



ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

Ю.А. ОСИПЬЯН



Этот сборник посвящен 80-летию со дня рождения выдающегося ученого и крупного государственного деятеля нашей страны академика Российской академии наук Юрия Андреевича Осипьяна (1931–2008 гг.). Основное направление исследований Юрия Андреевича – физика твердого тела. Результаты работ, выполненных Ю.А. Осипьяном с сотрудниками в 1960-е г., привели к созданию нового научного направления – дислокационная физика, которое успешно развивается и в настоящее время. Вошедшие в сборник статьи распределены довольно условно по четырем разделам: первые работы; изучение свойств дислокаций в полупроводниках; высокотемпературные сверхпроводники; физика фуллеренов и наноструктурированных углеродных материалов. Каждый из разделов отражает эволюцию основных направлений исследований Юрия Андреевича и созданной им «школы Осипьяна».



**Академик  
Ю.А. ОСИПЬЯН**  
**ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Академик  
Ю.А. ОСИПЬЯН  
ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ



Москва  
Издательство «Борей»  
2012

УДК 539.2  
ББК В37  
О74

*Издание осуществлено при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
по проекту № 11-02-07053*



*Издание РФФИ не подлежит продаже*

Составитель

доктор физико-математических наук А.А. Левченко

Редакционная коллегия:

доктор физико-математических наук, профессор Л.П. Межов-Деглин,

доктор физико-математических наук С.А. Шевченко,

О.И. Левченко, И.Н. Чугуева

**Академик Осипьян, Ю.А.**

О74 Избранные труды. – М.: Борей, 2012. – 480 с.: ил.  
ISBN 978-5-98393-020-9

Этот сборник посвящен 80-летию со дня рождения выдающегося ученого и крупного государственного деятеля нашей страны академика Российской академии наук Юрия Андреевича Осипьяна (1931–2008 гг.). Основное направление исследований Юрия Андреевича – физика твердого тела. Результаты работ, выполненных Ю.А. Осипьяном с сотрудниками в 1960-е г., привели к созданию нового научного направления – дислокационная физика, которое успешно развивается и в настоящее время. Вошедшие в сборник статьи распределены довольно условно по четырем разделам: первые работы; изучение свойств дислокаций в полупроводниках; высокотемпературные сверхпроводники; физика фуллеренов и наноструктурированных углеродных материалов. Каждый из разделов отражает эволюцию основных направлений исследований Юрия Андреевича и созданной им «школы Осипьяна».

ISBN 978-5-98393-020-9

© Коллектив авторов, 2012  
© Левченко А.А. (составление), 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

Академик Юрий Андреевич Осипьян .....	7
Часть I. Первые работы .....	15
<i>Б.Я. Любов и Ю.А. Осипьян. О кинетике изотермического мартенситного превращения вблизи абсолютного нуля</i> .....	16
Академик <i>Г.В. Курдюмов, В.К. Крицкая, П.А. Латайко, Ю.А. Осипьян. Об изменениях сил межатомной связи в однофазном твердом растворе никель-алюминий</i> .....	21
<i>В.К. Крицкая, академик Г.В. Курдюмов, Ю.А. Осипьян. О природе изменений модуля Юнга при термической обработке однофазных сплавов на основе никеля</i> .....	26
<i>Ю.А. Осипьян, М.П. Усиков. О закалочных дефектах в твердом растворе никель-алюминий</i> .....	31
<i>И.Л. Аптекарь, Ю.А. Осипьян. К вопросу о структуре и свойствах твердых растворов в связи с проблемой к-состояния</i> .....	36
Часть II. Свойства дислокаций в полупроводниках .....	45
<i>Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко. Экспериментальное наблюдение влияния света на пластическую деформацию сульфида кадмия</i> .....	47
<i>Yu. A. Osipyan, I.S. Smirnova. Perfect Dislocations in the Wurtzite Lattice</i> .....	51
<i>В. А. Гражулис, Ю. А. Осипьян. Электронный парамагнитный резонанс на дислокациях в кремнии</i> .....	62
<i>Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, И.Б. Савченко. Инфракрасное гашение фотопластического эффекта в сульфиде кадмия</i> .....	76
<i>Ю.А. Осипьян, В.Б. Тимофеев, Э.А. Штейнман. Рассеяние экситонов на дислокациях в кристаллах CdSe</i> .....	79
<i>Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко. Об ориентационной зависимости и кинетике фотопластического эффекта</i> .....	88
<i>В.С. Бобров, Ю.А. Осипьян. О термическом разупрочнении металлов</i> .....	94
<i>Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, Г.К. Струкова. Исследование фотопластического эффекта на <math>\alpha</math>- и <math>\beta</math>-дислокациях в CdS</i> .....	98
<i>С.А. Ерофеева, Ю.А. Осипьян. Подвижность дислокаций в кристаллах с решеткой сфалерита</i> .....	103
<i>Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко. О дислокационной проводимости германия</i> ..	109



