

Приседський В. В., Машкіна Н. В. (ДонНТУ)

КВАЗІХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ І РІВНОВАГ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ТИПУ $AB_2Cu_3O_x$

Проведено квазіхімічний аналіз можливих відхилень від стехіометрії і станів точкових дефектів у кристалах зі структурою купрату барію-іттрію. Встановлено, що в оксидах зі структурою, що є похідною від перовскита, слід виділяти два види відхилень від стехіометричного складу: по співвідношенню великих (А) і малих (В) катіонів (γ -нестехіометрія) і по співвідношенню катіонів і аніонів (δ -нестехіометрія). Побудована загальна діаграма залежності концентрацій можливих точкових дефектів від парціального тиску кисню, яка дозволяє аналізувати різні експериментальні дані, що пов'язані з точковим розупорядкуванням купратів.

Актуальною залишається задача застосування до високотемпературних надпровідників методів сучасної хімії твердого тіла, у якій центральне місце займає вивчення формування структурно-чутливих властивостей твердих тіл у зв'язку з їх нестехіометрією і дефектністю. Саме методи хімії дефектів у кристалах [1–3] дозволяють прийти до найбільш повного опису рівноважних, а в ряді випадків — і нерівноважних станів дефектів у залежності від термодинамічних умов, що складає основну сполучну ланку між фізичною моделлю явища і технологічними аспектами взаємозв'язку умов одержання і властивостей матеріалів.

Для опису рівноваг точкових дефектів у простих і бінарних фазах з відносно малою нестехіометрією досить успішно був використаний метод квазіхімічних реакцій (КХР) [4, 5], уперше запропонований Шотткі і Вагнером. Засобами статистичної фізики вони обґрунтували застосовність до рівноваг дефектів у кристалах звичайних законів термодинаміки хімічних реакцій. Метод КХР дозволяє виявити співвідношення між концентраціями дефектів і термодинамічними параметрами існування фази.

Більш складну проблему становить опис утворення дефектів в багатокомпонентних кристалах. Раніше були розглянуті реакції утворення та рівноваги точкових дефектів в трьохкомпонентних фазах — перовскитах ABO_3 [6, 7].

Розглянемо у цій роботі опис точкового розупорядкування в надпровідниковому купраті барію-іттрію $YBa_2Cu_3O_{6,5\pm\delta}$ при високих температурах, коли рухливість всіх атомних складових кристала достатня для досягнення повної рівноваги дефектів за реальні проміжки часу.

Незважаючи на те, що дана система чотирьохкомпонентна, будемо розглядати її як трьохкомпонентну, оскільки співвідношення $Ba/Y = 2/1$ будемо вважати постійним у зв'язку з малою летючістю Y, Ba і їхніх оксидів. Тоді можливі відхилення від стехіометрії можна відтворити двома незалежними параметрами складу: δ — по вмісту найбільш летючого компонента — кисню (δ -нестехіометрія) і γ — по вмісту більш летючого з оксидних компонентів — оксиду міді (γ -нестехіометрія). Склад нестехіометричної фази можна записати так: $A_3B_{3-\gamma}O_{6,5-\gamma-\delta}$.

Атоми Ba і Y у співвідношенні 2:1 займають великі вузли А в центрі октаєдрів, атоми міді Cu — малі вузли В в кутах октаєдрів, а атоми кисню — аніонні вузли О.

Якщо в якості зовнішніх параметрів термодинамічного стану розглядати температуру T і загальний тиск P , то відповідно до правила фаз Гіббса ($C=K-\Phi+2$) сполука змінного складу $A_3B_{3-\gamma}O_{6,5-\gamma-\delta}$ має наступні числа C термодинамічних ступенів волі:

а) $C = 3$ при рівновазі з «власною» газовою фазою (число компонентів $K = 3$, число фаз $\Phi = 2$);

б) $C = 4$ при рівновазі з газовою фазою, що містить інертний компонент ($K = 4$, $\Phi = 2$);

в) $C = 4$ при рівновазі без участі газової фази ($K = 3$, $\Phi = 1$).

