

УДК 621.315.592

**ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ТОЧЕЧНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-d}$**

Л.И. ГУРСКИЙ, Н.А. КАЛАНДА*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению
П. Бровки, 17, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 2 июля 2010*

Рассмотрены особенности формирования точечных дефектов в высокотемпературном сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_{7-d}$. Показано, что в многокомпонентных оксидных материалах система точечных дефектов кристаллической решетки ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ представляет собой внутреннюю неупорядоченность атомов, а это дефекты по Шоттки и Френкелю, которые существуют в материалах при всех температурах, выше 0К. Приведены соотношения для равновесия дефектов с учетом степени ионизации катионов и анионов. Определены наиболее вероятные пары вакансий в катионной и анионной подрешетках $YBa_2Cu_3O_6$ стехиометрического состава при соблюдении электронейтральности. Рассмотрены особенности формирования дефектов по Шоттки и Френкелю. Показано, что в обеспечении электронейтральности наряду с дефектами по Шоттки и Френкелю принимают участие электроны, так и ионы с различной степенью ионизации. Источником электронов являются нейтральные кислородные вакансии, освобождающиеся в результате реакций электроны в зависимости от их энергетического состояния могут перейти в зону проводимости, взаимодействовать с дырками валентной зоны или с катионами, находящимися в узлах кристаллической решетки и в междоузлиях. Приведены уравнения для определения концентрации электронов и дырок при недостатке и избытке кислорода в ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-d}$.

Ключевые слова: дефекты, равновесие, электронейтральность, внутренняя неупорядоченность атомов, анионы, катионы, энергия связи, потенциал ионизации, константы равновесия.

Введение

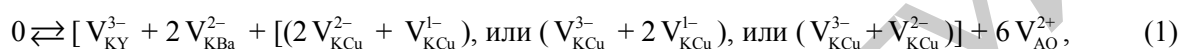
Физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) определяются составом и зависят от особенностей формирования системы точечных и электронных дефектов в катионной и анионной подрешетках. В качестве объекта исследований выбран ВТСП системы Y-Ba-Cu-O. При недостатке или избытке кислорода в ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ для сохранения электростатической нейтральности необходимо изменение валентностей катионов, или анионов, или образование катионных, анионных и электронных дефектов. Изменение валентности наиболее четко проявляется относительно катионов Cu, валентность которых может изменяться от 3 до 1. Дефицит по кислороду ($-d$) необходим для того, чтобы сохранить баланс заряд/валентность для формулы $YBa_2Cu_3O_{7-d}$. При уменьшении содержания кислорода ионы меди восстанавливаются $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$ в несверхпроводящем материале, и формула соединения при $d=1$ может принять, например, вид: $Y^{3+}_1 Ba^{2+}_2 Cu^{2+}_2 Cu^+_1 O^{2-}_6$ [1, 2, 3]. В соединении $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ с недостатком кислорода $d < 1$ нестехиометричность связана с образованием вакансий кислорода и условие электронейтральности обеспечивается кислородными вакансиями с двойным зарядом и электронами. Потенциалы ио-

низации для O^- , O^{2-} составляют соответственно 13,6 и 35,1 эВ, потенциалы ионизации для Y^+ – 6,2эВ, для Y^{2+} и Y^{3+} – не приводятся, для Ba^+ и Ba^{2+} – 5,2эВ и 10,0эВ, для Cu^+ , Cu^{2+} и Cu^{3+} – 7,7эВ, 20,3 и 36,8эВ [4]. Радиусы ионов по Гольдшмидту элементов, образующих $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – д, составляют: Y^{3+} –0,106 нм; Ba^{2+} –0,143; Cu^+ –0,063 (эксперимент) Cu^{2+} –0,051 (эксперимент), Cu^{3+} (не указан); O^{2-} –0,132нм [5, 6].

В многокомпонентных оксидных материалах система точечных дефектов кристаллической решетки ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – д прежде всего представляет собой внутреннюю неупорядоченность атомов. Это дефекты по Шоттки и Френкелю, которые существуют в материалах при всех температурах выше 0К. При этом согласно закону действующих масс распределение дефектов подчиняется статистике Больцмана, вплоть до больших концентраций, при которых она не выполняется. [7, 8, 9].

ВТСП стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_6$

Образование дефектов по Шоттки в ВТСП $YBa_2Cu_3O_6$ стехиометрического состава представляется соотношением



здесь 0 (ноль) – означает отсутствие дефектов, т.е. совершенный кристалл; V_{KY}^{3-} , V_{KBa}^{2-} , V_{KCu}^{3-} , V_{KCu}^{2-} , V_{KCu}^{1-} – вакансии в катионной подрешетке – иттрия с зарядом (–3); бария с зарядом (–2) и вакансии меди с зарядами (–3), (–2) и (–1); V_{AO}^{2+} – вакансии кислорода в анионной подрешетке с зарядом (+2). При увеличении степени ионизации меди для сохранения электронейтральности должно увеличиться либо число вакансий в катионной подрешетке, либо число свободных электронов. Кристаллическая решетка ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – д представлена на рис. 1.