С.И. Бредихин, Ю.А. Осипьян, С.З. Шмурак. Влияние света на стимулированное деформацией свечение кристаллов ZnS.....	112
Б.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. Влияние спинового состояния дислокаций на проводимость кристаллов кремния .....	119
Г.А. Ермаков, Е.В. Коровкин, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов. Влияние импульсного освещения на пластическую деформацию полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ .....	123
Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко. Влияние освещения на деформационные токи в ZnS.....	127
Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов. Одновременные исследования фотопроводимости и фотопластического эффекта на монокристаллах CdS и ZnSe .....	131
А.В. Баженов, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман. Особенности излучательной рекомбинации в селениде кадмия с дислокациями .....	138
В.А. Гражулис, В.В. Кведер, В.Ю. Мухина, Ю.А. Осипьян. Исследование высокочастотной проводимости дислокаций в кремнии.....	143
Ю.А. Осипьян, В.И. Тальянский, А.А. Харламов, С.А. Шевченко. СВЧ проводимость германия $n$ -типа с дислокациями.....	147
Yu. A. Osipyun, V. F. Petrenko, G. K. Strukova, I. I. Khodos. Electron-Microscopic Study of Dislocation Structure in Deformed Single Crystals of CdS.....	155
В.Я. Емелин, Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян. Дифракция и аномальное прохождение света в пластически деформированном сульфиде кадмия .....	162
М.Н. Золотухин, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. К вопросу об отжиге дислокационного сигнала ЭПР в кремнии.....	166
Ю.А. Осипьян, А.М. Ртищев, Э.А. Штейнман, Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин. Взаимодействие дислокаций с водородом и кислородом в кремнии .....	176
Ю.А. Осипьян, В.М. Прокопенко, В.И. Тальянский. Исследование СВЧ дислокационной проводимости в Ge, легированном посредством облучения тепловыми нейтронами.....	183
М.Н. Золотухин, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. Влияние водорода на дислокационные донорные и акцепторные состояния.....	187
М. А. Голосовский, Ю. А. Осипьян, Я. М. Сойфер. Фотопластический эффект в AgCl.....	197
В. Д. Негрий, Ю. А. Осипьян. Особенности люминесценции сульфида кадмия, деформированного при низких температурах.....	200
Р.А. Варданян, В.Я. Кравченко, Ю.А. Осипьян. К вопросу о механизме фотопластического эффекта.....	205
В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, А.И. Шалынин. Спин-зависимое изменение высокочастотной фотопроводимости кристаллов кремния с дислокациями .....	208
М.В. Бадyleвич, Ю.Л. Иунин, В.В. Кведер, В.И. Орлов, Ю.А. Осипьян. Влияние магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в кремнии.....	218
А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман. Влияние закалки на дислокационные спектры фотолюминесценции в кремнии .....	226
М.Г. Мильвидский, Ю.А. Осипьян, И.А. Смирнова, Э.В. Суворов, Е.В. Шулаков. Наблюдение макродефектов в кремнии методами рентгеновской топографии .....	232

Часть III. Высокотемпературные сверхпроводники .....	242
Ю.А. Осипьян, Н.С. Афоникова, Г.А. Емельченко, Т.К. Парсамян, И.М. Шмытько, В.Ш. Шехтман. Полидоменная структура монокристаллов $YBa_2Cu_3O_7$ .....	243
Г.А. Емельченко, М.В. Карцовник, П.А. Кононович, В.А. Ларкин, Ю.А. Осипьян, В.В. Рязанов, И.Ф. Щеголев. Объемный характер сверхпроводимости монокристаллов $YBa_2Cu_3O_x$ .....	249
Л.Я. Винников, Л.А. Гуревич, Г.А. Емельченко, Ю.А. Осипьян. Прямое наблюдение вихрей абрикосова в монокристалле высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_x$ .....	253
Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, В.С. Бобров, В.С. Цой. Термоэлектрический домен в Y–Ba–Cu–O-керамике и ее аналогах.....	257
Ю.А. Осипьян, Н.С. Афоникова, Т.К. Парсамян, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько. Структура границ между двойниками и двойниковыми комплексами в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\Delta}$ .....	262
L.Ya. Vinnikov, G.A. Emelchenko, P.A. Kononovich, Yu.A. Ossipyan, I.F. Schegolev, L.I. Buravov, V.N. Laukhin. Anisotropy of the resistivity and trapped magnetic flux in single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	266
Л.Я. Винников, И.В. Григорьева, Л.А. Гуревич, Ю.А. Осипьян. Наблюдение анизотропии вихревой решетки в базисной плоскости монокристалла $YBa_2Cu_3O_x$ .....	270
Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, G.V. Novikov, N.S. Sidorov, V.I. Kulakov, L.V. Syravina, R.K. Nikolaev, A.M. Gromov. Oxygen-iodine isomorphism in the Y–Ba–Cu–O ceramics.....	274
В.С. Бобров, В.К. Власко-Власов, Г.А. Емельченко, М.В. Инденбом, М.А. Лебедкин, Ю.А. Осипьян, В.А. Татарченко, Б.Я. Фарбер. Микропластичность монокристаллов Y–Ba–Cu–O .....	280
Yu.A. Ossipyan, Yu.S. Greznev, V.L. Matukhin, I.A. Safin, N.S. Sidorov, G.B. Teitelbaum, O.V. Zharikov. Specific features of NQR and EPR spectra of Y Ba-Cu-O ceramics doped by iodine and bromine.....	288
Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, A.M. Gromov, V.K. Kulakov, R.K. Nikolaev, N.S. Sidorov, Yu.S. Grushko, Yu. V. Ganzha, M.F. Kovalev, L.I. Molkanov, E.F. Makarov and A.T. Maylybaev. Mössbauer study of $^{129}I$ in a high- <i>T<sub>c</sub></i> superconductor $YBa_2Cu_3O_6I_x$ .....	293
Н.Н. Колесников, М.П. Кулаков, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко. Эффект Холла в монокристаллах $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ .....	299
I.K. Bdikin, I.M. Shmyt'ko, V.Sh. Shekhtman, N.V. Abrosimov, G.A. Emelchenko, Yu.A. Ossipyan. The use of the X-ray anomalous transmission effect in the structure investigation of high-temperature superconductors .....	304
S.I. Bozhko, V.A. Goncharov, E.Yu. Ignat'eva, A.M. Ionov, I. Kulakov, Yu.A. Ossipyan, E.V. Suvorov. Diffraction Study of Structural Ordering in Iodine-Intercalated Superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2I_xO_y$ Single Crystals.....	312
Часть IV. Фуллерены и наноструктурированные углеродные материалы.....	321
А.Л. Максимов, К.П. Мелетов, Ю.А. Осипьян, И.Л. Тартаковский, Ю.В. Артемов, М.А. Нудельман. Ориентационные фазовые переходы в кристалле C70 при высоком давлении .....	322
В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян. Экспериментальное изучение дислокаций в монокристаллах фуллерена $C_{60}$ и механизмов их пластического деформирования .....	327

