

УДК:537.312.62:541.123.3:546.562

## ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КАТИОННОЙ И АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Л.И. ГУРСКИЙ<sup>1</sup>, Н.А. КАЛАНДА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>2</sup>Научно практический центр НАН Беларуси по материаловедению  
П.Бровки, 17, Минск, 220072, Беларусь,

Поступила в редакцию 22 октября 2008

С использованием положений кристаллофизики и термодинамики рассмотрены особенности формирования системы точечных дефектов в катионной и анионной подрешетках ВТСП для системы Y-Ba-Cu-O состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Приведены соотношения для доли нормально занятых узлов, доли мест вакансий, свободных и занятых междоузлий, замещающих атомов в катионной и анионной подрешетках и классификация точечных дефектов, включающая 13 типов возможных дефектов в этих материалах. Показано, что степени ионизации  $n$  и знаки зарядов ( $\pm$ ) ионов металлов, занимающих нормальные позиции в катионной подрешетке и ионов кислорода, занимающих нормальные позиции в анионной подрешетке кристаллической решетки соединения в катионной и анионной подрешетках а также эффективные заряды 13 видов дефектов в этом соединении определяются с учетом их расположения в конкретных кристаллографических позициях кристаллической решетки, валентности  $\xi$  химических элементов, образующих конкретный ВТСП, при условии сохранения его электронейтральности.

*Ключевые слова:* точечные дефекты, дефекты по Френкелю и Шоттки, ВТСП-системы Y-Ba-Cu-O, катионная подрешетка, анионная подрешетка, эффективные заряды, электронейтральность, кристаллографическая позиция кристаллической решетки, валентность.

### Введение

В твердых телах при температурах выше 0 К вследствие флуктуации энергии тепловых колебаний атомов и технологических воздействий образуются локальные нарушения периодической кристаллической структуры, известные как дефекты кристаллической решетки. Образование структурных дефектов ведет и к возникновению электронных дефектов-искажений формы и перекрытию электронных оболочек атомов и ионов. Дефекты структуры реальных материалов, особенно твердых растворов и нестехиометрических соединений, характеризуются большим разнообразием. Локальные нарушения периодической кристаллической структуры, включающие точечные, линейные, поверхностные и объемные дефекты, и электронная разупорядоченность являются основными факторами, определяющими физико-химические свойства твердых тел, в том числе и высокотемпературных сверхпроводников (далее ВТСП). При этом доминирующая роль принадлежит точечным дефектам или образованным ими комплексам. В ВТСП возможна и антиструктурная разупорядоченность, обусловленная образованием дефектов замещения, т.е. таких, при которых в узлах катионной подрешетки размещаются атомы анионной подрешетки и наоборот, при этом в первом случае наличие нескольких металлов в катионной подрешетке кроме замещения катионов анионами приведет и к взаимному замещению ионов одних металлов ионами других металлов.

Основной целью работы является изучение особенностей формирования системы точечных дефектов и их зарядовых состояний в катионной и анионной подрешетках ВТСП с использованием методов статистической термодинамики и разработка классификации возможных видов точечных дефектов для системы Y-Ba-Cu-O состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$  синтезировался по технологии диффузионных пар в системах  $Y_2BaCuO_5-x"Ba_3Cu_5O_8"$  и  $Y_2BaCuO_5-\{ "Ba_3Cu_5O_8"+xBaCuO_2 \}$  [1]. В работе [2] рассматривались полиморфные превращения различных химических элементов, в их числе и элементов, входящих в ВТСП. Элементы, входящие в ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , где  $\delta$  — показатель недостатка кислорода, в зависимости от температуры и давления в твердом состоянии имеют следующие кристаллические решетки: Y-ОЦК, ГПУ; Ba-ОЦК, тетрагональную гранецентрированную, ГПУ; Cu-ГЦК. В этой связи тип кристаллической решетки и ее дефектность в ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и полиморфные превращения в нем определяются суммарным кристаллическим полем элементов Y, Ba, Cu, O при конкретных физических параметрах с учетом вклада их потенциалов ионизации, ионных радиусов и особенностей распределения электронной плотности. Экспериментально установлено, что кристаллическая структура соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  близка к структуре идеального перовскита  $ABO_3$ , при этом, в отличие от  $ABO_3$ , элементарная ячейка  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  разделена на две подрешетки катионов А-типа. При комнатной температуре ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при  $\delta=0,08$  имеет ромбическую (*Pmmm*) элементарную ячейку с параметрами  $a=0,38198$  нм,  $b=0,38894(1)$  нм,  $c=1,16762(3)$  нм, а при  $\delta=0,91$ -тетрагональную (*P4/mmm*) с параметрами  $a=b=0,38570(1)$  нм и  $c=1,181194(3)$  нм. В структуре соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  атомы меди Cu1 и Cu2 занимают неэквивалентные кристаллоструктурные позиции, атомы Cu2 имеют координационное число, равное 5, и заключены в образованную атомами кислорода O1, O2, O3 пирамиду с квадратным основанием. Длины связей медь-кислород Cu2-O2 и Cu2-O3 в (**ab**) кристаллоструктурной плоскости существенно меньше  $\sim(0,1930-0,1941)$  нм, чем между Cu2-O1  $\sim(0,2295-0,2469)$  нм. Атомы Cu1 имеют координационное число равное 4 и лежат в центре плоских квадратов, образованных атомами кислорода O1, O4 и ориентированы в кристаллоструктурной плоскости (**bc**). Длины связей Cu1-O4 составляет  $\sim 0,1949$  нм, а Cu1-O1 —  $\sim 0,1846$  нм, что свидетельствует о сильном медь-кислородном взаимодействии и, особенно между медью Cu1 и атомами кислорода O1. Квадратные сетки Cu1-O2 слоев и цепочечные слои Cu1-O1 в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  образуют параллельные плоскости. Находящиеся между плоскостями Cu1-O2 и Cu2-O1 атомы Y и Ba взаимодействуют с четырьмя атомами кислорода в плоскости Cu1-O2, с двумя — в плоскости Cu1-O1 и четырьмя атомами кислорода O1, расположенными в вершинах пирамиды [3].