В усіх випадках незалежними параметрами стану вважали температуру T і активності a_i обраних незалежних компонентів: кисню і простого оксиду CuO . Четвертий незалежний параметр у другому і третьому з перерахованих випадків – загальний тиск P , у першому випадку він розглядався як залежна перемінна:

$$P = f(T, a_{CuO}, a_{O_2}).$$

Залежності рівноважних концентрацій дефектів від T і P визначаються відповідно їхньою енергією утворення й об'ємом, а залежності від a_{CuO} і a_{O_2} визначаються типом переважних дефектів і можуть бути знайдені за допомогою квазіхімічного методу.

Для позначення дефектів у твердому тілі використовувалась символіка Крегера і Вінка [4, 5]. Природа складових дефектного центра повинна бути виражена зручними хімічними символами. Символом V позначили вакансію, символом i — міжвузловину, положення в решітках — підрядковим символом, концентрації — квадратними дужками, символом k позначили заряд дефекту щодо нормальної складової решітки (позитивний заряд позначили надрядковим символом $(k)^\bullet$, негативний — $(k)'$, нейтральний — $(k)^\times$).

Розглядали всі можливі типи точкових дефектів, включаючи всі можливі стани їхньої іонізації:

$V_Y^{(k)'}$, $V_{Ba}^{(k)'}$, $V_{Cu}^{(k)'}$, $V_O^{(k)\bullet}$ — вакантні вузли решітки;

$Y_i^{(k)\bullet}$, $Ba_i^{(k)\bullet}$, $Cu_i^{(k)\bullet}$, $O_i^{(k)'}$ — міжвузловинні атоми;

$Y_{Cu}^{(k)\bullet}$, Ba_{Cu}^\times , $Cu_Y^{(k)'}$, Cu_{Ba}^\times — антиструктурні дефекти;

e^- — вільні електрони в зоні провідності;

h^\bullet — електронні дірки у валентній зоні.

Незважаючи на те, що розглянута нами система чотирьохкомпонентна, ми розглядали її як трьохкомпонентну, оскільки співвідношення $Ba/Y = 2/1$ вважали постійним у зв'язку з малою летючістю Y , Ba і їхніх оксидів.

Атоми барію Ba і ітрія Y у співвідношенні 2:1 займають великі вузли A в центрі октаедра, атоми міді Cu — малі вузли B в кутах октаедра, а атоми кисню O — малі вузли O , що лежать на лініях, які з'єднують вузли B . Тоді склад купрата барія-ітрія можна записати формулою $A_3B_{3-\gamma}O_{6,5-\gamma-\delta}$.

Взаємозв'язок між параметрами γ і δ нестехіометрії і концентраціями точкових дефектів одержали з балансів вузлів і атомів.

Рівняння балансу регулярних вузлів решітки $A_3B_3O_{6,5}$:

- для вузлів A :

$$[Y_Y^\times] + [Ba_{Ba}^\times] + \sum_{k=0}^1 [Cu_Y^{(k)'}] + [Cu_{Ba}^\times] + \sum_{k=0}^3 [V_Y^{(k)'}] + \sum_{k=0}^2 [V_{Ba}^{(k)'}] = 3N_s. \quad (1)$$

- для вузлів B :

$$[\text{Cu}_{\text{Cu}}^x] + \sum_{k=0}^1 [\text{Y}_{\text{Cu}}^{(k)\bullet}] + [\text{Ba}_{\text{Cu}}^x] + \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Cu}}^{(k)'}] = 3N_s \quad (2)$$

- для вузлів O:

$$[\text{O}_0^x] + \sum_{k=0}^2 [\text{V}_O^{(k)\bullet}] = 6,5N_s, \quad (3)$$

де N_s — число елементарних комірок в одиниці об'єму.

Рівняння балансу атомів:

- для атомів Y:

$$[\text{Y}_Y^x] + \sum_{k=0}^1 [\text{Y}_{\text{Cu}}^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^3 [\text{Y}_i^{(k)\bullet}] = N_m. \quad (4)$$

- для атомів Ba:

$$[\text{Ba}_{\text{Ba}}^x] + [\text{Ba}_{\text{Cu}}^x] + \sum_{k=0}^2 [\text{Ba}_i^{(k)\bullet}] = 2N_m. \quad (5)$$

- для атомів Cu:

$$[\text{Cu}_{\text{Cu}}^x] + \sum_{k=0}^1 [\text{Cu}_Y^{(k)'}] + [\text{Cu}_{\text{Ba}}^x] + \sum_{k=0}^2 [\text{Cu}_i^{(k)\bullet}] = (3-\gamma)N_m. \quad (6)$$

- для атомів O:

$$[\text{O}_0^x] + \sum_{k=0}^2 [\text{O}_i^{(k)'}] = (6,5-\gamma-\delta)N_m, \quad (7)$$

де N_m — число формульних одиниць в одиниці об'єму.