<i>V.V. Kveder, E.A. Steinman, B.Zh. Narymbetov, S.S. Khasanov, L.P. Rozenberg, R.P. Shibaeva, A.V. Bazhenov, A.V. Gorbunov, M.Yu. Maksimuk, D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, Yu.A. Ossipyan.</i> Crystal structure and photoluminescence of single crystals of fullerene-9,9'- <i>trans</i> -bis (telluraxanthenyl) molecular complex: $C_{26}H_{18}Te_2 \cdot C_{60} \cdot CS_2$ .....	332
<i>В.В. Кведер, В.Д. Негрий, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев.</i> Долгоживущие возбужденные состояния и спектры возбуждения фотolumинесценции в монокристаллах фуллера $C_{60}$ .....	344
<i>А.Н. Изотов, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, З.А. Штейнман, Р.Е. Николаев, Н.С. Сидоров.</i> Особенности оптического поглощения кристаллов фуллера $C_{60}$ в области ориентационного фазового перехода .....	358
<i>А.В. Баженов, В.В. Кведер, А.А. Максимова, И.И. Тартаковский, Р.А. Оганян, Ю.А. Осипьян, А.И. Шалынин.</i> Комбинационное рассеяние света и инфракрасное поглощение в углеродных нанотрубках .....	373
<i>Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушкин, С.З. Шмурак.</i> Инверсия знака магнитоэлектрического эффекта в монокристаллах $C_{60}$ при фазовом переходе <i>sc-fcc</i> .....	382
<i>Р.А. Диланян, С.С. Хасанов, С.И. Бредихин, А.Ф. Гуров, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, А.И. Шалынин.</i> Фазовые превращения и структура кристалла $C_{60}$ , допированного литием методом электродиффузии .....	388
<i>V.E. Antonov, I.O. Bashkin, S.S. Khasanov, A.P. Moravsky, Yu.G. Morozov, Yu.M. Shulga, Yu.A. Ossipyan, E.G. Ponyatovsky.</i> Magnetic ordering in hydrofullerite $C_{60}H_{24}$ .....	400
<i>И.О. Башкин, В.Е. Антонов, А.В. Баженов, И.К. Бдикин, Д.Н. Борисенко, Е.П. Криничная, А.П. Моравский, А.И. Харкунов, Ю.М. Шульга, Ю.А. Осипьян, Е.Г. Понятовский.</i> Термостабильные соединения водорода на базе углеродных нанотрубок и нановолокон, полученные под высоким давлением .....	407
<i>Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров.</i> О подвижности дислокаций в кристаллах фуллерита $C_{60}$ .....	416
<i>A.M. Molodets, V.V. Avdonin, A.N. Zhukov, V.V. Kim, A.Yu. Ossipyan, N.S. Sidorov, J.M. Shulga, V.E. Fortov.</i> Electroconductivity and pressure-temperature states of step shocked $C_{60}$ fullerite .....	425
<i>E.A. Steinman, S.V. Avdeev, V.B. Efimov, A.I. Ivanov, A.N. Izotov, A.V. Kalmykov, V.V. Kveder, E.V. Markov, V.P. Nikitskii, R.K. Nikolaev, Yu.A. Ossipyan, G.I. Padalko, N.S. Sidorov, A.V. Bazhenov, R.A. Dilanyan, S.S. Khasanov.</i> Optical Characteristics of $C_{60}$ Single Crystals Grown in Microgravity Conditions .....	438
<i>Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, A.V. Palnichenko, O.M. Vyaselev, M.V. Kartsovnik, M. Opel, V.V. Avdonin, D.V. Shakhrai, N.V. Biktimirova, A.A. Golyshhev.</i> Superconductivity of $C_{60}$ fullerite intercalated with Ca by means of shock-wave pressure technique .....	446
Список научных публикаций Юрия Андреевича Осипьяна .....	453
Список сокращений .....	475
Рекомендуемые книги о жизни и работах Ю.А. Осипьяна .....	476
Важнейшие даты и события в биографии Ю.А. Осипьяна .....	477
Награды .....	479

---

## АКАДЕМИК ЮРИЙ АНДРЕЕВИЧ ОСИПЬЯН

Юрий Андреевич Осипьян родился в 1931 г. в Москве. В 1955 году он окончил Московский институт стали и сплавов по специальности «инженер-металлург», а через 2 года – вечерний механико-математический факультет Московского государственного университета. Научную деятельность начал в 1955 году в Институте металловедения и физики металлов Центрального научно-исследовательского института черной металлургии. Своими учителями Юрий Андреевич считал Бориса Николаевича Финкельштейна, одного из основоположников теоретической квантовой химии, и Георгия Вячеславовича Курдюмова, под руководством которого он работал в студенческие годы, а затем и в Институте физики металлов. Первая научная работы Ю.А. Осипьяна, посвященная теоретическим исследованиям влияния квантовых эффектов на кинетику бездиффузионных мартенситных фазовых переходов в металлах, была выполнена еще в студенческие годы. Впоследствии статья была опубликована в журнале «Доклады академии наук СССР». Следующие исследования были посвящены изучению механических свойств нитевидных кристаллов, прочность которых оказалась близкой к теоретическому пределу. Для объяснения наблюдаемых явлений потребовалось привлечь основные положения теории дислокаций в твердых телах. Дислокационная физика стала основным направлением исследований Юрия Андреевича в 60-е– 80-е годы. В 1962 г. под руководством академика Г.В. Курдюмова Ю. А. Осипьян защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. В 1968 году он с блеском защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук на заседании Ученого совета Института физических проблем, которое проходило под председательством академика П.Л. Капицы.

Выдающийся талант Юрия Андреевича – блестящего ученого и организатора науки проявился при организации, становлении и развитии Института физики твердого тела. Решение о создании в Черноголовке нового физического института широкого профиля было принято в феврале 1963 г., директором – организатором был назначен академик Г.В. Курдюмов, а заместителем директора Ю.А. Осипьян. Проектирование и строительство нового академического института в подмосковной Черноголовке, подбор, привлечение и

воспитание научных кадров, обеспечение их всем необходимым для эффективной научной работы, поддержание высокого научного уровня ведущихся в институте исследований – все это стало делом всей его жизни. Позднее к работе по организации в ИФТТ исследований в области физического металловедения Ю.А. Осипьян привлек своего однокурсника Ч.В. Копецкого. Активную поддержку и помощь в подборе кадров и решении организационных проблем оказали Ю.А. Осипьяну академики П.Л. Капица, Н.Н. Семенов, А.И. Шальников, Ю.В. Шарвин. В 1973 г. Ю.А. Осипьяна назначают директором института.