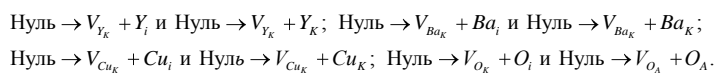
В твердом состоянии в соединении  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при температурах выше 0 К образуются различные дефекты, в их числе и точечные вакансии, дефекты замещения и внедрения. При этом вероятность образования конкретных дефектов различна. При описании структуры кристаллов с дефектами кристаллической решетки наибольшее распространение получили два следующих способа: способ структурных элементов и система относительных составляющих единиц. Согласно первому способу, дефектный кристалл представляется как совокупность структурных элементов, в числе которых — атомы или ионы, или кластеры в узлах кристаллической решетки, междоузлия, вакантные узлы и т.д. [4, 5]. Такой подход, особенно при статистически термодинамическом рассмотрении кристаллов с дефектами, имеет недостатки, связанные, с одной стороны, взаимозависимостью количества позиций в различных подрешетках сложных соединений, а, с другой — определенными стехиометрическими соотношениями, что не позволяет варьировать концентрациями компонентов системы независимо друг от друга. Можно предположить неполную заселенность кристаллоструктурных позиций Cu1, доля вакансий в которых может достигать 10–14%, при этом наличие катионных вакансий в позициях Cu1 связано с нестабильностью кристаллической решетки соединения  $YBa_2Cu_{3-y}O_{7-\delta}$ , синтезируемого при высоких температурах. Поскольку ионный радиус катиона иттрия  $Y^{3+}$  меньше, чем катиона бария  $Ba^{2+}$  (радиусы Шеннона–Приютта 0,102 нм и 0,142–0,160 нм соответственно), то анионы, окружающие атом иттрия, немного смещены к нему. В результате этого кубическая структура вокруг иона иттрия оказывается сжатой по кристаллоструктурной оси *c*, а вокруг атомов бария расширена. Деформация центральной субъединицы структуры  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  приводит к смещению атомов меди Cu2 в сторону апикального кислорода O1 на 0,03 нм. Из-за не-

большого смещения атомов меди Cu2 кристаллоструктурный слой оказывается слегка гофрированным. Кроме описанного взаимодействия существует и слабое взаимодействие, между структурно неэквивалентными плоскостями CuO<sub>2</sub> и CuO<sub>x</sub> в монокристаллах YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, которое осуществляется через O1 кислород.

Таким образом, структуру соединения YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> можно представить в виде чередующихся слоев и цепочек. Атомы Cu1 образуют линейные цепочки вытянутые вдоль кристаллоструктурной оси (в); атомы Cu2 образуют двумерные слои из соединенных вершинами пирамид кислорода с квадратным основанием, рисунок *a*. Координационное окружение атомов Cu1 и Cu2 в соединении YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> и YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> приведено на рисунке *б*.

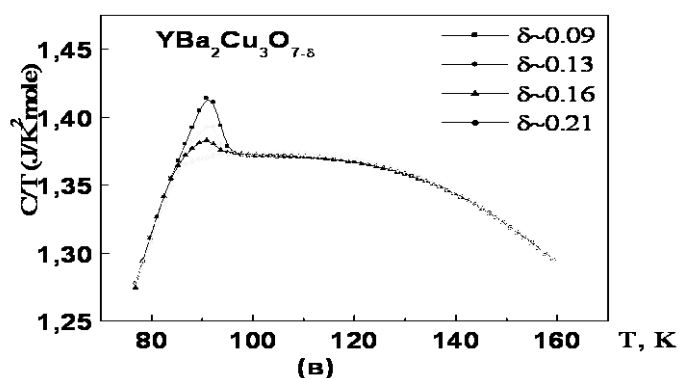
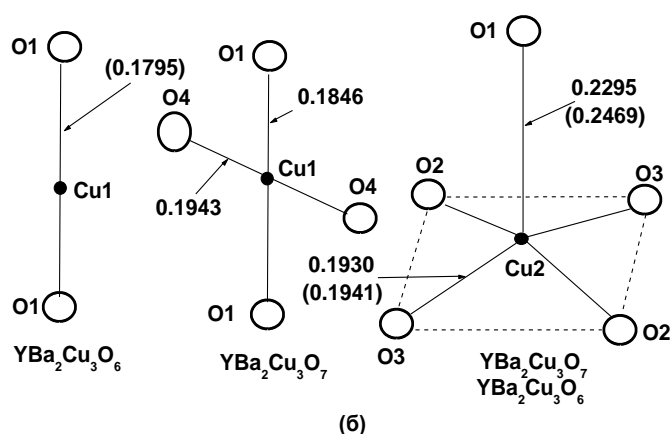
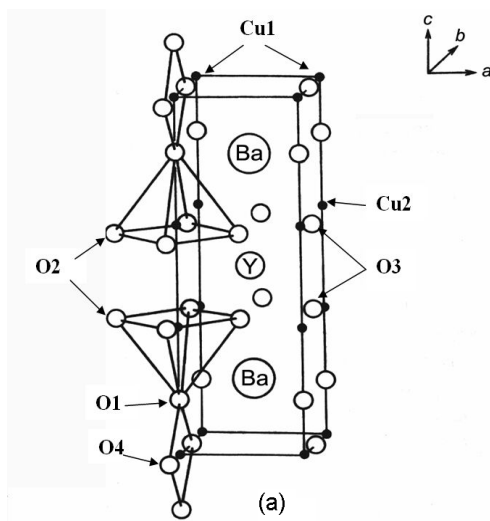
Особенности фазового перехода нормальный проводник-сверхпроводник в ВТСП состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> изучались в температурном интервале 70–170К в зависимости от содержания кислорода, т.е. от количества вакансий в соединении, по изменению теплоемкости, т.е. второй производной свободной энергии или первой производной энтальпии, рисунок *в*. В диапазоне температур ~86–98 К имеет место скачек теплоемкости с образованием λ-пика, что следует классифицировать как фазовый переход второго рода, при этом его диапазон 86–98 К позволяет говорить о постепенном изменении степени порядка в фазе, что, по-видимому, обусловлено образованием вакансий в элементах структуры ВТСП с разными кристаллоструктурными позициями кислорода-01, 02, 03, 04, рисунок *б*. С учетом формы λ-пика для разных значений δ следует отметить особую чувствительность ВТСП состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> к незначительным изменениям стехиометрического состава по недостатку кислорода, т.е. в пределах самых узких областей гомогенности (самых малых значений δ).