Величини N_s і N_m зв'язані між собою наступною залежністю:

$$3N_m = 3N_s - \sum_{k=0}^1 [\text{Cu}_Y^{(k)'}] - [\text{Cu}_{\text{Ba}}^x] - \sum_{k=0}^3 [\text{V}_Y^{(k)'}] - \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Ba}}^{(k)'}] + \sum_{k=0}^1 [\text{Y}_{\text{Cu}}^{(k)\bullet}] + [\text{Ba}_{\text{Cu}}^x] + \sum_{k=0}^3 [\text{Y}_i^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^2 [\text{Ba}_i^{(k)\bullet}]. \quad (8)$$

Вирішуючи систему рівнянь (1)–(8) були одержані рівняння, що зв'язують між собою параметри нестехіометрії γ і δ з концентраціями домінуючих точкових дефектів:

$$\begin{aligned} \gamma N_s = & \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Cu}}^{(k)'}] - (1-\frac{1}{3}\gamma) \sum_{k=0}^3 [\text{V}_Y^{(k)'}] - (1-\frac{1}{3}\gamma) \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Ba}}^{(k)'}] - \sum_{k=0}^2 [\text{Cu}_i^{(k)\bullet}] + \\ & + (1-\frac{1}{3}\gamma) \sum_{k=0}^3 [\text{Y}_i^{(k)\bullet}] + (1-\frac{1}{3}\gamma) \sum_{k=0}^2 [\text{Ba}_i^{(k)\bullet}] + (2-\frac{1}{3}\gamma) \sum_{k=0}^1 [\text{Y}_{\text{Cu}}^{(k)\bullet}] + \\ & + (2-\frac{1}{3}\gamma) [\text{Ba}_{\text{Cu}}^x] - (2-\frac{1}{3}\gamma) \sum_{k=0}^1 [\text{Cu}_Y^{(k)'}] - (2-\frac{1}{3}\gamma) [\text{Cu}_{\text{Ba}}^x]. \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \delta N_s = & \sum_{k=0}^2 [\text{V}_O^{(k)\bullet}] - (1\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta) \sum_{k=0}^3 [\text{V}_Y^{(k)'}] - (1\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta) \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Ba}}^{(k)'}] - \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Cu}}^{(k)'}] - \\ & - \sum_{k=0}^2 [\text{O}_i^{(k)'}] + (1\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta) \sum_{k=0}^3 [\text{Y}_i^{(k)\bullet}] + (1\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta) \sum_{k=0}^2 [\text{Ba}_i^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^2 [\text{Cu}_i^{(k)\bullet}] + \end{aligned}$$

$$+ \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta\right) \sum_{k=0}^1 [Y_{Cu}^{(k)\bullet}] + \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta\right) [Ba_{Cu}^{\times}] - \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta\right) \sum_{k=0}^1 [Cu_Y^{(k)'}] - \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\delta\right) [Cu_{Ba}^{\times}] \quad (10)$$

На підставі отриманих рівнянь (9) і (10) складена таблиця характеру нестехіометрії, створюваної парними комбінаціями домінуючих точкових дефектів у купраті $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ (таблиця 1). Випадки, коли концентрації двох протилежно заряджених дефектів значно перевищують концентрації всіх інших недосконалостей, зустрічаються особливо часто і у досить широких інтервалах активностей компонентів сполуки. Дані, що приведені у таблиці 1, наочно ілюструють розходження у фізичному змісті параметрів γ і δ .