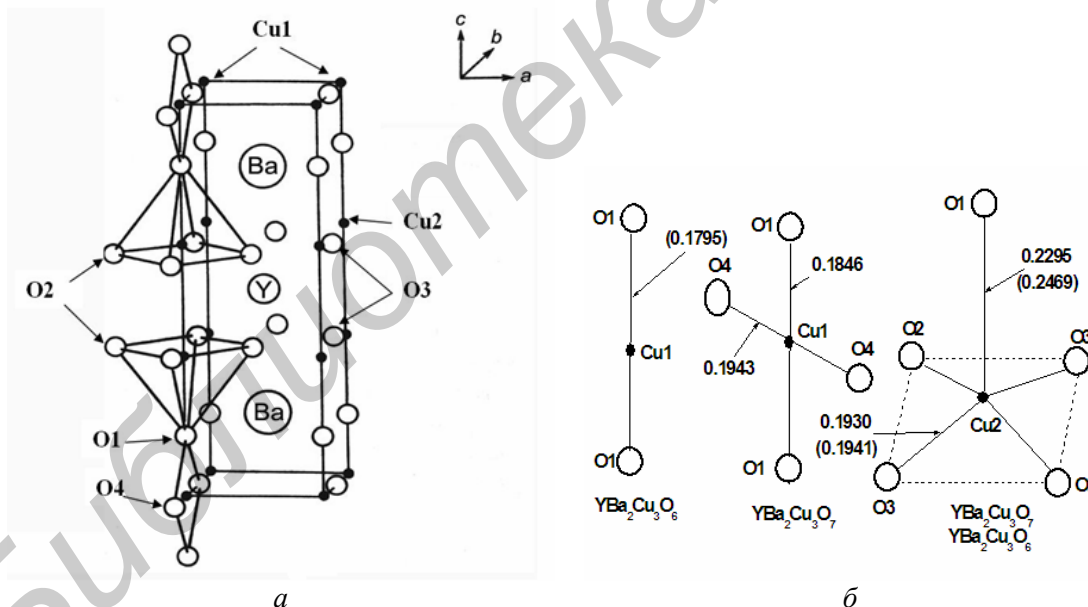


Рис. 1. Идеальная кристаллическая решетка соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (а); расстояния (нм) между ионами меди и кислорода в пирамидах и квадратах соединений $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_3O_6$ (расстояния для соединения $YBa_2Cu_3O_6$ приведены в скобках) (б)

При небольших концентрациях дефектов по Шоттки для однозарядных катионов в Cu_2O , двухзарядных катионов в BaO и CuO , трехзарядных катионов в Y_2O_3 и Cu_2O_3 и двухзарядных анионов O в анионной подрешетке $YBa_2Cu_3O_6$ равновесие дефектов характеризуется следующими соотношениями (2):

$$2N_{\sum V_{K(Y)}^{3-}} \quad \text{ЧЗН} \quad \sum V_{AO}^{2+} = K_{III(-3/Y,+2/O)} \quad (2,a)$$

$$N_{\sum V_{K(Ba)}^{2-}} \quad \text{ЧН} \quad \sum V_{AO}^{2+} = K_{III(-2/Ba,+2/O)} \quad (2,b)$$

$$2N_{\sum V_{K(Cu)}^-} \text{Ч} N_{\sum V_{AO}^{2+}} = K_{\text{Ш}(-1/Cu,+2/O)} \quad (2,6)$$

$$N_{\sum V_{K(Cu)}^{2-}} \text{Ч} N_{\sum V_{AO}^{2+}} = K_{\text{Ш}(-2/Cu,+2/O)} \quad (2,2)$$

$$2N_{\sum V_{K(Cu)}^{3-}} \text{Ч} 3N_{\sum V_{AO}^{2+}} = K_{\text{Ш}(-3/Cu,+2/O)} \quad (2,д)$$

где $N_{\sum V_{K(Y)}^{3-}}$, $N_{\sum V_{K(Ba)}^{2-}}$, $N_{\sum V_{K(Cu)}^-}$, $N_{\sum V_{K(Cu)}^{2-}}$, $N_{\sum V_{K(Cu)}^{3-}}$ и $N_{\sum V_{AO}^{2+}}$ – молярные концентрации катионных трехвалентных вакансий иттрия, двухвалентных вакансий бария, одновалентных вакансий меди, двухвалентных вакансий меди трехвалентных вакансий меди соответственно и молярные концентрации суммы двухвалентных анионных вакансий кислорода; $K_{\text{Ш}(-3/Y,+2/O)}$, $K_{\text{Ш}(-2/Ba,+2/O)}$, $K_{\text{Ш}(-1/Cu,+2/O)}$, $K_{\text{Ш}(-2/Cu,+2/O)}$, $K_{\text{Ш}(-3/Cu,+2/O)}$ – константы равновесия соответственно для трехвалентных вакансий иттрия, двухвалентных вакансий бария, одновалентных, двухвалентных и трехвалентных вакансий меди и двухвалентных анионных вакансий кислорода.