В данной работе дефектный ВТСП рассматривается в формализме системы относительных составляющих единиц, т.е. представляется как раствор дефектов в идеальной кристаллической решетке. При таком подходе дефекты представляют собой разности между отвечающими дефекту структурными элементами и элементами совершенного кристалла, которые должны располагаться в данных кристаллографических позициях. Отметим, что при использовании как способа структурных элементов, так и системы относительных составляющих единиц в кристаллах описывается не система реальных атомов, ионов, кластеров, а система квазичастиц, в качестве которой выступают либо структурные элементы, либо относительные составляющие единицы [6]. В этом случае твердофазные реакции описываются в рамках квазихимического метода. Согласно системе относительных составляющих единиц, образование дефектов по Френкелю и Шоттки в катионной и анионной подрешетках ВТСП состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> запишется соответственно в виде реакций:



Здесь "Нуль" обозначает отсутствие дефектов в исходных кристаллах;  $V_{Y_k}$ ,  $V_{Ba_k}$ ,  $V_{Cu_k}$ ,  $V_{O_k}$  — вакансии и  $Y_i$ ,  $Ba_i$ ,  $Cu_i$ ,  $O_i$  — атомы в междоузлиях катионной и анионной подрешеток ВТСП. При образовании дефектов по Шоттки ионы  $Y_k$ ,  $Ba_k$ ,  $Cu_k$ ,  $O_k$  распределяются внутри кристалла или выйдут на поверхность и будут достраивать кристаллическую решетку в соответствии с формульной единицей ВТСП состава YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Несмотря на то, что в данной работе дефекты ВТСП рассматриваются в формализме относительных единиц, для их описания используется наиболее известная система обозначения дефектов в оксидах [7].

Термодинамические функции твердых тел по сравнению с аналогичными функциями газов и жидкостей в настоящее время рассчитаны для упрощенных моделей. Наиболее разработанной является модель твердого тела как однородной среды, в которой статистически часть узлов заменяется точечными дефектами-вакансиями и атомами других химических элементов, а часть атомов катионной и анионной подрешеток размещается в междоузлиях. Концентрации таких дефектов не выше 0,1 мольных %, что не позволяет рассматривать всю совокупность дефектов кристаллической решетки — точечных, линейных, поверхностных и объемных и, естественно, их взаимодействие [8].



Идеальная кристаллическая решетка соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (а); расстояния (нм) между ионами меди и кислорода в пирамидах и квадратах соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (расстояния для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  приведены в скобках) (б); зависимости теплоемкости от температуры для различных значений  $\delta$  (в);

Для оксидных ВТСП особое значение приобретает развитая Гиббсом теория химических потенциалов, которая позволяет определить особенности химического равновесия. Применительно к различным видам точечных дефектов  $\eta$ , можно использовать конкретное значение химического потенциала  $\mu_\eta = \partial G / \partial N_\eta$ , равное изменению изобарно-изотермического потенциала  $G$  на единицу. Химический потенциал  $\mu_\eta$  представляет собой энергию, приходящуюся на

один атом. Согласно термодинамическим представлениям, образование различных видов точечных дефектов  $\eta$  кристаллической решетки ведет к увеличению как внутренней энергии, которая определяется суммой энергии отдельных атомов ( $E = \sum_{q\lambda} E_{q\lambda}$ , здесь  $q$  — волновой вектор;

$\lambda$  ( $\lambda=1, 2, 3$ ) — один из трех типов поляризации), так и энтропии ( $S=G/T$ ). При равновесной концентрации дефектов значение изобарно-изотермического потенциала ( $G$ ) минимально и определяется тремя слагаемыми ( $G=E-TS+PV$ ), где  $G$  — свободная энергия Гиббса;  $E$  — внутренняя энергия;  $T$  — абсолютная температура;  $S$  — энтропия;  $P$  — давление;  $V$  — объем системы. Для конденсированных систем обычно не учитывают член  $PV$  и используют изохорно-изотермический потенциал в виде  $G \approx F = E - TS$ , где  $F$  — свободная энергия Гельмгольца, при этом энтальпию  $H = E + PV$  заменяют внутренней энергией  $E$ .

Изобарно-изотермический потенциал бездефектного ВТСП с использованием модели Эйнштейна представляется в виде

$$G^0 = -N_L w_L + 3N_L kT \ln(h\nu/kT),$$

где  $N_L$  — число узлов решетки,  $w_L$  — энергия решетки, приходящаяся на один атом,  $k$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота колебаний атомов.

Химический потенциал  $\mu_\eta$  с использованием выражения для  $G^0$  имеет вид

$$\mu_\eta = G^0/N_L = [-N_L w_L + 3N_L kT \ln(h/kT)]/N_L = -w_L + 3kT \ln(h/kT).$$

При образовании дефектов изменение изобарно-изотермического потенциала связано с изменением внутренней энергии  $\Delta E$  и изменением энтропии  $-T\Delta S$ . Изменение внутренней энергии  $\Delta E$  в ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_7$  при образовании вакансий, междоузельных атомов и антиструктурных дефектов в катионной и анионной подрешетках и отсутствии взаимодействия между ними представляет собой аддитивную функцию вида и числа дефектов:

$$\begin{aligned} \Delta E = & \sum_{\xi} N_{V_K}^{\xi-} w_{V_K}^{\xi-} + N_{V_A}^{\xi+} w_{V_A}^{\xi+} + N_{K(M_i)}^{\xi\times} w_{K(M_i)}^{\xi\times} + N_{A O_i}^{\xi\times} w_{A O_i}^{\xi\times} \\ & + N_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi+} w_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi+} + N_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K \rightarrow O_A)}^{\xi+} w_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K \rightarrow O_A)}^{\xi+} \\ & + N_{3O_A(O_A \rightarrow Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi-} w_{3O_A(O_A \rightarrow Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi-} \end{aligned}$$

$\sum_{\xi} N_{V_K}^{\xi-}$  и  $w_{V_K}^{\xi-}$  — число вакансий и энергия образования вакансий в катионной подрешетке;

$\sum_{\xi} N_{V_A}^{\xi+}$  и  $w_{V_A}^{\xi+}$  — число вакансий и энергия образования вакансий в анионной подрешетке;

$\sum_{\xi} N_{K(M_i)}^{\xi-}$  и  $w_{K(M_i)}^{\xi-}$  — число всех возможных положений атомов катионной подрешетки в междоузлиях и их энергия образования;