Доброжелательная и демократическая атмосфера, созданная в Институте при активном участии Юрия Андреевича, сохраняется и в настоящее время. ИФТТ РАН сегодня представляет собой одно из крупнейших академических учреждений физического профиля в России, является признанным научным центром, где проводится широкий круг исследований в области физики конденсированного состояния и физического материаловедения, ведется подготовка молодых научных кадров на базе кафедр МФТИ, МГУ, МИСИС и других институтов. Это лучший памятник ученому, барельеф которого украшает вход в Институт. В начале 2011 года в целях поощрения активной научной работы аспирантов и молодых научных работников и в связи с 80-летием со дня рождения выдающегося физика академика Осипьяна Ю.А. – организатора ИФТТ РАН и бессменного директора института с 1973 по 2002 год. Ученый совет ИФТТ РАН установил в институте две ежегодные научные стипендии им. Ю.А. Осипьяна. Стипендии сроком на один год присуждаются Ученым Советом на конкурсной основе.

С начала 60-х годов, в период становления и развития ИФТТ Ю.А. Осипьян с увлечением занимается постановкой пионерских экспериментальных исследований по изучению взаимодействия электронов с протяженными дефектами – дислокациями в кристаллах полупроводников. Изучение механических свойств полупроводников в условиях пластической деформации привело к обнаружению нового, ранее неизвестного явления – фотопластического эффекта. Далее Ю.А. Осипьян и его молодые ученики и коллеги впервые наблюдали электропластический эффект и наличие заряда на дислокациях в полупроводниках типа  $A_2B_6$ , обнаружили существование кластеров «оборванных» валентных связей в ядрах дислокаций в кремнии, исследовали электронный спиновый резонанс и спинзависимую рекомбинацию на дислокациях. Эксперименты по изучению высокочастотной проводимости полупроводников привели к обнаружению связанных с дислокациями квазиодномерных электронных зон и комбинированного резонанса электронов на дислокациях в кремнии. Было установлено влияние магнитного поля на пластическую деформацию кристаллов. В результате было показано, что состояние электронной системы сильно влияет на пластическую деформацию, т.е. на движение дислокаций в исследуемом кристалле, и, в свою очередь, введение дислокаций приводит к изменению свойств электронной системы в пластически деформированных образцах. Из первых экспериментов по электронному парамагнитному резонансу на оборванных связях в настоящее



время развился мощный метод диагностики полупроводников – ЭПР спектроскопия дефектов в полупроводниках.

Все эти работы послужили становлению новой, успешно развивающейся области науки – физики дислокаций в полупроводниковых кристаллах. Заслуги Ю.А. Осипьяна и созданной им научной школы в развитии этого направления физики твердого тела получили международное признание, а российская наука в области дислокационной физики твердого тела заняла ведущее положение в мировой науке. За успешные научные исследования в 1984 году Ю.А. Осипьян был награжден Золотой медалью им. П.Н. Лебедева; в 2005 г. за фундаментальный вклад в физику дислокаций в твердых телах и открытие фотопластического эффекта он был удостоен высшей награды Российской академии наук – Большой золотой медали им. М.В. Ломоносова. В настоящее время, когда основой электроники являются полупроводниковые структуры особо малых размеров, свойства которых определяются, в основном, примесями и протяженными дефектами, вклад Ю.А. Осипьяна в дислокационную науку представляется огромным.

Научный вклад Ю.А. Осипьяна в физику твердого тела не ограничивается лишь дислокационной физикой. Когда в середине 80-х годов в литературе появились первые сообщения об обнаружении высокотемпературной сверхпроводимости, Ю.А. Осипьян сразу оценил всю важность этого открытия и необходимость для любой развитой страны срочно заняться этой проблемой на самом высоком уровне. По инициативе Ю.А. Осипьяна была сформирована Государственная программа по проблеме высокотемпературной сверхпроводимости, руководителем которой он был в течение многих лет. Чтобы стимулировать интенсивное развитие исследований ВТСП материалов, поиски новых сверхпроводников с высокими критическими параметрами и возможности их применения в новой технике не только в академических и отраслевых институтах, но и в высших учебных заведениях и в заводских лабораториях в нашей стране впервые была разработана и внедрена современная конкурсная система отбора наиболее перспективных научных работ, которая теперь принята в РФФИ, в Миннауки РФ и в других организациях. В рамках этой программы в ИФТТ РАН был проведен целый ряд исследований структуры и физических свойств кристаллов высокотемпературных сверхпроводников, в частности, изучен механизм двойникования кристаллов, структура магнитного потока в сверхпроводнике, анизотропия проводимости, особенности транспорта тепла в сверхпроводниках. Некоторые из статей, посвященных изучению свойств ВТСП образцов, приведены во втором разделе Сборника.

В начале 90-х годов, когда появились первые сообщения о результатах изучения свойств образцов, образуемых молекулами фуллерена – новой аллотропической формы углерода, Ю.А. Осипьян начал активно заниматься исследованиями механических и физических свойств фуллеритов – кристаллов, образуемых молекулами фуллеренов. В течение ряда лет Ю.А. Осипьян возглавлял комплексную научно-техническую программу Роснауки «Актуальные направления в физике конденсированного состояния», объединяющую исследования в области сверхпроводимости,

фуллеренов и углеродных нанотрубок, магнитных материалов, развитие нейтронных методов исследования конденсированных сред. По инициативе Юрия Андреевича в ИФТТ была разработана методика приготовления массивных и достаточно совершенных кристаллов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Это позволило проводить в институте комплексные экспериментальные исследования строения и свойств кристаллов фуллеритов, изучать фазовые переходы в фуллеритах в широком диапазоне температур и давлений, спектры люминесценции, поглощения и возбуждения, транспортные свойства совершенных кристаллов фуллерита, свойства дефектов в кристаллах фуллеритов, поставить эксперименты по допированию фуллеритов атомами металлов методом электродиффузии. Выращенные в ИФТТ совершенные кристаллы C<sub>60</sub>, приготовленные из исходного порошка высокой чистоты, передавались для проведения различных исследований в другие институты, например, в Институт проблем химической физики и Объединенный институт высоких температур, где были выполнены измерения электропроводности фуллеритов при высоких импульсных нагрузках. Совместные с ИФТТ эксперименты по выращиванию кристаллов фуллерита были поставлены даже на борту космической станции Мир. Работы по изучению механических и физических свойств фуллеритов и нанокomпозиционных углеродных материалов на основе молекул фуллеренов и нанотрубок проводятся в ИФТТ и в настоящее время. Можно надеяться, что уникальные свойства этих новых материалов позволят в будущем с успехом применять их в самых различных областях науки и техники. Публикации Ю.А. Осипьяна с сотрудниками, посвященные физике наноструктурированных углеродных материалов, приведены в третьем разделе Сборника.