Отметим, что в ВТСП $YBa_2Cu_3O_7-d$ увеличение дефицита по кислороду, например, до $d=1$ будет способствовать восстановлению меди $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$. Выделим наиболее вероятные пары вакансий в катионной и анионной подрешетках $YBa_2Cu_3O_6$ стехиометрического состава при соблюдении электронейтральности. Таких пар будет 5: 1-я пара вакансий – $V_{KY}^{3-} + V_{AO}^{2+}$, при равновесии – $2V_{KY}^{3-} + 3V_{AO}^{2+}$; 2-я пара вакансий – $V_{K(Ba)}^{2-} + V_{AO}^{2+}$, при равновесии – $V_{K(Ba)}^{2-} + V_{AO}^{2+}$; 3-я пара вакансий – $V_{K(Cu)}^- + V_{AO}^{2+}$, при равновесии – $2V_{K(Cu)}^- + V_{AO}^{2+}$; 4-я пара вакансий – $V_{K(Cu)}^{2-} + V_{AO}^{2+}$, при равновесии – $V_{K(Cu)}^{2-} + V_{AO}^{2+}$; 5-ая пара вакансий – $V_{K(Cu)}^{3-} + V_{AO}^{2+}$, при равновесии – $2V_{K(Cu)}^{3-} + 3V_{AO}^{2+}$. Константы равновесия для данных 5-ти пар приведены в соотношениях соответственно (2,а), (2,б), (2,в), (2,г), (2,д).

При дефиците кислорода $d=1$ и образовании вакансий в анионной подрешетке требуется образование и вакансий в катионной подрешетке. В обеспечении электронейтральности могут принимать участие и электроны: электроны могут быть свободными, а могут взаимодействовать с катионами, при этом будут изменяться степени ионизации катионов по реакции $V_A^q + M_K^{n+} \rightleftharpoons V_A^{q+1} + M_K^{(n+)-1} \rightleftharpoons V_A^{q+2} + M_K^{(n+)-2}$ и т.д., здесь V_A^q – нейтральная анионная вакансия; M_K – обозначение катионов (Y, Ba, Cu), n^+ – степени валентности катионов.

Константы равновесия пар дефектов по Шоттки согласно соотношениям (2) связаны с молярными свободными энергиями Гиббса $\Delta G_{\text{Ш}N}$ для рассматриваемых 5 пар дефектов соотношениями типа $K_{\text{Ш}N} = e^{(-\Delta G_{\text{Ш}N}/RT)} = e^{(\Delta S_{\text{Ш}N}/R)} e^{(-\Delta H_{\text{Ш}N}/RT)}$ (3), где $\Delta S_{\text{Ш}N}$ и $\Delta H_{\text{Ш}N}$ – молярные энтропия и энтальпия данных пар дефектов; N – номер пары дефектов согласно соотношениям (2). При этом $\Delta G_{\text{Ш}N} = \Delta G_{V_K^{n-}} + \Delta G_{V_A^{n+}}$ (4), где $\Delta G_{V_K^{n-}}$ – молярная свободная энергия Гиббса образования катионных вакансий металлов с n-ым отрицательным зарядом, $\Delta G_{V_A^{n+}}$ – молярная свободная энергия Гиббса образования анионных вакансий с n-ым положительным зарядом; n – степень ионизации катионов и анионов, на месте которых образовались вакансии с противоположными по знаку зарядами.

При соблюдении электронейтральности суммарная молярная свободная энергия образования катионных и анионных вакансий согласно соотношению (4) для ВТСП стехиометрического состава будет, например, при выполнении условий (2): $\sum \Delta G_{\text{Ш}} = (\Delta G_{V_{KY}^{3-}} + 2\Delta G_{V_{K(Ba)}^{2-}} + 2\Delta G_{V_{K(Cu)}^-} + \Delta G_{V_{K(Cu)}^{2-}}) + \Delta G_{6V_{AO}^{2+}}$ (5). В ВТСП стехиометрического состава согласно условиям (2) (5) молярные концентрации суммы катионных вакансий (суммарный заряд: -12) и суммы анионных вакансий (суммарный заряд: +12) равны, т.е.: $N_{\sum (V_Y^{3-}, 2V_{Ba}^{2-}, 2V_{Cu}^{2-}, V_{Cu}^-)^{12-}} = N_{\sum (V_{AO}^{2+})^{12+}} = K^{1/2} \sum (V_Y^{3-}, 2V_{Ba}^{2-}, 2V_{Cu}^{2-}, V_{Cu}^-)^{12-} \sum (V_{AO}^{2+})^{12+}$ (6). Это соотношение для двухвалентных катионных и анионных вакансий не учитывает катионные вакансии конкретных металлов Y, Ba, Cu с другими степенями валентности. Образование дефектов по Френкелю в катионной подрешетке ВТСП стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_6$ можно представить соот-