$\sum_{\xi} N_{A O_i}^{\xi\times}$  и  $w_{A O_i}^{\xi\times}$  — число всех возможных положений атомов анионной подрешетки в междоузлиях и их энергия образования;

$\sum_{\xi} N_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi+}$  и  $w_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi+}$  — число всех возможных замещений одних атомов другими в катионной подрешетке и энергия, необходимая для замещения;

$\sum_{\xi} N_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K \rightarrow O_A)}^{\xi+}$  и  $w_{3M_K(Y_K, Ba_K, Cu_K \rightarrow O_A)}^{\xi+}$  — число всех возможных замещений атомов анионной подрешетки атомами катионной подрешетки и энергия, необходимая для замещения;

$\sum_{\xi} N_{3O_A(O_A \rightarrow Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi-}$  и  $w_{3O_A(O_A \rightarrow Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\xi-}$  — число всех возможных замещений атомов катионной подрешетки атомами анионной подрешетки и энергия, необходимая для замещения;

$\xi$  и  $\pm$  — валентность и заряд соответствующего дефекта.

Дефекты в ВТСП статистически распределены по большому количеству узлов и междоузлий, при этом резко увеличивается конфигурационная энтропия, которая определяется по формуле Больцмана  $S=k \ln \Omega$ , где  $\Omega$  — вероятность образования конкретного дефекта. Согласно формуле Больцмана, термодинамическая вероятность существования системы с дефектами определяется числом перестановок всех возможных дефектов в узлах и междоузлиях. Соответственно конфигурационная энтропия вакансий и замещающих атомов в катионной и анионной решетках определяется выражениями:

$$\Delta S_K^{конф} = k \ln \Omega = k \ln N_{Lk} / \prod_{\xi} N_{V_{Mk}}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{O_{A \rightarrow Mk}}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{3Mk \square Mk}^{\xi+} (N_{Lk} - \sum_{\xi} N_{V_{Mk}}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{O_{A \rightarrow Mk}}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{3Mk \square Mk}^{\xi+}) ! = k \ln N_{Lk} ! / \prod_{\xi} N_{V_{Mk}}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{V_{Bak}}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{CuK}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{O_A \rightarrow Yk}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{O_A \rightarrow Bak}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{O_A \rightarrow CuK}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{Yk \rightarrow Bak}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{Yk \rightarrow CuK}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{Bak \rightarrow Yk}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{Bak \rightarrow CuK}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{CuK \rightarrow Yk}^{\xi-} ! \prod_{\xi} N_{CuK \rightarrow Bak}^{\xi-} \times (N_{Lk} - \sum_{\xi} N_{V_{Mk}}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{V_{Bak}}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{CuK}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{O_A \rightarrow Yk}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{O_A \rightarrow Bak}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{O_A \rightarrow CuK}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{Yk \rightarrow Bak}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{Yk \rightarrow CuK}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{Bak \rightarrow Yk}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{Bak \rightarrow CuK}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{CuK \rightarrow Yk}^{\xi-} - \sum_{\xi} N_{CuK \rightarrow Bak}^{\xi-}) !$$

и

$$\Delta S_A^{конф} = k \ln \Omega = k \ln N_{L_A} / \prod_{\xi} N_{O_A}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{Mk \rightarrow O_A}^{\xi+} ! (N_{L_A} - \sum_{\xi} N_{V_{O_A}}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{Mk \rightarrow O_A}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{3Mk \rightarrow O_A}^{\xi+}) ! = k \ln N_{L_A} ! / \prod_{\xi} N_{O_A}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{Yk \rightarrow O_A}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{Bak \rightarrow O_A}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{CuK \rightarrow O_A}^{\xi+} \times (N_{L_A} - \sum_{\xi} N_{V_{O_A}}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{Yk \rightarrow O_A}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{Bak \rightarrow O_A}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{CuK \rightarrow O_A}^{\xi+}) !$$

Конфигурационная энтропия для междоузлий в катионной и анионной решетках определяется выражениями:

$$\Delta S_{K_i}^{конф} = k \ln \Omega = k \ln N_{L_{K_i}} / \prod_{\xi} N_{L_{K_i}}^{\xi \times} ! \prod_{\xi} N_{3O \rightarrow M_{K_i}}^{\xi+} ! (N_{L_{K_i}} - \sum_{\xi} N_{M_{K_i}}^{\xi \times} - \sum_{\xi} N_{3O \rightarrow M_{K_i}}^{\xi+}) ! = k \ln N_{L_{K_i}} ! / \prod_{\xi} N_{Y_{K_i}}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{Bak_i}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{Cu_{K_i}}^{\xi+} \times \prod_{\xi} N_{3O \rightarrow Y_{K_i}}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{3O \rightarrow Bak_i}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{3O \rightarrow Cu_{K_i}}^{\xi+} ! (N_{L_{K_i}} - \sum_{\xi} N_{Y_{K_i}}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{Bak_i}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{Cu_{K_i}}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{3O \rightarrow Y_{K_i}}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{3O \rightarrow Bak_i}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{3O \rightarrow Cu_{K_i}}^{\xi+}) !$$

и

$$\Delta S_{A_i}^{конф} = k \ln \Omega = k \ln N_{L_{O_i}} / \prod_{\xi} N_{O_i}^{\xi \times} ! \prod_{\xi} N_{3Mk \rightarrow O_i}^{\xi+} ! (N_{L_{O_i}} - \sum_{\xi} N_{O_i}^{\xi \times} - \sum_{\xi} N_{3Mk \rightarrow O_i}^{\xi+}) ! = k \ln N_{L_{O_i}} ! / \prod_{\xi} N_{Y_{K_i}}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{Bak}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{CuK}^{\xi+} \times \prod_{\xi} N_{3Y \rightarrow O_i}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{3Ba \rightarrow O_i}^{\xi+} ! \prod_{\xi} N_{3Cu \rightarrow O_i}^{\xi+} ! (N_{L_{O_i}} - \sum_{\xi} N_{O_i}^{\xi \times} - \sum_{\xi} N_{3Y \rightarrow O_i}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{3Ba \rightarrow O_i}^{\xi+} - \sum_{\xi} N_{3Cu \rightarrow O_i}^{\xi+}) !$$

Если в кристалле из  $N_L$  атомов содержится  $N_V$  вакансий, тогда увеличение энтропии  $\Delta S$  можно представить выражением:

$$\Delta S = k \ln N_L ! / (N_L - N_V) N_V !$$

Вычисление  $\Delta S$  выполняется с помощью преобразования данного выражения по формуле Стирлинга:

$$\Delta S = k [N_L \ln N_L - (N_L - N_V) \ln (N_L - N_V) - N_V \ln N_V].$$

Изменение свободной энергии кристалла, обусловленное образованием вакансий, будет

$$\Delta F = N_V E - T \Delta S = N_V E - kT [N_L \ln N_L - (N_L - N_V) \ln (N_L - N_V) - N_V \ln N_V].$$

Термодинамически наиболее вероятная концентрация вакансий ( $C_V$ ) определяется при  $\partial \Delta F / \partial N_V = 0$  и составляет:

$$C_V = N_V / N_L \exp(-E_V / kT),$$

$E_V$  — энергия образования вакансии, т.е. концентрация вакансий экспоненциально зависит от температуры.