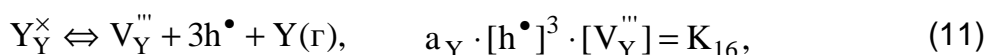
Таблиця 1. Характер нестехіометрії, створюваної парними комбінаціями домінуючих точкових дефектів у купраті $YBa_2Cu_3O_{6,5}$

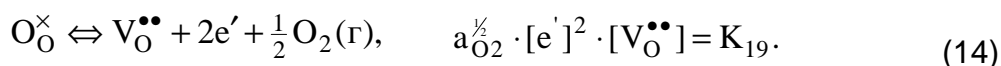
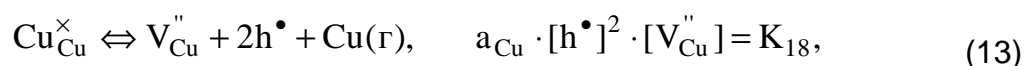
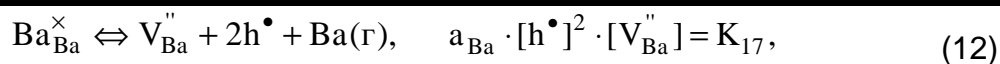
	$V_Y^{\text{'''}}$	$V_{Ba}^{\text{'}}$	$V_{Cu}^{\text{'}}$	$V_{O}^{\text{'}}$	$Y_i^{\text{'''}}$	$Ba_i^{\text{'}}$	$Cu_i^{\text{'}}$	$O_i^{\text{'}}$	$Y_{Cu}^{\text{'}}$	$Cu_Y^{\text{'}}$	$e^{\text{'}}$	$h^{\text{'}}$
$h^{\text{'}}$	$\gamma < 0$ $\delta = 1\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = 1\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = -\gamma$	-	-	-	-	$\gamma = 0$ $\delta < 0$	-	$\gamma < 0$ $\delta = \frac{1}{12}\gamma$	$\gamma = 0$ $\delta = 0$	-
$e^{\text{'}}$	-	-	-	$\gamma = 0$ $\delta > 0$	$\gamma > 0$ $\delta = 1\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = 1\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = -\gamma$	-	$\gamma > 0$ $\delta = \frac{1}{12}\gamma$	-		
$Cu_Y^{\text{'}}$	-	-	-	$\gamma < 0$ $\delta = -\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = -\frac{2}{15}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = -\frac{5}{18}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = -\frac{2}{15}\gamma$	-	$\gamma = 0$ $\delta = 0$			
$Y_{Cu}^{\text{'}}$	$\gamma > 0$ $\delta = -\frac{2}{15}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = -\frac{5}{18}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = -\frac{2}{15}\gamma$	-	-	-	-	$\gamma > 0$ $\delta = -\frac{1}{6}\gamma$				
$O_i^{\text{'}}$	-	-	-	$\gamma = 0$ $\delta = 0$	$\gamma > 0$ $\delta = -\frac{1}{3}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = \frac{1}{6}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = 0$					
$Cu_i^{\text{'}}$	$\gamma < 0$ $\delta = -\frac{2}{15}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = \frac{1}{12}\gamma$	$\gamma = 0$ $\delta = 0$	-	-	-						
$Ba_i^{\text{'}}$	$\gamma > 0$ $\delta = 1\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma = 0$ $\delta = 0$	$\gamma > 0$ $\delta = \frac{1}{12}\gamma$	-	-							
$Y_i^{\text{'}}$	$\gamma = 0$ $\delta = 0$	$\gamma < 0$ $\delta = 1\frac{1}{6}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = -\frac{2}{15}\gamma$	-								
$V_{O}^{\text{'}}$	$\gamma < 0$ $\delta = -\frac{1}{3}\gamma$	$\gamma < 0$ $\delta = \frac{1}{6}\gamma$	$\gamma > 0$ $\delta = 0$									

Висновки про характер і специфіку нестехіометрії і дефектності високотемпературних перовскітів легко використовувати при вивченні інших багатокомпонентних сполук.

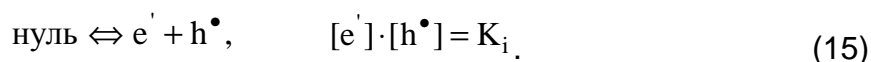
Окрім можливих типів точкового розупорядкування в купраті барій-ітрій, в цій роботі були розглянуті квазіхімічні реакції утворення дефектів в купраті барій-ітрій $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ і відповідні їм рівняння рівноваги.