ношениями: $0 \rightleftharpoons (Y_i^{3+} + V_{KY}^{3-}) + 2(Ba_i^{2+} + V_{KBa}^{2-}) + \{3(Cu_i^{3+} + V_{KCu}^{3-}) \text{ или } 3(Cu_i^{2+} + V_{Cu}^{2-}) \text{ или } 3(Cu_i^+ + V_{Cu}^-) \text{ или } 2[(Cu_i^{3+} + V_{KCu}^{3-}) + (Cu_i^{2+} + V_{Cu}^{2-})] \text{ или } [(Cu_i^{3+} + V_{KCu}^{3-}) + 2(Cu_i^{2+} + V_{Cu}^{2-})]\}$, (7), где индексом i отмечается катион в междоузельном положении, здесь представлены возможные варианты пар дефектов для меди. При равновесии дефектов по Френкелю в катионной подрешетке константа равновесия $K_{K\Phi}$ с учетом соотношений (1 и 6) и без учета возможных пар дефектов по Френкелю согласно уравнению (7), имеет вид: $N_{\sum(K_{i\Phi})} \cdot N_{\sum(V_{K\Phi})} = K_{K\Phi}$ (8).

Константа равновесия $K_{K\Phi}$ связана с молярной свободной энергией Гиббса $\Delta G_{K\Phi}$ образования для каждой N -ой пары дефектов по Френкелю в катионной подрешетке соотношением $K_{K\Phi N} = e^{(-\Delta G_{K\Phi N}/RT)} = e^{(\Delta S_{K\Phi N}/R)} e^{(-\Delta H_{K\Phi N}/RT)}$ (9), где $\Delta S_{K\Phi N}$ и $\Delta H_{K\Phi N}$ – молярные энтропия и энтальпия образования N -той пары дефектов.

Аналогичными будут соотношения для дефектов по Френкелю в анионной подрешетке ВТСП стехиометрического состава. При равновесии дефектов по Френкелю константа равновесия $K_{A\Phi}$ может быть представлена как $N_{\sum(A_{i0}^{2-})} \cdot N_{\sum(V_{A0}^{2+})} = K_{A\Phi}$. Константа равновесия $K_{A\Phi}$ связана с энергией $\Delta G_{A\Phi}$ образования каждой N -ой пары дефектов в анионной подрешетке ВТСП соотношением $K_{A\Phi N} = e^{(-\Delta G_{A\Phi N}/RT)} = e^{(\Delta S_{A\Phi N}/R)} e^{(-\Delta H_{A\Phi N}/RT)}$ аналогичным (3) и (9).

ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ – д нестехиометрического состава

Наличие в материалах точечных дефектов – одна из причин их нестехиометрии. Температура и парциальные давления материалов определяют отклонения от стехиометрии. Для трехкомпонентной катионной подрешетки $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ при недостатке кислорода ($-d$) и с учетом того, что валентность меди изменяется от 3 до 1, образование нестехиометрических оксидов можно представить реакциями $Y_2O_3 \rightleftharpoons Y_2O_{3-x} + (x/2)O_2^{г\text{аз}}$; $BaO \rightleftharpoons BaO_{1-y} + (y/2)O_2^{г\text{аз}}$; $Cu_2O_3 \rightleftharpoons Cu_2O_{3-z} + (z/2)O_2^{г\text{аз}}$; $CuO \rightleftharpoons CuO_{1-u} + (u/2)O_2^{г\text{аз}}$; $Cu_2O \rightleftharpoons Cu_2O_{1-v} + (v/2)O_2^{г\text{аз}}$. Здесь $x/2 + y/2 + z/2 + u/2 + v/2 = d/2$. Отклонения от стехиометрии в $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ с недостатком кислорода тем больше, чем ниже давление кислорода, а в $YBa_2Cu_3O_{7+d}$ с избытком кислорода, наоборот. Реакции написаны без учета прочности химических связей, значений энергий активации поглощения и выделения кислорода, энергий атомизации, потенциалов ионизации и энергии кристаллической решетки ВТСП. Энергия разрыва химических связей при $T=298,15$ К для $Y_2O_3 - 1080200 \times 10^{-3}$ Дж/Кмоль, $BaO - 577780 \times 10^{-3}$, $CuO - 339131 \times 10^{-3}$ Дж/Кмоль соответственно [4]. При этом на основании эффекта Киркендала [5] можно сделать вывод, что в многокомпонентных системах быстрее будет диффундировать тот компонент, энергия связи которого в решетке меньше. Энергия связи для простых оксидов металлов Y , Ba , Cu уменьшается в последовательности Y , Ba , Cu , потенциалы ионизации уменьшаются, как указывалось выше в последовательности Cu , Y , Ba , ионные радиусы в последовательности Ba , Y , Cu , что позволяет предположить, что наименьшая скорость диффузии для катионов будет у бария. Ионный радиус кислорода меньше, чем у Ba , но больше, чем у Y и Cu , и составляет для иона $O^{2-} = 0,132$ нм. Экспериментальных данных о скоростях диффузии для выше перечисленных элементов ВТСП в литературе обнаружить не удалось. Приведенные данные, а также данные расстояний между ионами меди и кислорода в пирамидах и квадратах соединений $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_3O_6$ (рис. 1) показывают, что при недостатке кислорода нарушение стехиометрии прежде всего будет связано диссоциацией оксидов меди.