Ю.А. Осипьян был прекрасным педагогом и воспитателем научных кадров, он воспитал большую плеяду учеников, продолжающих успешно работать в нашей стране и за рубежом, создал свою научную школу. По его инициативе при ИФТТ РАН были созданы кафедра физики твердого тела Московского физико-технического института и филиал кафедры физической химии Московского института стали и сплавов. На протяжении многих лет он читал лекции студентам и аспирантам. Долгое время он заведовал кафедрой физики твердого тела МФТИ. В 80-е – 90-е годы Ю.А. Осипьян был профессором и заведовал кафедрой конденсированного состояния на физфаке МГУ. Позже по его инициативе в 2006 году был создан физико-химический факультет МГУ, деканом которого Ю.А. Осипьян был по 2008 год. Сейчас этот факультет успешно работает и развивается.

Круг людей, которым повезло общаться с Юрием Андреевичем, очень широк. Среди них «физики и лирики», политики и космонавты, врачи и художники, и таких людей тысячи. И все они отмечали его высочайшие человеческие качествами, удивительную жизнестойкость и сильный характер, доброжелательность и интеллигентность, умение сопереживать и тонкое чувство юмора. Он был человеком слова, когда требовалось оказать помощь конкретному человеку он умел находить оптимальные пути для быстрого и эффективного решения самых разнообразных проблем – от научных до житейских.

## Юрий Андреевич Осипьян глазами друзей и коллег

Ниже приведены отрывки из воспоминаний некоторых из его коллег и друзей, воспроизведенные по материалам, которые были подготовлены и опубликованы редакционной коллегией журнала «ПерсТ» в специальном выпуске, посвященном 70-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна\*.

### О Юрии Андреевиче как личности

«В студенческие годы Юра был известен, как хороший игрок сборной волейбольной команды института. Кстати, еще в школьные годы он был боксером, и достаточно удачливым... Позднее он освоил и горные лыжи, а на Тихом океане он пытался кататься на досках на прибойной волне. ...Блестящая научная карьера Юрия Андреевича складывалась легко, как бы сама по себе. Он всегда внутренне чувствовал свой потенциал и никогда не суетился. Слава сама гонялась за ним» – *В. Ш. Шехтман* [1, с. 7–8].

«Осипьян – это явление, явление уникальное. Будучи физиком-профессионалом высокого класса, он обладает удивительным даром создания дружественной атмосферы человеческого общения, что позволяет ему быть блестящим организатором и общественным деятелем. Его неподражаемый талант общения мы могли наблюдать во всем диапазоне: от Генерального секретаря и Президента страны до аспиранта или дипломника... Я хочу подчеркнуть, что на всех без исключения постах, на которые время забрасывало Ю. А., он всегда был исключительно эффективен – человек с холодной головой и строгим логическим мышлением... Факт его неоднократных фантастических возрождений после тяжелых болезней является для меня загадкой. Я думаю, что жизнестойкость заложена в нем от рождения и дополнена его сильным характером» – *Ю. М. Каган* [1, с. 3,48,61].

«Темперамент, оптимизм и самое главное светлость ума, острота ума, неисчерпаемый юмор – все это счастливо сочетается в одном человеке – Юрии Андреевиче Осипьяне... Одна из причин его жизненных успехов - умение брать на себя ответственность и умение из многих возможных вариантов решений выбирать оптимальный в данной ситуации» – *Ю. С. Карабасов* [1, с. 4, 29].

«Удивительное качество Ю.А. – умение увлечь людей из самых разных организаций совместно заниматься решением научных проблем, дополняя друг друга. Все держится на постоянно подогреваемом Ю.А. интересе к разрабатываемой проблеме при отсутствии каких-либо формальных рамок. Такое неограниченное сотрудничество характерно для стиля Ю.А.

...Он не дает советов, но начинает с вами обсуждать вопрос, философствовать, заряжать своей эрудицией. Он уникален в общении, с Юрием Андреевичем можно провести много часов и никогда не возникает желания от него отдохнуть, всегда к нему тянешься, и всегда от него обогащаешься» – *А. Ю. Румянцев* [1, с. 32, 63].

\* ПерсТ. Специальный выпуск, посвященный 70-летию академика Ю. А. Осипьяна. – 2001. – спец. вып. 15.02. – 84 с.

«Меня всегда поражала редкостная общительность Юрия Андреевича. Кстати, как необходимый элемент широкого и легкого общения с людьми, его феноменальная память на имена и фамилии. Его общительность, одно из ярких качеств, сочетается у него с полной доступностью при всех должностях, званиях, степенях и прочее, и прочее» – А. И. Слуцкер [1, с. 59].

«У меня такое впечатление, что Ю. А. при необходимости умеет включать внутренний автомат, настраивающий его на активность. Он не может жить, не занимаясь активной деятельностью. Это совершенно потрясающее свойство, которому я искренне завидую» – А. Ф. Андреев [1, с. 59].

«Он настолько доброжелателен к людям, с которыми сталкивается, где бы он ни был, он всем делал добро. Наверное, просто не сосчитать, скольким людям он помог устроить их жизнь в трудные минуты. Думаю, что можно выстроить полк этих людей. Он никогда не был безразличен к человеческим горестям, проблемам, даже мелким» – М. В. Ковальчук [1, с. 60].

### ***О научной и научно-организационной работе академика Ю. А. Осипьяна***

«Возможно, началом его большой карьеры стала должность ученого секретаря в Научном совете по физике твердого тела, председателем которого был в то время Георгий Вячеславович Курдюмов» – В.Ш. Шехтман [1, с. 8].

«Юра оказался в Совете «человеком на своем месте», стал для Курдюмова правой рукой. Может быть, оттуда – знание людей и умение с ними работать. Может быть оттуда блестящий подбор кадров для будущего ИФТТ» – А.И. Слуцкер [1, с. 9].