Известны многочисленные теоретические и экспериментальные исследования тепловых вакансий в соединениях типа  $A_{1-x}B_{1-y}$ , обобщенные в работе [9]. Согласно [9], концентрация вакансий определяется соотношением:

$$C_V = N_V / N_L = g_i \exp(-G/kT) = g_i \exp(S/k) \exp(-E_V / kT),$$

где  $g_i$  — статистический вес, значение которого определяется с учетом предэкспоненциального множителя. При этом результаты теоретических и экспериментальных исследований существенно различаются.

Применительно к ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  рассмотрим основные типы вакансий при температурах выше 0 К. 1) Вакансии, возникающие одновременно в катионной и анионной подрешетках, при этом  $V_{M_K} = V_{O_A}$ , но катионная подрешетка ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  образована ионами Y, Ba, Cu и вероятности образования вакансий для этих ионов не одинаковы, уравнение электронейтральности ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с учетом образования вакансий имеет вид

$$Y_K^{3+} Ba_{2K}^{2+} Cu_{3K}^{3+} (Cu_{HK}^{3+} Cu_{(1-H)EK}^{2+} Cu_{EK}^+) O_{7-\delta}^{2-} + (V_{Y_K}^{3-} + V_{Ba_K}^{2-} + V_{Cu_K}^{3-})_Z + V_{O_AZ}^{2+} = \\ = \frac{1}{1-z} (Y_K^{3+} Ba_{2K}^{2+} Cu_{3K}^{3+})_{(1-Z)} (V_{Y_K}^{3-} V_{Ba_K}^{2-} V_{Cu_K}^{3-})_Z (O_{A(1-Z)}^{2-} V_{O_A}^{2+})_Z,$$

Удаление одинакового количества ионов  $N_0 z$  ( $N_0$  — число Авогадро) из катионной и анионной подрешеток приведет к образованию дополнительных элементарных ячеек вне первоначального объема и образованию структур разрыхления в обеих подрешетках, при этом пикнометрическая плотность ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  уменьшается  $\sigma_\pi = \sigma_x (1-z)/1$ , где  $\sigma_x$  — рентгенографическая плотность. 2) В ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  стехиометрического состава количество образовавшихся вакансий в катионной и анионной подрешетках не одинаково. 3) Вакансии возникают либо в катионной, либо в анионной подрешетках. В случаях 2) и 3) вакансии влияют на плотности  $\sigma_\pi$  и  $\sigma_x$ , уменьшая их значения в результате отклонения от стехиометрического состава в сторону уменьшения формульного веса ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Экспериментальные значения плотностей  $\sigma_\pi$  и  $\sigma_x$  во всех трех случаях учитывают всю совокупность имеющихся вакансий, междоузельных атомов, протяженных дефектов и микроверн в обеих подрешетках ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Образованная система двойных вакансий в подрешетках ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  может диссоциировать по соотношению:

$$Y_K^{3+} Ba_{2K}^{2+} Cu_{3K}^{3+} (Cu_{HK}^{3+} Cu_{(1-H)EK}^{2+} Cu_{EK}^+) O_{7-\delta}^{2-} + z(V_{Y_K}^{3-} + V_{Ba_K}^{2-} + V_{Cu_K}^{3-} + V_{O_A}^{2+}) = \frac{(Y_K^{3+} Ba_{2K}^{2+} Cu_{3K}^{3+})(V_{Y_K}^{3-} V_{Ba_K}^{2-} V_{Cu_K}^{3-})_Z (O_{AZ}^{2-} V_{O_AZ}^{2+})}{\text{д и с с о ц и а ц и я}} = \\ = \frac{(Y_K^{3+} Ba_{2K}^{2+} Cu_{3K}^{3+})(V_{Y_K}^{3-} V_{Ba_K}^{2-} V_{Cu_K}^{3-} V_{O_A}^{2+}) O_{7A}^{2-}}{\text{м н о г о к о м п о н е н т н ы е д у п л е т ы}}.$$

При этом максимальная концентрация таких двойных вакансий будет равна:

$$C_{V_d} = n/N_{V_d} = A \exp(-E_{YBa_2Cu_3O_{7-\delta}} / 2kT),$$

Здесь  $n \ll N_{V_d}$ ,  $E_{YBa_2Cu_3O_{7-\delta}}$  — энергия образования двойных комплексов вакансий, при этом предэкспоненциальный множитель  $A$  для дефектов Шоттки может достигать величины  $\sim 10^4$ , а для дефектов Френкеля множитель будет значительно меньше [10]

Образование дефектов связано и с изменением колебательной составляющей изобарно-изотермического потенциала ВТСП. При образовании, например,  $N$  вакансий Y —  $N_{V_{Y_K}}$ , во-первых, исчезают  $3N_{V_{Y_K}}$ -одномерных эйнштейновских осцилляторов и изобарно-изотермический

потенциал ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  изменится на величину  $\Delta G_{V_{Y_K}}^{kol_1} = -3 \sum_{\xi} N_{V_{Y_K}}^{\xi-} kT \ln(h\nu / kT)$ , при

этом уменьшится и частота колебаний атомов вблизи вакансии  $\nu_{K_C}$ . При неизменной частоте колебаний атомов в направлении, перпендикулярном направлению к вакансиям, изменение

изобарно-изотермического потенциала находится по соотношению  $\Delta G_{V_{Y_K}}^{kol_2} = \zeta_Y \sum_{\xi} N_{V_{Y_K}}^{\xi-} kT \ln(\nu_{K_C} / \nu)$ ,

где  $\zeta_Y$  — координационное число атомов иттрия. Если атом Y в катионной подсистеме оказался в междоузлии, возникнут три дополнительных осциллятора с частотой  $\nu^Y$  и изменится ча-

стота колебаний соседних атомов  $\nu_{k_c}$  по направлению к междуузельному атому  $Y_i$ , при этом  $\nu_{k_i} > \nu_{k_c}$ , что изменит изобарно-изотермического потенциала на величину:  $\Delta G_{Y_i}^{kol} = \sum_{\xi} N_{Ba \rightarrow Y}^{\xi} kT (3 \ln(h\nu_{k_i} / kT) + \xi_i \ln(\nu_{k_c} / \nu))$ .