Образование кислородной вакансии на месте аниона в кристаллографической позиции O_{A0} представляется реакцией: $O_{A0}^{2-} \rightleftharpoons V_{A0}^{K_1} + (1/2)O_2^{г\text{аз}}$ (10), где O_{A0}^{2-} – анион кислорода в позиции O_{A0} , $V_{A0}^{K_1}$ – нейтральная кислородная вакансия; K_1 – константа равновесия. При удалении аниона O_{A0}^{2-} должно образоваться соответствующее количество отрицательно заряженных дефектов или два электрона. Таким образом, нейтральная кислородная вакансия рассматривается как объект с двумя положительными зарядами, нейтрализованными двумя электронами. Нейтраль-

ная кислородная вакансия является донором, отдающим электроны по реакциям $V_{AO}^{\text{Ch}} \xrightleftharpoons{K_a} V_{AO}^+ + e^-$ (11); $V_{AO}^+ \xrightleftharpoons{K_b} V_{AO}^{2+} + e^-$ (12). Электроны могут перейти в зону проводимости, взаимодействовать с акцепторами, дырками валентной зоны или с катионами, находящимися в узлах решетки и в междоузлиях. Если электроны при ионизации нейтральной вакансии до V_{AO}^{2+} по реакциям (11 и 12) взаимодействует с катионами, то реакции с образованием нейтральных атомов Y^{\times} , Ba^{\times} , Cu^{\times} имеют вид:

$$V_{AO}^{\text{Ch}} + Y^{3+} \xrightleftharpoons{K_{Y1}} V_{AO}^+ + Y^{2+} \xrightleftharpoons{K_{Y2}} V_{AO}^{2+} + Y^+ \xrightleftharpoons{K_{Y3}} V_{AO}^+ + Y^{\times} \quad (13,a);$$

$$V_{AO}^{\text{Ch}} + Ba^{2+} \xrightleftharpoons{K_{Ba1}} V_{AO}^+ + Ba^+ \xrightleftharpoons{K_{Ba2}} V_{AO}^{2+} + Ba^{\times} \quad (13,b); \quad V_{AO}^{\text{Ch}} + Cu^{3+} \xrightleftharpoons{K_{Cu1}} V_{AO}^+ + Cu^{2+} \xrightleftharpoons{K_{Cu2}} V_{AO}^{2+} + Cu^+ \xrightleftharpoons{K_{Cu3}} V_{AO}^+ + Cu^{\times}$$

(13,в); $V_{AO}^{\text{Ch}} + Cu^+ \xrightleftharpoons{K_{Cu3}} V_{AO}^+ + Cu^{\times}$ (13,г). Здесь K_{Y1} , K_{Y2} , K_{Y3} , K_{Ba1} , K_{Ba2} , K_{Cu1} , K_{Cu2} , K_{Cu3} – константы равновесия. При этом уменьшаются степени ионизации катионов и в многокомпонентной катионной подрешетке ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ – д раньше других в реакцию будут вступать катионы, для которых значения энергии связи меньше, т.е. в последовательности Cu, Ba, Y.

Внутренняя неупорядоченность атомов, реакции с образованием нейтральной кислородной вакансии, равновесие собственно электронов

Для описания равновесия дефектов в ВТСП нестехиометрического состава при соблюдении электронейтральности необходимо рассмотреть три эффекта: 1) внутреннюю неупорядоченность атомов, приводящую к образованию точечных дефектов; 2) реакции с образованием нейтральной кислородной вакансии; 3) равновесие собственно электронов, т.е. переходы зона–зона. Образование дырок в валентной зоне происходит по реакции $0 \xrightleftharpoons{K_e} e^- + e^+$ (14), где e^+ – электронная дырка. При больших отклонениях от стехиометрического состава предпочтение отдается эффекту 2) – реакциям с образованием нейтральных кислородных вакансий и освобождением ими захваченных электронов. При этом необходимо установить оптимальное значение недостатка кислорода ($-d$). Если считать конечным этапом согласно соотношениям (13) образование двухзарядных анионных вакансий V_{AO}^{2-} , то равновесные концентрации дефектов будут $[V_{AO}^{\text{Ch}}] = K_1 p_{O_2}^{1/2}$ (15), $[V_{AO}^+] [e^-] = K_a [V_{AO}^{\text{Ch}}]$ (16), $[V_{AO}^{2+}] [e^-] = K_b [V_{AO}^+]$ (17). При соблюдении электронейтральности концентрация электронов должна быть равна концентрации анионных вакансий, при этом должно выполняться соотношение: $[e^-] = [V_{AO}^+] + 2[V_{AO}^{2+}]$ (18). Соотношения (15)–(18) позволяют найти концентрацию электронов: $[e^-]^3 = K_1 K_a p_{O_2}^{-1/2} [2K_b + [e^-]]$ (19).