«Запомнились события, связанные с открытием Юрием Андреевичем фото- и электропластических эффектов в полупроводниках. А.С. Боровик-Романов специально ездил в Черногоровку, и Ю.А. демонстрировал ему это явление в очень эффектном эксперименте. Эксперимент – очень наглядный и красочный. Ю.А. получил диплом на открытие фотопластического эффекта. Благодаря этому открытию его имя вошло в анналы нашей науки...

Не нужно забывать и еще об одном смелом эксперименте Юрия Андреевича – внедрении конкурсной системы научных проектов. Именно он совершил первый серьезный шаг в этом направлении в рамках государственной программы по ВТСП. По существу, была создана наша современная конкурсная система для научных работ, теперь принятая в РФФИ...

Это совершенно удивительная способность Юрия Андреевича любую проблему решать адекватным способом, умение находить оптимальные решения для самых разных проблем. Создать институт, завершить строительство, задумать и осуществить эксперимент, организовать управление большой программой, организовать международное сотрудничество, помочь конкретному ученому в его житейских проблемах - единого подхода для решения этих проблем нет, только очень немногие люди обладают умением решать такие разные проблемы» – А.Ф. Андреев [1, с. 35,43,58].

«Любимая научная проблема Юрия Андреевича – влияние дислокаций на электронные свойства полупроводников. Сам он начал заниматься этой про-

блемой, можно сказать, с чистого листа – сам эту проблему разглядел и очень быстро стал мировым лидером в этой области» – *Б. И. Смирнов* [1, с. 20].

«Я хочу сказать, что как раз работы по фотопластическому эффекту, на мой взгляд, являются свидетельством того, что Ю.А. не просто организатор науки, не просто директор института, а еще и, безусловно, талантливый ученый». – *В. Б. Тимофеев* [1, с. 40].

### **Об организации ИФТТ и его директоре**

«Несколько лет я был директором-организатором (на общественных началах) Института физики твердого тела в Ногинском научном центре. Теперь там директором мой ученик – член-корреспондент АН СССР Ю. А. Осипьян, который нес всю тяжесть организации института. В настоящее время это один из лучших институтов Академии наук СССР...»\* *Г.В. Курдюмов* [2, с. 118–121].

«Петр Леонидович Капица на вопрос, что должен делать директор института, в котором работает много научных звезд, отвечал, он не должен мешать работать. Я вижу, чувствую и знаю, что для Юрия Андреевича это стало правилом. В этом одна из причин его успешного многолетнего директорства в институте с огромным числом звезд первой величины. Юрий Андреевич, бесспорно, продолжатель традиций, идущих от Курдюмова, Резерфорда, Крылова, Капицы, блестящей когорты блестящих научных руководителей» – *А. Ф. Андреев* [1, с. 17–18].

«Юрий Андреевич – человек очень многогранный, яркий, много сделавший за свои 70 лет. Но, если бы меня спросили, какая наиболее яркая страница в его творческой биографии, я бы, ни минуты не сомневаясь, ответил: «Самая яркая страница – это наш институт, ИФТТ». Мне кажется, он вложил в институт всю свою жизнь, весь свой богатый, внутренний потенциал». – *В. Б. Тимофеев* [1, с. 26].

«Юрию Андреевичу внутренне присущ демократизм. Поэтому и в нашем Институте с самого его сотворения сложилась очень доброжелательная и демократическая атмосфера, в которой дышится и работает очень хорошо. ИФТТ был, пожалуй, единственным институтом, в котором еще в 1967 году был принят свой внутренний Устав, включающий в себя определенный комплекс морали. Дух демократии по-прежнему живет в ИФТТ» – *В. В. Кведер* [1, с. 25].

«Несмотря на все подводные камни и течения, ИФТТ блестяще состоялся и заслужил мировое признание. В нем работали и работают талантливые физики, выполняются замечательные работы. Следует, в конце концов, признать, что в успехах ИФТТ – значительная доля мыслей, сердца и труда его директора. Известно, что любое сравнение хромает, но мне представляется, что здесь уместно сравнение директора с играющим режиссером театра: и репертуар, и исполнение, и гардероб – за все нужно отвечать, а еще с успехом служить своему призванию артиста. Ох, непростое это дело. Но все знают, что помимо директорских обязанностей Ю.А. исполняет заметное количество

\* Г.В. Курдюмов. К истории создания Днепропетровского физико-технического института.// Физики о себе. – Л.: Наука, 1990.



других обязанностей, как общеакадемических, так и гражданских, и научно-организационных, умудряясь обеспечивать при этом соответствующий высокий уровень» – Н. А. Черноплеков [1, с. 6–7].

Как было отмечено выше, основное направление исследований Юрия Андреевича Осипьяна – физика твердого тела. В научных журналах и сборниках им опубликовано около 300 статей и докладов, посвященных теории фазовых превращений, физике прочности и пластичности, физике полупроводников и сверхпроводников, в том числе высокотемпературных сверхпроводников, физике фуллеренов и структурированных углеродных наноматериалов, явлениям на поверхности и т. п. (список публикаций приведен в конце Сборника). Статьи, включенные в данный Сборник, распределены довольно условно по четырем разделам: первые работы; дислокации в полупроводниках; высокотемпературные сверхпроводники; фуллерены и наноструктурированные углеродные материалы. Каждый раздел отражает эволюцию основных научных интересов Юрия Андреевича и созданной им «школы Осипьяна».

---

## ЧАСТЬ I ПЕРВЫЕ РАБОТЫ

Данную книгу редакционная коллегия решила начать с первых публикаций Ю.А. Осипьяна, которые показывают его становление как ученого.