Утворення іонних вакансій:

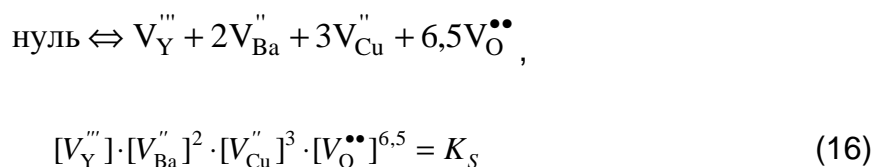




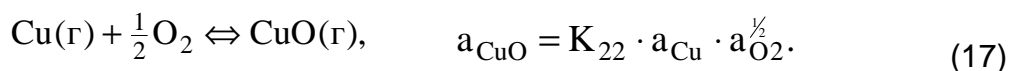
Реакція власного електронно-діркового разупорядкування, зв'язаного з перекиданням електрона через заборонену зону:



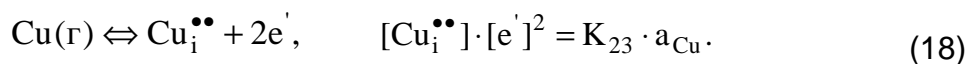
Перенос «молекули» $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ з обсягу на поверхню кристала (шоттковське разупорядкування в стехіометричному кристалі):



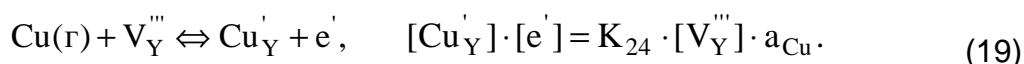
Рівновага в газовій фазі, необхідна для переходу до компонента CuO :



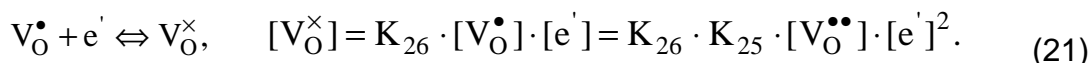
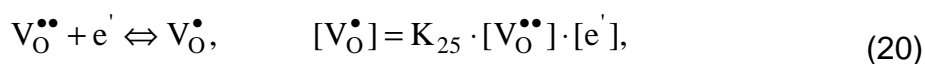
Усі інші можливі реакції дефектоутворення можна записати таким чином, щоб у кожному з рівнянь з'являвся лише один новий вид дефектів. Наприклад, утворення міжвузловинних дефектів:



Утворення антиструктурних дефектів:



Зміна зарядового стану дефектів:



Нарешті, запишемо умову електричної нейтральності для заряджених дефектів в обсязі кристала:

$$\sum_{k=0}^3 [\text{V}_{\text{Y}}^{(k)'}] + \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Ba}}^{(k)'}] + \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{Cu}}^{(k)'}] + \sum_{k=0}^2 [\text{O}_i^{(k)'}] + \sum_{k=0}^1 [\text{Cu}_{\text{Y}}^{(k)'}] =$$

$$= \sum_{k=0}^2 [\text{V}_{\text{O}}^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^3 [\text{Y}_i^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^2 [\text{Ba}_i^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^2 [\text{Cu}_i^{(k)\bullet}] + \sum_{k=0}^1 [\text{Y}_{\text{Cu}}^{(k)\bullet}]. \quad (22)$$

Вирішуючи систему рівнянь (11)–(22), що є визначеною (число невідомих дорівнює числу рівнянь), можна виразити концентрації будь-яких дефектів як функції активностей незалежних компонентів і констант рівноваги $K_j(T, P)$. Рішення істотно спрощується, якщо в рівнянні (22) можна зневажити всіма доданками, крім концентрації двох домінуючих заряджених дефектів. Це наближення, відоме як апроксимація Броуера [15, 16].

В апроксимації Броуера рішення приймають вид простих ступінних рівнянь:

$$[j] = K'_j \cdot a_{\text{CuO}}^{n_j}, \quad (23)$$

$$[j] = K''_j \cdot a_{\text{O}_2}^{m_j}, \quad (24)$$

і зображуються в логарифмічних координатах прямими з нахилами n_j і m_j . Характеристичні числа $n_j = (\partial \ln [j] / \partial \ln a_{\text{CuO}})_{T, P, a_{\text{O}_2}}$ і $m_j = (\partial \ln [j] / \partial \ln a_{\text{O}_2})_{T, P, a_{\text{CuO}}}$ розраховані для типів переважних дефектів, що представляють інтерес, приведені в таблиці 2.