Уравнение (19) должно удовлетворять двум граничным условиям: 1) $[e^-] \gg 2K_b$, или 2) $[e^-] \ll 2K_b$. Концентрации электронов для 1-го и 2-го случая будут $[e^-] = (K_1 K_a)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4}$ и $[e^-] = (2K_1 K_a K_b)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$. На основании анализа вышеприведенных граничных условий для $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ с недостатком кислорода и значительным отклонением от стехиометрического состава видим, что концентрация электронов зависит от давления кислорода и изменяется в пределах от $p_{O_2}^{-1/4}$ до $p_{O_2}^{-1/6}$.

При выводе уравнения (19) не учитывались переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. С учетом этих переходов и равновесии собственно электронов (14), для ВТСП стехиометрического или близкого к нему состава, имеем: $[e^-] = [e^+] = K_e^{1/2}$ (20).

В этом случае для определения концентрации кислородных вакансий для ВТСП также можно использовать соотношения (15)–(18), при этом справедливы следующие три граничных условия: 1) $[V_{AO}^{\times}] \gg [V_{AO}^+] + [V_{AO}^{2+}]$; 2) $[V_{AO}^+] \gg [V_{AO}^{\times}] + [V_{AO}^{2+}]$ и 3) $[V_{AO}^{2+}] \gg [V_{AO}^{\text{Ch}}] + [V_{AO}^+]$. Концентрации кислородных вакансий $[V_{AO}]_{\text{общ}}$ для каждого из граничных условий будут соответственно 1) $[V_{AO}]_{\text{общ}} = K_1 p_{O_2}^{-1/2}$ (21,a); 2) $[V_{AO}]_{\text{общ}} = (K_1 K_a)^{1/2} p_{O_2}^{-1/4}$ (21,b); 3) $[V_{AO}]_{\text{общ}} = (1/4 K_1 K_a K_b)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$ (21,в). Концентрация кислородных вакансий в ВТСП нестехиометрического

состава определяется давлением кислорода и лежит в пределах от $p_{O_2}^{-1/2}$ до $p_{O_2}^{-1/6}$. При равновесии собственно электронов концентрация кислородных вакансий в ВТСП нестехиометрического состава определяется соотношением: $[V_{AO}]_{\text{общ}} \approx p_{O_2}^{-1/2}$ (22). Для ВТСП с избытком кислорода при значительных отклонениях от стехиометрического состава дефекты представляют собой внедренные в междоузлия атомы кислорода, и уравнения для нейтральных и ионизированных атомов кислорода будут следующими: $1/2 O_2^{(\text{газ})} \xrightleftharpoons{K_2} O_i^{\times}$ (23,а), $O_i^{\times} \xrightleftharpoons{K_c} O_i^- + e^+$ (23,б), $O_i^- \xrightleftharpoons{K_d} O_i^{2-} + e^+$ (23,в).

Решая систему уравнений (23) с учетом электронейтральности, по аналогии с расчетом концентрации кислородных вакансий получаем уравнения для концентрации внедренного в междоузлия кислорода, которая зависит от давления кислорода и лежит в пределах от $p_{O_2}^{1/2}$ до $p_{O_2}^{1/6}$, а концентрация электронных дырок – в пределах от $p_{O_2}^{1/4}$ до $p_{O_2}^{1/6}$.

Концентрации точечных и электронных дефектов в анионной подрешетке $YBa_2Cu_3O_7$ – д в зависимости от давления кислорода

