитный момент которых для всех твердых растворов данной системы равен $3,75 \mu_B$. Вероятно, это обусловлено теми же причинами, что и в других подобных квазибинарных системах.

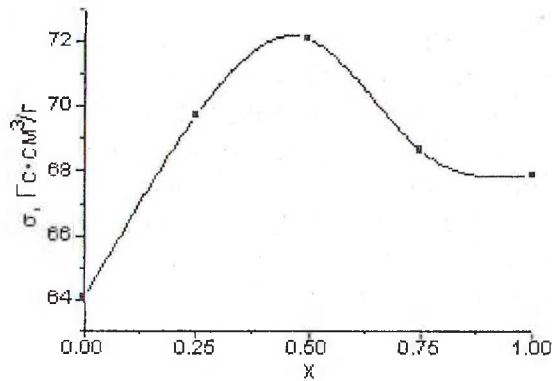


Рис. 3. Удельная намагниченность твердых растворов $(1-x)La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ при 90 К

На рис. 4 приведены температурные зависимости удельной электропроводности твердых растворов квазидвойной системы $(1-x)La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$. Температуры перехода металл – полупроводник незначительно отличаются от температур Кюри для соответствующих образцов и увеличиваются при увеличении содержания манганита $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$ от 264 К до 312 К для $La_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$.

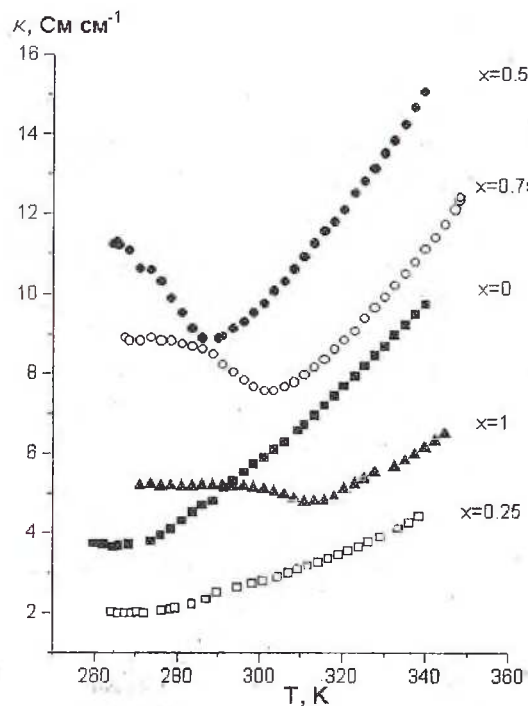


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности твердого раствора $(1-x)La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3 + xLa_{0,75}Ba_{0,25}MnO_3$

Максимальной проводимостью обладает твердый раствор состава $0,5 \text{ La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,5 \text{ La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ ($\kappa_{\text{min}}=8,85 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$), минимальной – $0,75 \text{ La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3 + 0,25 \text{ La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ ($\kappa_{\text{min}}=1,97 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Coey J. M. D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites // *Adv. in Physics.*–1999.–Vol. 48, № 2.– P.167–293.
2. Нагаев Э. Л. Манганиты и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // *УФН.* – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833–858.
3. Изюмов Ю. А., Скрыбин Ю. Н. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // *УФН.* – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 121–148.
4. Башкиров Л.А., Березняцкий А.В., Бутько Т.А., Дудчик Г.П. и др. Кристаллическая структура, намагниченность насыщения, температура Кюри твердых растворов манганитов квазидвойных систем $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ – $\text{La}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{MnO}_3$ // *Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорганич. в-в.* – 2002. – Вып. X. – С. 69–77.

УДК 538.915 + 54-165

А.И. Клындюк, ст. преподаватель

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И «ХИМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ»

The influence of oxygen nonstoichiometry and unit cell parameters on the superconductivity of the $\text{YBa}_{2-x}\text{Me}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Me = Sr, Ca) solid solutions is separately analyzed. It is shown that substitution of Ba by Sr in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ results in the increasing of the transition temperature into superconducting state of these solid solutions in comparison with the unsubstituted phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with the same oxygen content.

Обнаружение Ву с сотрудниками в 1987 г. сверхпроводимости вблизи 90 К у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1] вызвало большой интерес к сложным купратам данного структурного типа. Были предприняты многочисленные попытки повышения температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_C) фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, в том числе путем замещения входящих в состав этой фазы катионов металлов и иона кислорода [2–6]. Оказалось, что сверхпроводящие свойства купратов типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ сильно ухудшаются при замещении уже 1–3 ат. % меди другим катионом и слабо изменяются при частичном или полном замещении иттрия редкоземельными элементами (РЗЭ)¹, а также при частичном замещении кислорода серой или галогенами [2–6]. Представлявшееся первоначально перспективным в плане улучшения сверхпроводимости (за счет «химического сжатия»²) изоморфное замещение бария стронцием (или другими щелочноземельными элементами (ЩЗЭ)) привело не к повышению, а к понижению T_C твердых растворов

¹ Исключая приводящее при высоких степенях замещения к полному исчезновению сверхпроводимости замещение иттрия церием, празеодимом и другими РЗЭ, проявляющими устойчивую степень окисления +4 [3, 5].

² Замещение большего по размерам иона бария меньшим ионом стронция должно приводить к уменьшению элементарной ячейки сложного оксида («химическое сжатие»), увеличению степени перекрытия образующих зону проводимости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталей ионов Cu^{2+} и $2p_{xy}$ -орбиталей ионов O^{2-} , увеличению концентрации носителей заряда на уровне Ферми (E_F) и, как следствие, к повышению температуры перехода в сверхпроводящее состояние [2–4].