Для кожної конкретної кристалічної речовини діаграма рівноваги дефектів обмежена граничними значеннями активностей компонентів для області існування фази. Ці межі різні в різних речовинах, і в загальному випадку корисно використовувати абстрактні діаграми рівноваги, у яких зміни a_{CuO} й a_{O_2} не обмежуються якими-небудь межами. Такі діаграми завжди включають, зокрема, точку стехіометричного складу.

Різні варіанти абстрактних діаграм рівноваги дефектів виникають для різних типів переважних власних дефектів у точці стехіометричного складу. Вид домінуючих дефектів у стехіометричній точці визначається співвідношенням величин констант $K_j(T, P)$ дефектних рівноваг.

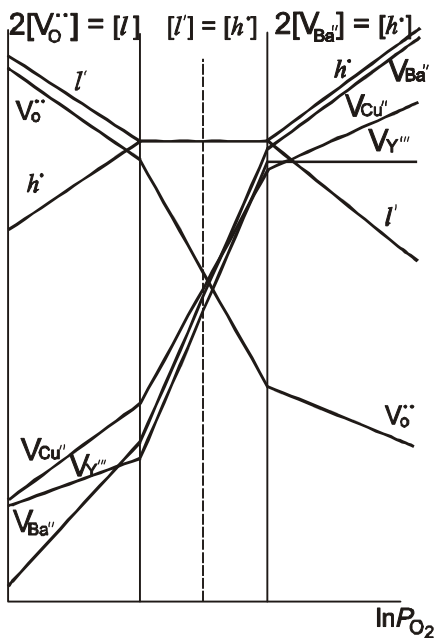


Рис. 1. Діаграма залежності концентрацій можливих точкових дефектів від парціального тиску кисню у купраті барія-ітрія $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5\pm\delta}$

Розглянемо діаграму залежності концентрацій можливих точкових дефектів від парціального тиску кисню у купраті барія-ітрія $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5\pm\delta}$ (рисунок 1).

Кожна конкретна кристалічна речовина, що відноситься до структурного типу перовскіту, існує, звичайно, у визначеному інтервалі активностей компонентів при даних T і P , і тому його область гомогенності займає деяку обмежену ділянку на абстрактній діаграмі рівноваги дефектів, знайти яку можливо з зіставлення експериментальних і теоретичних залежностей різних структурно-чутливих властивостей від відповідних термодинамічних перемінних.

Оскільки багато властивостей твердого тіла залежать від дефектів у кристалічній структурі і визначаються головним чином концентрацією останніх, тому, в даній роботі за допомогою квазіхімічного методу виявлено співвідношення між рівноважними концентраціями дефектів і термодинамічними параметрами існування фази.

Таблиця 2. Характеристичні числа n_j і m_j точкових дефектів у кристалах AB_2CuO_x