Не исключается и замещение в катионной подсистеме атомов одних элементов другими, например, Y на Ba или Cu и т.д., при этом количество осцилляторов останется прежним, но изменится частота их колебаний. Например, при замещении иттрия барием изменение изобарно-изотермического потенциала определяется частотой колебаний соседних атомов по выражению:

$$\Delta G_{Ba \rightarrow Y}^{kol} = \zeta_{Ba \rightarrow Y} \sum_{\xi} N_{Ba \rightarrow Y}^{\xi+} kT \ln(\nu_{Ba \rightarrow Y} / \nu_{k_c}),$$

$N_{Ba \rightarrow Y}$  — число ионов бария в положении иона иттрия,  $\zeta_{Ba \rightarrow Y}$  — координационное число для катионной подрешетки, в которой часть ионов Y замещено ионами Ba ( $\zeta_{Ba \rightarrow Y} = \zeta_Y$ ).

Аналогичные соотношения будут и при замещении других ионов в катионной и анионной подрешетках.

Уравнения, подобные выше приведенным, при учете всех возможных видов дефектов в катионной и анионной подрешетках ВТСП. будут описывать полный изобарно-изотермический потенциал дефектного кристалла.

На элементарную ячейку соединения  $YBa_2Cu_3O_7$  приходится соответственно 6 катионов и 7 анионов. Для сохранения электронейтральности необходимо либо изменение валентностей катионов, либо анионов, либо образование катионных и анионных дефектов. В зависимости от недостатка или избытка кислорода  $\pm \delta$  валентности металлов Y, Ba и Cu как в составе оксидов, так и в ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7 \pm \delta}$  могут изменяться. Эта особенность наиболее четко проявляется относительно ионов Cu, валентность которых изменяется от 1 до 3. Дефицит по кислороду  $\delta$  необходим для того, чтобы сохранить баланс заряд/валентность для формулы  $Y^{3+}_1 Ba^{2+}_2 Cu^{3+}_1 Cu^{2+}_2 O^{2-}_{7-\delta}$ . При уменьшении содержания кислорода ион  $Cu^{+++}$  восстанавливается до  $Cu^{++}$ , а  $Cu^{++}$  до  $Cu^+$  в не сверхпроводящем материале, и формула соединения при  $\delta=1$  принимает вид:  $Y^{+++}_1 Ba^{++}_2 Cu^{++}_2 Cu^+_1 O^-_6$ , [11, 12]. Необходимо отметить, что кислород в составе оксидов может образовывать различные виды ионов. Сегодня известны пять видов отрицательных ионов кислорода:  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O_3^-$ . Формирование зарядовых состояний в оксиде кремния  $SiO_2$  в системе Si-SiO<sub>2</sub> изучалось в работах [13, 14].

В данной работе ионы металла, занимающие нормальные позиции в катионной подрешетке и ионы кислорода, занимающие нормальные позиции в анионной подрешетке кристаллической решетки ВТСП, обозначаются соответственно  $M_K$  и  $O_A$ , где M — металл катионной подсистемы: Y, Ba, Cu ( $Y_K, Ba_K, Cu_K$ ),  $O_A$  — ион кислорода в анионной подрешетке.  $M_A$  ( $Y_A, Ba_A, Cu_A$ ) — ионы металла в позиции аниона;  $O_K$  ( $O_{KY}, O_{KBa}, O_{KCu}$ ) — ион (ионы) кислорода в позициях катионов;  $V_{O_A}$  — анионные вакансии кислорода;  $V_K$  ( $V_{K_Y}, V_{K_Ba}, V_{K_Cu}$ ) — катионные вакансии;  $M_{K_i}$  ( $Y_{K_i}, Ba_{K_i}, Cu_{K_i}$ ) — атомы металлов, находящиеся в междуузлиях катионной подрешетки;  $O_i$  — атомы кислорода, находящиеся в междуузлиях анионной подрешетки;  $M_{O_i}$  ( $Y_{O_i}, Ba_{O_i}, Cu_{O_i}$ ) — атомы металлов, находящиеся в междуузлиях анионной подрешетки;  $O_{M_i}$  ( $O_{Y_i}, O_{Ba_i}, O_{Cu_i}$ ) — атомы кислорода, находящиеся в междуузлиях катионной подрешетки;  $M_{3K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\square}$  — ионы катионной подрешетки взаимно замещающие друг друга;  $M_{3K(Y_K, Ba_K, Cu_K)} \rightarrow O_A$  — ионы катионной подрешетки замещающие атомы кислорода в анионной подрешетке;  $O_{3A} \rightarrow M_{K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}$  — ионы кислорода анионной подрешетки замещающие атомы металлов катионной подрешетки. С помощью квадратных скобок обозначаются доли мест вакансий  $\left[ \frac{V_{K_Y}^{\xi-}}{Y_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{V_{K_Ba}^{\xi-}}{Ba_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{V_{K_Cu}^{\xi-}}{Cu_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{V_{O_A}^{\xi+}}{O_A} \right]$ ; междуузлий  $\left[ \frac{Y_i^{\xi x}}{Y_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{Ba_i^{\xi x}}{Ba_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{Cu_i^{\xi x}}{Cu_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{O_i^{\xi x}}{O_A} \right]$ ,  $\left[ \frac{Y_{O_i}^{\xi x}}{O_A} \right]$ ,  $\left[ \frac{Ba_{O_i}^{\xi x}}{O_A} \right]$ ,  $\left[ \frac{Cu_{O_i}^{\xi x}}{O_A} \right]$ ,  $\left[ \frac{O_{Y_i}^{\xi x}}{Y_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{O_{Ba_i}^{\xi x}}{Ba_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{O_{Cu_i}^{\xi x}}{Cu_K} \right]$ ; замещающих атомов  $\left[ \frac{(Y \rightarrow Ba)_K^{\xi+}}{Ba_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{(Y \rightarrow Cu)_K^{\xi+}}{Cu_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{(Ba \rightarrow Y)_K^{\xi+}}{Y_K} \right]$ ,  $\left[ \frac{(Ba \rightarrow Cu)_K^{\xi+}}{Cu_K} \right]$ ,