Рассмотрим ВТСП при низких и высоких давлениях кислорода, т. е. с большим количеством кислородных вакансий в первом случае и большим количеством внедренного в междоузлия кислорода – во втором случае. При средней величине давления кислорода ВТСП должен иметь стехиометрический состав. Для ВТСП стехиометрического состава необходимо рассматривать не только внутреннюю неупорядоченность атомов, т. е. равновесие дефектов, но и равновесие собственно электронов. При преобладания дефектов по Френкелю в предположении, что внедренный кислород и кислородные вакансии имеют двойной заряд, равновесные концентрации дефектов будут $[V_{AO}^{2+}][e^-]^2 = K_v p_{O_2}^{-1/2}$ (24,а), $[O_i^{2-}][e^+]^2 = K_i p_{O_2}^{1/2}$ (24,б), $[e^+][e^-] = K_e$ (24,в), $[O_i^{2-}][V_{AO}^{2+}] = K_f$ (24,г). Сравнивая уравнения 15 – 17, 23 и 24 находим, что $K_v = K_i K_a K_b$ и $K_i = K_2 K_c K_d$. Так как равновесные концентрации различных дефектов в сверхпроводниках взаимосвязаны и с учетом принципа электронейтральности справедливо равенство $K_v K_i = K_f K_e$. При низком давлении, т.е. большом недостатке кислорода, соотношение для кислородных вакансий и внедренного кислорода будет $V_{AO}^{2+} = 1/2[e^-] \gg [O_i^{2-}]$ (25), при этом концентрации вакансий, междоузельного кислорода и дырок можно представить в виде $V_{AO}^{2+} = 1/2[e^-] = (K_v/4)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$ (26,а); $[O_i^{2-}] = K_f (4/K_v)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$ (26,б); $[e^+] = K_e / (2K_v)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$ (26,в). Согласно (26,а и 26,б) условие $[V_{AO}^{2+}] \gg [O_i^{2-}]$ можно представить как $p_{O_2} \ll K_v^2 / 16^2 K_f^3$. При значительном избытке кислорода междоузельных атомов намного больше чем анионных вакансий $O_i^{2-} = 1/2[e^+] \gg [V_{AO}^{2+}]$ (27) и для этого случая: $O_i^{2-} = 1/2[e^+] = (K_i/4)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$ (28,а); $[V_{AO}^{2+}] = K_f (4/K_i)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$ (28,б); $[e^-] = K_e / (2K_i)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$ (28,в). На основании уравнений (28,а и 28,б) можно заключить, что условие $[O_i^{2-}] \gg [V_{AO}^{2+}]$ и требование $p_{O_2} \gg 16^2 K_f^3 / K_i^2$ идентичны.

Рассмотрим особенности электронейтральности для стехиометрического состава ВТСП или незначительных отклонения от него. Случай а): $[e^-] = [e^+] = K_e^{1/2} \gg [V_{AO}^{2+}]$ и $[O_i^{2-}]$.

Изменение давление кислорода не влияет на концентрацию электронных дефектов, которая определяется равновесием собственно электронов. Концентрации точечных дефектов определяются как $[O_i^{2-}] = (K_i/K_e) p_{O_2}^{1/2}$, (29,а), $[V_{AO}^{2+}] = K_v/K_e p_{O_2}^{-1/2}$ (29,б). Случай б): $[O_i^{2-}] = [V_{AO}^{2+}] = K_f^{1/2} \gg [e^-]$ и $[e^+]$. Концентрация электронных дефектов может быть представлена в виде: $[e^-] = K_v^{1/2}/K_f^{1/4} p_{O_2}^{-1/4}$ (30,а); $[e^+] = K_i^{1/2}/K_b^{1/4} p_{O_2}^{1/4}$ (30,б). При этом концентрации кислородных вакансий и внедренного кислорода не зависят от давления кислорода. Из случаев а) и б) следует, что для а) ВТСП представляет собой электронный проводник при всех давлениях

кислорода, а для б) ВТСП может иметь и ионную проводимость при стехиометрическом составе или незначительных отклонениях от него. Согласно соотношениям (24) ВТСП имеет стехиометрический состав, (т.е. $[V_{AO}^{2+}] = [O_i^{2-}]$ и $[e^-] = [e^+]$) при следующем давлении кислорода: $p_{O_2}^{стех} = K_v/K_i$. По аналогии с уравнением (3) можно подобными уравнениями выразить температурные зависимости K_v и K_i и с учетом этих зависимостей определить как изменяется давление $p_{O_2}^{стех}$ при изменении температуры. Зависимость давления $p_{O_2}^{стех}$ от температуры подчиняется формуле: $p_{O_2}^{стех} \approx e^{-(\Delta H_v - \Delta H_i/RT)}$ (31).

Если нестехиометрический состав ВТСП обусловлен недостатком металлов в катионной подсистеме, то дефекты представляют собой преимущественно металлические вакансии и реакции образования дефектов для двухвалентных катионов Ba^{2+} и Cu^{2+} , имеют вид: $1/2 O_2 \xrightleftharpoons{K_3} V_M^{\square} + MO$ (32,а); $V_M^{\square} \xrightleftharpoons{K_g} V_M^- + e^+$ (32,б); $V_M^- \xrightleftharpoons{K_h} V_M^{2-} + e^+$ (32,в). Здесь М обозначение двухвалентных катионов Ba^{2+} и Cu^{2+} , K_3 , K_d , K_h – константы равновесия. Учитывая, что электронные дырки связаны с катионами в узлах решетки, то электронную дырку можно представить как дефект валентности $M^{2+e} = M^{3+}$. Равновесие дефектов в этом случае можно рассматривать по аналогии с дефектами в анионной подсистеме. Если не учитывать внутреннюю неупорядоченность атомов и равновесие собственно электронов, то зависимости концентрации электронных дырок от давления кислорода лежат в пределах от $p_{O_2}^{1/4}$ до $p_{O_2}^{1/6}$, а зависимости дефицита металла изменяются от $p_{O_2}^{1/2}$ для нейтральных вакансий до $p_{O_2}^{1/6}$ для вакансий с двойным зарядом, т.е. в этом случае концентрации как точечных, так и электронных дефектов увеличиваются с повышением давления кислорода.