Тип точкового розупорядкування	Характер відхилення від стехіометрії	Характеристичне число	Види точкових дефектів															
			e'	h'	V_Y'''	V_{Ba}''	V_{Cu}''	V_{O}''	V_Y^x	V_{Ba}^x	V_{Cu}^x	V_{O}^x	Y_i'''	Ba_i''	Cu_i''	O_i''	Y_{Cu}'	Cu_Y'
$[e'] = [h']$	-	n m	0 0	0 0	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-1 -7/12	-1 -7/12	1 -1/2	0 1/2	-2 -1/12	2 1/12
$1,5[V_Y'']=[V_{O}^{\bullet}]$	$\gamma < 0$ $\delta = -1/3\gamma$	n m	-1/5 -13/60	1/5 13/60	2/5 -1/15	3/5 3/20	-7/5 1/15	2/5 -1/15	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-2/5 1/15	-3/5 -3/20	7/5 -1/15	-2/5 1/15	-13/5 -11/45	8/5 7/20
$[V_{Ba}'']=[V_{O}^{\bullet}]$	$\gamma < 0$ $\delta = 1/6\gamma$	n m	-1/4 -13/48	1/4 13/48	1/4 -11/48	1/2 1/24	-3/2 -1/24	1/2 1/24	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-1/4 11/48	-1/2 -1/24	3/2 1/24	-1/2 -1/24	-11/4 -43/48	3/2 -11/24
$[V_{Cu}'']=[V_{O}^{\bullet}]$	$\gamma > 0$ $\delta = 0$	n m	1/4 -1/4	-1/4 1/4	7/4 -1/6	3/2 1/12	-1/2 0	-1/2 0	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-7/4 1/6	-3/2 -1/12	1/2 0	1/2 0	-5/4 -5/6	5/2 -5/12
$3[V_Y'']=[h']$	$\gamma < 0$ $\delta = 7/6\gamma$	n m	-1/4 -7/48	1/4 7/48	1/4 7/48	1/2 7/24	-3/2 5/24	1/2 -5/24	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-1/4 -7/48	-1/2 -7/24	3/2 -5/24	-1/2 5/24	-11/4 -25/48	3/2 -5/24
$2[V_{Ba}'']=[h']$	$\gamma < 0$ $\delta = 7/6\gamma$	n m	-1/3 -7/36	1/3 7/36	0 0	1/3 7/36	-5/3 1/9	2/3 -1/9	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	0 0	-1/3 -7/36	5/3 -1/9	-2/3 1/9	-3 -2/3	4/3 11/36
$2[V_{Cu}'']=[h']$	$\gamma > 0$ $\delta = -\gamma$	n m	1/3 -1/6	-1/3 1/6	2 1/12	5/3 1/4	-1/3 1/6	-2/3 -1/6	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-2 -1/12	-5/3 -1/4	1/3 -1/6	2/3 1/6	-1 -7/12	8/3 -1/4
$2[V_{O}^{\bullet}] = [e']$	$\gamma = 0$ $\delta > 0$	n m	0 -1/6	0 1/6	1 1/12	1 1/4	-1 1/6	0 -1/6	1 7/12	1 7/12	-1 1/2	0 -1/2	-1 -1/12	-1 -1/4	1 -1/6	0 1/6	-2 -7/12	2 -1/4

Це складає теоретичну основу для вирішення комплексу проблем по створенню, конструюванню матеріалів з необхідним сполученням властивостей і технологій їхнього виробництва.

Побудована діаграма дозволяє аналізувати різні експериментальні дані, що пов'язані з точковим разупорядкуванням купратів. Проведений в даній роботі теоретичний аналіз можливих відхилень від стехіометрії і станів точкових дефектів у структурі купрата барій-ітрій, дозволяє поглибити розуміння проблем нестехіометрії і її впливу на властивості надпровідників.

Література

1. **Третьяков Ю.Д.** Химия нестехиометрических окислов. — М.: Изд.МГУ, 1974. — 364 с.
2. **Кофстад П.** Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. — М.: Мир, 1975. — 396 с.
3. **Вест А.** Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 558 с.
4. **Kroger F.A., Vink H.G.** Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. — In: Solid State Physics (Eds. Seitz F., Turnbull D.). N.Y.: Academic Press, 1956, — V. 3. — P. 307–435.
5. **Крегер Ф.** Химия несовершенных кристаллов. — М.: Мир, 1969. — 654 с.
6. **Приседский В.В., Климов В.В.** Квазихимическое описание точечного разупорядочения бинарных окислов типа АВО₃ // Ж. физич. химии, 1976. — Т. 50. — № 11. — С. 2906–2912.
7. **Приседский В.В.** Химия нестехиометрических сегнетоэлектриков АВО₃. Дис... докт.хим.наук. Донецк, 1984. — 479 с.

О Приседський В.В., Машкіна Н.В., 2008

УДК 541.1:616.613-003.7

Богдан Н. М. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ КОМПЛЕКСОНОВ Са²⁺ В ЛИТОЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ ФОСФАТНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КОНКРЕМЕНТОВ

Исследованы физико-химические аспекты применения краун-эфиров, фосфорорганических и поликарбонатных комплексонов в литолитических растворах для неоперативного удаления Са-содержащих почечных конкрементов. Показано, что нет прямой зависимости между константой связывания кальций – комплексон и скоростью растворения конкрементов.

Для эффективного неоперативного удаления (растворения) кальцийсодержащих камней различного химического состава непосредственно в почках пациента в оптимальном режиме литолитические композиции должны содержать целый набор ряд активных компонентов, и в первую очередь — комплексоны ионов кальция. При этом основанием в пользу выбора того или иного комплексона, по-видимому, могут служить величины констант их связывания с ионами основных камнеобразующих компонентов камней (например, кальция, магния). Однако использование литолитических композиций в клинической практике накладывает ряд ограничений на выбор компонентов литолитических растворов, и комплексонов в том числе. При этом