$$\left[ \frac{(Cu \rightarrow Y)_K^{\xi+}}{Y_K} \right], \left[ \frac{(Cu \rightarrow Ba)_K^{\xi+}}{Ba_K} \right], \left[ \frac{(Y_K \rightarrow O_A)^{\xi+}}{O_A} \right], \left[ \frac{(Ba_K \rightarrow O_A)^{\xi+}}{O_A} \right], \left[ \frac{(Cu \rightarrow O)_A^{\xi+}}{O_A} \right], \left[ \frac{(O \rightarrow Y)_K^{\xi-}}{Y_K} \right], \left[ \frac{(O \rightarrow Ba)_K^{\xi-}}{Ba_K} \right], \left[ \frac{(O \rightarrow Cu)_K^{\xi-}}{Cu_K} \right];$$

а также доли нормально занятых узлов  $[Y_K^{\xi+}]$ ,  $[Ba_K^{\xi+}]$ ,  $[Cu_K^{\xi+}]$ ,  $[O_A^{\xi-}]$  в катионной и анионной подрешетках. Доли нормально занятых узлов в катионной и анионной подрешетках соответственно составляют:

$$\begin{aligned} [Y_K^{\xi+}] &= 1 - \sum_{\xi} V_{Y_K}^{\xi-} - \sum_{\xi} (3Ba_K \rightarrow Y_K)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3Cu_K \rightarrow Y_K)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3O_A \rightarrow Y_K)^{\xi-}, \\ [Ba_K^{\xi+}] &= 1 - \sum_{\xi} V_{Ba_K}^{\xi-} - \sum_{\xi} (3Y_K \rightarrow Ba_K)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3Cu_K \rightarrow Ba_K)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3O_A \rightarrow Ba_K)^{\xi-}, \\ [Cu_K^{\xi+}] &= 1 - \sum_{\xi} V_{Cu_K}^{\xi-} - \sum_{\xi} (3Y_K \rightarrow Cu_K)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3Ba_K \rightarrow Cu_K)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3O_A \rightarrow Cu_K)^{\xi-}, \\ [O_A^{\xi-}] &= 1 - \sum_{\xi} [V_{O_A}^{\xi+}] - \sum_{\xi} (3Y_K \rightarrow O_A)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3Ba_K \rightarrow O_A)^{\xi+} - \sum_{\xi} (3Cu_K \rightarrow O_A)^{\xi+}, \end{aligned}$$

и свободных междоузлий  $[V_{K_i}^{\times} + V_{A_i}^{\times}]$  в катионной и анионной подрешетках, где  $V_{K_i}^{\times}$  — свободные междоузлия в катионной подрешетке,  $V_{A_i}^{\times}$  — свободные междоузлия в анионной подрешетке. Сумма  $v_{K_i}^{\times}$  и  $v_{A_i}^{\times}$  определяется соотношением:

$$\begin{aligned} [V_{K_i}^{\times} + V_{A_i}^{\times}] &= 1 - \sum_{\xi} [Y_i^{\times}] - \sum_{\xi} [Ba_i^{\times}] - \sum_{\xi} [Cu_i^{\times}] - \sum_{\xi} [O_i^{\times}] - \\ &- \sum_{\xi} [(3O_A \rightarrow Y_i)^{\xi \times}] - \sum_{\xi} [(3O_A \rightarrow Ba_i)^{\xi \times}] - \sum_{\xi} [(3O_A \rightarrow Cu_i)^{\xi \times}] - \\ &- \sum_{\xi} [(3Y \rightarrow O_i)^{\xi \times}] - \sum_{\xi} [(3Ba \rightarrow O_i)^{\xi \times}] - \sum_{\xi} [(3Cu \rightarrow O_i)^{\xi \times}]. \end{aligned}$$

В конкретном ВТСП при условии сохранения его электронейтральности валентности  $\xi$ , степени ионизации  $n$  и знаки зарядов соответствующего дефекта (+, -,  $\times$ ) ( $\xi^{n+}$ ,  $\xi^{n-}$ ,  $\xi^{\times}$ ) ионов химических элементов, занимающих нормальные позиции в катионной подрешетке и ионов кислорода, занимающих нормальные позиции в анионной подрешетке кристаллической решетки ВТСП, а также эффективные заряды различных видов дефектов в ВТСП определяются с учетом их расположения в определенных кристаллографических позициях. Косым крестиком ( $\times$ ) обозначается нулевой эффективный заряд.

Классификация всех возможных видов точечных дефектов в ВТСП состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  и их эффективных зарядов с использованием вышеприведенной аргументации и обозначений согласно [7], приведена в таблице.

Применительно к точечным дефектам ВТСП положительно заряженными являются:  $M_K$  ( $Y_K$ ,  $Ba_K$ ,  $Cu_K$ ) — ионы металлов, занимающие нормальные позиции в катионной подрешетке и  $3M_{K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\square}$  — ионы металлов катионной подрешетки взаимно замещающие друг друга;  $3M_{K(Y_K, Ba_K, Cu_K)} \rightarrow A_O$  ( $Y_{A_O}$ ,  $Ba_{A_O}$ ,  $Cu_{A_O}$ ) — ионы металлов катионной подрешетки замещающие ионы кислорода в анионной подрешетке;  $V_{A_O}$  — анионные вакансии кислорода; а отрицательно заряженными:  $O_A$  — ионы кислорода, занимающие нормальные позиции в анионной подрешетке;  $3A_O \rightarrow M_{K(Y, Ba, Cu)}$  ( $O_{K_Y}$ ,  $O_{K_{Ba}}$ ,  $O_{K_{Cu}}$ ) — ионы кислорода в положениях, замещающих ионы металлов катионной подрешетки;  $V_K$  ( $V_{K_Y}$ ,  $V_{K_{Ba}}$ ,  $V_{K_{Cu}}$ ) — катионные вакансии. Нулевой эффективный заряд имеют  $M_i$  ( $Y_i$ ,  $Ba_i$ ,  $Cu_i$ ) — атомы металлов, находящиеся в междоузлиях катионной подрешетки;  $O_i$  — атомы кислорода, находящиеся в междоузлиях анионной подрешетки;  $M_{O_i}$  ( $Y_{O_i}$ ,  $Ba_{O_i}$ ,  $Cu_{O_i}$ ) — атомы металлов, находящиеся в междоузлиях анионной подрешетки;  $O_{M_i}$  ( $O_{Y_i}$ ,  $O_{Ba_i}$ ,  $O_{Cu_i}$ ) — атомы кислорода, находящиеся в междоузлиях катионной подрешетки. Следует отметить, что эффективные заряды атомов замещения рекомендуется определять