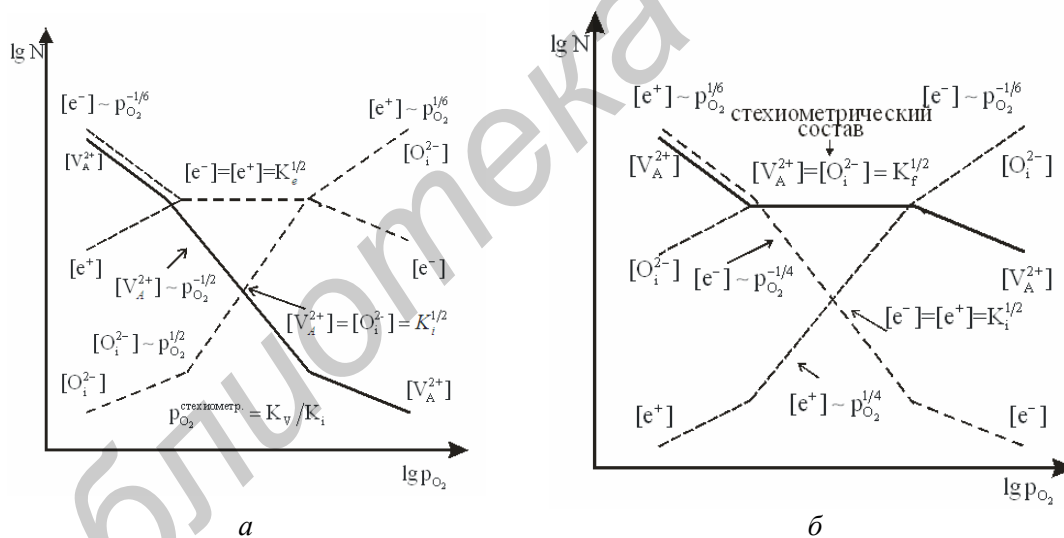


Рис. 2. Схемы для концентраций (N) точечных и электронных дефектов в анионной подрешетке $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ при изменении давления кислорода (p_{O_2}) для случаев: $[e^-] = [e^+] = K_e^{1/2} \gg [V_{AO}^{2+}]$ и

$$[O_i^{2-}] \text{ (a) и } [O_i^{2-}] = [V_{AO}^{2+}] = K_f^{1/2} \gg [e^-] \text{ и } [e^+] \text{ (б)}.$$

Аналогичным образом можно рассмотреть и ВТСП с избытком металла, т.е. при дефектах, представляющих собой внедренные ионы или атомы металла. При стехиометрическом составе или незначительных отклонениях от него при полном описании концентрации дефектов необходимо рассматривать не только внутреннюю неупорядоченность атомов, но и равновесие собственно электронов.

FORMATION OF SYSTEM OF POINT DEFECTS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR $YBa_2Cu_3O_{7-D}$

L.I. GURSKII, N.A. KALANDA

Abstract

The peculiarities of Schottky and Frenkel defects formation in high temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-D}$ is considered. It is shown that electrons also participate along with Shottky and Frenkel defects in order to provide electro neutrality. Neutral oxygen vacancies are the source of electrons. Electrons, liberated as the result of reactions, depending on their energetic state can move to the conductance band, interact with holes of valence band or with cations that are situated in the sites of crystalline lattice and in interstices. The equations to determine the concentration of electrons and holes at lack and excess of oxygen in high temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7 \mp D}$ are shown.

Литература

1. Novotny J, Rekas M, Weppner W. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V.73, №4. P. 1048–1053.
2. Verweij H. // Solid St. Comm. 1987. V.164, №9. P. 1213–1216.
3. Krabbes G., Fuchs G. // Wiley-VCH, Weinheim 2006. ISBN 3–527–40383.
4. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. // Физические величины. М., 1991.
5. Самсонова Г.В. // Физико-химические свойства окислов. М., 1978.
6. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1973.
7. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М., 1969.
8. Гурский Л.И., Каланда Н.А. // Докл. БГУИР. 2009. №1 (39) С. 45–55.
9. Гурский Л.И., Каланда Н.А. // Материалы для микро- и нанoeлектроники. Минск. ФТИ НАН Беларуси. 2009. С. 53–63.