В первой главе представлены некоторые статьи Ю.А. Осипьяна, опубликованные в период его пребывания в Институте металловедения и физики металлов ЦНИИЧЕРМЕТ совместно с сотрудниками этого института. Вначале Юрий Андреевич занимался теоретической физикой и выполнил дипломную работу в теоретическом отделе этого института под руководством Б.Я. Любова. Первая научная статья Юрия Андреевича, которую академик Г.В. Курдюмов представил в журнал Доклады академии наук СССР, была его дипломной работой. Он теоретически исследовал влияние квантовых эффектов на кинетику мартенситного фазового превращения при низких температурах. В дальнейшем в лаборатории физики прочности под руководством Г.В. Курдюмова он выполнил и опубликовал ряд работ по изучению физических свойств и структуры металлов и сплавов. Часть этих результатов вошла в его кандидатскую диссертацию. Пятая работа выполнена совместно с И.Л. Аптекарем, сотрудником Института прецизионных сплавов ЦНИИЧЕРМЕТ, который позже стал сотрудником ИФТТ. Изящное решение поставленных задач и стремление связать свойства исследуемых кристаллов с их структурой характеризуют Юрия Андреевича как талантливого научного работника с хорошей теоретической подготовкой, что сыграло очень важную роль в его дальнейшей научной судьбе.

*В.В. Кведер, С.А. Шевченко*

Б.Я. Любов и Ю.А. Осипьян

## О КИНЕТИКЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВБЛИЗИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 8 I 1955)\*

Вопрос о природе факторов, определяющих особенности мартенситного превращения, неоднократно обсуждался. Имеют место две точки зрения. Согласно одной, мартенситное превращение по своей природе есть механический сдвиг атомных плоскостей (см., например, [1]), по другой – это процесс обычного фазового превращения в однокомпонентной системе, усложненный влиянием значительных напряжений, возникающих вследствие самого превращения [2].

Одним из показателей правильности той или иной гипотезы, по-видимому, является температурная зависимость скорости превращения. Сторонники «механической» гипотезы утверждают, что мартенситное превращение происходит путем механических сдвигов и протекает атермически, а следовательно, может идти при очень низких температурах вплоть до температур, близких к абсолютному нулю, где с классической точки зрения тепловое движение атомов практически отсутствует.

Специально проведенные опыты [3] показали, что мартенситное превращение в некоторых сплавах идет довольно быстро при температурах до 4° К. Так как при обычных фазовых превращениях, согласно классическим представлениям, при снижении температуры скорость процесса ограничивается подвижностью атомов, описываемой выражением  $e^{-U/kT}$ , где  $U$  – энергия активации, из этих экспериментов был сделан вывод о неправильности трактовки мартенситного превращения как явления, по своей природе термического.

Однако ясно, что при температурах вблизи абсолютного нуля положения классической теории перестают отражать истинное течение процесса. Мартенситное превращение в металлах и сплавах происходит путем перемещения атомов на расстояния, составляющие доли межатомного. Таким образом, ширина энергетических барьеров, разделяющих исходное и конечное

---

\* ДАН СССР. – 1955. – Т. 101, № 5. – С. 853–856

состояния атомов, относительно мала, и поэтому можно ожидать, особенно при низких температурах, существенного влияния квантовых эффектов (туннель-эффект, нулевая энергия).

Если учесть возможности проникновения атомов сквозь барьер туннельным эффектом [4], то формула, описывающая вероятность перехода атома из исходного состояния в конечное, имеет вид

$$q = \frac{1}{\beta - \alpha} (\beta e^{-\alpha E} - \alpha e^{-\beta E}),$$

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \beta = \frac{2\pi^2 \alpha \sqrt{2m/E}}{h}. \quad (1)$$

Здесь  $E$  – высота энергетического барьера;  $a$  – его ширина;  $h$  – квантовая постоянная;  $m$  – масса атома;

$$E' = E + \frac{h\nu}{2};$$

$E'$  – высота энергетического барьера без учета энергии абсолютного нуля;  $h\nu/2$  – энергия абсолютного нуля;  $\nu$  – частота колебаний атомов.

Если на основании выражения [1] написать формулы для разности потоков: направленного внутрь центра новой фазы, содержащего  $n$  атомов,  $J_1$  и направленного наружу  $J_2$ , то получим выражение для скорости роста этого центра (аналогично рассмотрению [5]).

Теперь

$$\frac{dn}{dt} = J_1 - J_2 =$$

$$= -n^* \nu \frac{\alpha\beta}{2(\beta - \alpha)} \left\{ 2e^{-\alpha E} - e^{-\beta E} + \frac{1}{E(\beta - \alpha)} (e^{-\alpha E} - e^{-\beta E}) \right\} \frac{d\Delta F_n}{dn}, \quad (2)$$

где  $n^*$  – число атомов у поверхности центра;  $\Delta F_n$  – изменение свободной энергии системы при образовании в ней центра новой фазы, содержащего  $n$  атомов.

При  $h \rightarrow 0$ , т. е.  $\beta \rightarrow \infty$ , из выражения [2] мы получаем известную классическую формулу [5]:

$$\frac{dn}{dt} = -n^* \nu \alpha e^{-\alpha E} \frac{d\Delta F_n}{dn}. \quad (3)$$

Отношение классической скорости роста [3] к полной скорости, вычисленной с учетом квантовых эффектов [4]:

$$\eta(T) = \frac{V_{кл}}{V_{полн}}. \quad (4)$$

В табл. 1 сведены значения  $\eta$  для разных температур и значений ширины барьера  $a$  при  $E = 1000$  кал/моль.

Таблица 1

$a \cdot 10^8$ , см	100 °K	50 °K	25 °K	10 °K	5 °K
$\eta(T)$					
0,1	0,48	0,06	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$10^{-16}$	$10^{-38}$
0,2	0,72	0,51	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-12}$	$10^{-33}$
0,3	0,81	0,677	0,364	$10^{-7}$	$10^{-27}$
0,4	0,885	0,744	0,533	$10^{-3}$	$10^{-24}$
0,5	0,910	0,795	0,64	$5,83 \cdot 10^{-2}$	$10^{-20}$
0,6	0,922	0,816	0,69	0,213	$10^{-15}$
0,7	0,935	0,860	0,734	0,326	$10^{-11}$
0,8	0,943	0,880	0,767	0,417	$10^{-6}$
0,9	0,950	0,892	0,792	0,48	$5,8 \cdot 10^{-3}$
1,0	0,953	0,905	0,814	0,533	$6,22 \cdot 10^{-2}$

Из табл. 1 видно, что квантовые эффекты существенно растут при снижении температуры и при 5 °K практически подавляют классические. Характер температурного влияния на величину  $\eta(T)$  не меняется и при иных  $E$  и  $a$ , меняются лишь численные значения.