как разности зарядов замещающего и замещаемого ионов, при этом полагают, что эффективный заряд дефекта равен нулю, если замещающий и замещаемый ионы имеют равные заряды. Однако в известных авторам опубликованных работах экспериментальные данные об истинных зарядах дефектов в реальных материалах, в том числе и в ВТСП, не установлены.

#### Классификация возможных видов точечных дефектов ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Наименование видов точечных дефектов	Обозначения точечных дефектов	Заряды дефектов, $(\xi^{n+}, \xi^{n-}, \xi^{\times})$
Ионы металлов Y, Ba, Cu в позиции аниона	$M_A (Y_A, Ba_A, Cu_A)$	$(\xi^{n+})$
Ион кислорода O в позициях катионов	$O_K (O_{KY}, O_{KBa}, O_{KCu})$	$(\xi^{-})$
Анионные вакансии кислорода	$V_{Ao}$	$(\xi^{n+})$
Катионные вакансии металлов Y, Ba, Cu	$V_K (V_{KY}, V_{KBa}, V_{KCu})$	$(\xi^{n-})$
Атомы металлов, находящиеся в междоузлиях катионной подрешетки	$-M_{K_i} (Y_{K_i}, Ba_{K_i}, Cu_{K_i});$	$(\xi^{\times})$
Атомы кислорода, находящиеся в междоузлиях анионной подрешетки	$-O_i$	$(\xi^{\times})$
Атомы металлов, находящиеся в междоузлиях анионной подрешетки	$M_{O_i} (Y_{O_i}, Ba_{O_i}, Cu_{O_i})$	$(\xi^{\times})$
Атомы кислорода, находящиеся в междоузлиях катионной подрешетки	$O_{M_i} (O_{Y_i}, O_{Ba_i}, O_{Cu_i})$	$(\xi^{\times})$
Атомы катионной подрешетки, взаимно замещающие друг друга	$M_{3K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}^{\square}$	$(\xi^{n+})$
Атомы катионной подрешетки, замещающие атомы кислорода в анионной подрешетке	$M_{3K(Y_K, Ba_K, Cu_K)} \rightarrow O_A$	$(\xi^{n+})$
Атомы кислорода анионной подрешетки замещающие атомы металлов катионной подрешетки	$O_{3A} \rightarrow M_{K(Y_K, Ba_K, Cu_K)}$	$(\xi^{n-})$
Свободные междоузлия в катионной подрешетке	$V_{K_i}^{\times}$	$(\xi^{\times})$
Свободные междоузлия в анионной подрешетке	$V_A^{\times}$	$(\xi^{\times})$

С использованием положений кристаллофизики и термодинамики рассмотрены особенности формирования системы точечных дефектов в катионной и анионной подрешетках ВТСП для системы Y-Ba-Cu-O состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Приведены соотношения для доли нормально занятых узлов, доли мест вакансий, свободных и занятых междоузлий, замещающих атомов в катионной и анионной подрешетках и классификация точечных дефектов, включающая 13 типов возможных дефектов в этих материалах. Показано, что степени ионизации  $n$  и знаки зарядов ( $\pm$ ) ионов металлов, занимающих нормальные позиции в катионной подрешетке и ионов кислорода, занимающих нормальные позиции в анионной подрешетке кристаллической решетки соединения  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , а также эффективные заряды 13 видов дефектов в этом соединении определяются с учетом их расположения в конкретных кристаллографических позициях кристаллической решетки, валентности  $\xi$  химических элементов, образующих конкретный ВТСП, при условии сохранения его электронейтральности.

Предложенный в настоящей работе подход может быть распространен на другие высоко температурные сверхпроводники.

# CLASSIFICATION OF DOTTY DEFECTS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

L.I. GURSKII, N.A. KALANDA

## Abstract

Using regulations of crystal physics and thermodynamics some peculiarities of forming a system of point defect in cation and anion sublattices high-temperature superconductor for a system Y-Ba-Cu-O made up at  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  were examined and a classification of point defect, including 13 types of possible defects in these materials was listed. It's shown, that ionicity  $n$  and charge signs ( $\pm$ ) of metal ions, which take normal positions in cation sublattice and oxygen ion, which take normal positions in anion sublattice of lattice in a compound  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , and effective charges of 13 types of defects in this compound are defined, taking into account their arrangement in specific crystallography positions of lattice, valency  $\xi$  of chemical elements, which form a specific high-temperature superconductor, on the assumption of conservation it's electrical neutrality.

## Литература

1. Каланда Н.А., Трухан В.М., Маренкин С.Ф. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, №7. С. 12–17.
2. Гурский Л.И. // Весці НАН Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук. 2000. № 3. С. 5–9.
3. G. Krabbes, Fuchs G., W.-R. 3. 3. Sanders, H. May and R. Palka, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
4. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов //Пер. с англ. М., 1969.
5. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности // М., 1962, Ч. 1. 1963. Ч. 2.
6. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела // М., 1982.
7. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов // М., 1969.
8. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1973.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1973.
10. Мотт Н., Герни Г. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1950.
11. Novotny J., Rekas M., Weppner W. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. № 4. P. 1048–1053.
12. Verveij H. // Solid St. Comm. 1990. Vol. 164, № 9. P. 1213–1216.
13. Гурский Л.И., Румак Н.В., Куксо В.В. Зарядовые свойства МОП-структур. Минск, 1980.
14. Гурский Л.И. // Докл. АН Беларусі. 1994. Т. 38, № 2. С. 18–22.