Обычно при экспериментальных исследованиях измеряют не скорость роста отдельного центра  $\nu$ , а суммарное количество мартенситной фазы, появившейся в процессе изотермической выдержки  $V$ . Для нахождения  $V$  нужно знать величину  $Z(H, t)$  – функцию распределения линзовидных центров мартенситной фазы по размерам, т. е. число центров, имеющих толщину  $H$  в момент времени  $t$ .

Для отыскания  $Z(H, t)$  методами, изложенными в [6], может быть получено уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{x^4} \frac{\partial Z}{\partial x} - B \left( 1 - \frac{1}{x} \right) Z \right\}, \quad (5)$$

Где  $x = H / H_{кр}$ ;  $H_{кр} = 16\sigma / 3\Delta F_0$ ;  $\tau = \lambda t / H_{кр}^5$ ;  $B = 20S_{кр} \sigma / kT$ ;  $S_{кр}$  – площадь поверхности критического зародыша;  $\Delta F_0$  – изменение свободной энергии при переходе единицы объема из старой фазы в новую;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;

$$\lambda = \frac{32}{675} \nu \Psi(E, T) \frac{\sigma^2 d^4}{\gamma^2} kT; \quad (5')$$

здесь  $\gamma$  – модуль сдвига,  $d$  – диаметр атома;

$$\Psi(E, T) = \frac{\alpha\beta}{\beta - \alpha} \left\{ 2e^{-\alpha E} - e^{-\beta E} + \frac{1}{E(\beta - \alpha)} (e^{-\alpha E} - e^{-\beta E}) \right\}, \quad (5'')$$

т. е. выражение, аналогичное [2].

Для самых начальных моментов времени, т. е. малых  $\tau$ , можно написать (5) в приближенном виде:

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} \approx \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{x^4} \frac{\partial Z}{\partial x} \right). \quad (6)$$



Можно показать, что при  $\tau \rightarrow 0$  решение уравнения (5) приближается к решению уравнения (6)].

Уравнение (6) решается при условиях (7)

$$Z(0, \tau) = N; Z(x, 0) = 0; Z(\infty, \tau) = 0; \quad (7)$$

$N$  – полное число атомов в системе.

Проведя необходимые вычисления, получим:

$$Z = \frac{N}{\Gamma(5/6)} \int_u^\infty e^{-\zeta} \zeta^{-1/6} d\zeta, \quad (8)$$

где  $u = x^6 / 36\tau$ ;  $\Gamma(x)$  – гамма-функция.

Скорость превращения для начальных моментов времени

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{\tau \rightarrow 0} = \int_0^\infty \left( \frac{\partial Z}{\partial \tau} \right)_{\tau \rightarrow 0} V_0(x) dx; \quad (9)$$

$V_0(x)$  – объем одного центра.

При  $t \rightarrow 0$ , т. е. для самого начала превращения, находим:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_{t \rightarrow 0} = N \frac{\Gamma(11/6)}{\Gamma(5/6)} \frac{9\pi}{675} 6^{8/6} d^4 v \Psi(E, T) kT. \quad (10)$$

Выражение (10) описывает скорость мартенситного превращения в начальный момент изотермической выдержки.

Для сравнения с экспериментом необходимо учесть, что при изотермическом мартенситном превращении процесс не идет до конца, а охватывает только какую-то часть объема образца. Следовательно,  $N$  следует отнести именно к этому объему, который в настоящее время можно определить только экспериментально, а не ко всему объему образца.

Температурная зависимость величины  $(\partial V / \partial t)_{t \rightarrow 0}$  определяется видом функции  $\Psi$  в выражении (10).

На рис. 1 представлен  $-lg[\Psi(E, T)kT]$  в зависимости от  $1/T$  при  $E = 1000$  кал/моль и различных  $a$ . При классическом рассмотрении значения  $-lg[\Psi(E, T)kT]$  прямо пропорциональны  $1/T$  (пунктирная линия).

Из приведенных данных видно, что при температурах, близких к абсолютному нулю, скорость мартенситного превращения перестает зависеть от температуры, причем тем более явно, чем меньше ширина барьера, который атомы проходят при превращении.

Таким образом, энергия колебаний атомов является при мартенситном превращении, как и при других фазовых превращениях (разумеется, наряду с термодинамическими условиями), основным фактором, определяющим скорость процесса. Возможность протекания мартенситного превращения с большими скоростями при низких температурах объясняется квантовыми эффектами.

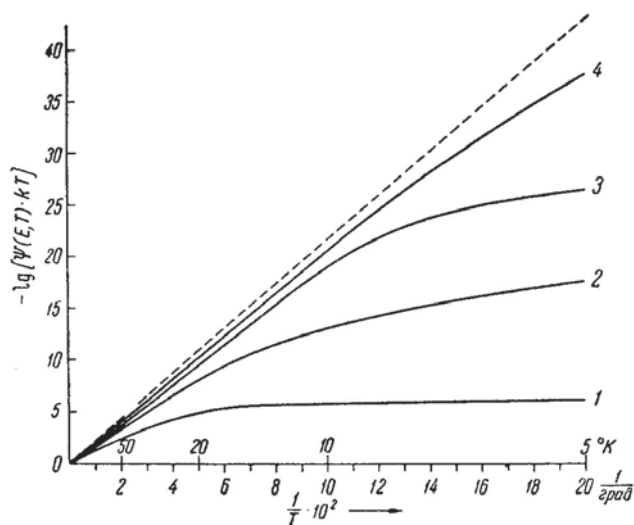


Рис 1. 1 –  $a = 0,1 \cdot 10^{-8}$  см; 2 –  $a = 0,3 \cdot 10^{-8}$  см; 3 –  $a = 0,5 \cdot 10^{-8}$  см; 4 –  $a = 0,8 \cdot 10^{-8}$  см

По-видимому, различной степенью влияния классических и квантовых эффектов можно объяснить многообразие кинетики мартенситных превращений в различных сплавах (различные величины  $E$  и  $a$ ).

### Литература

1. А.П. Гуляев, Термическая обработка стали, 1953.
2. Г.В. Курдюмов, ЖТФ, 17, 999 [1948].
3. S.A. Kulin, M. Cohen, J. of Metals, 188, No. 9 [1950].
4. R. Bell, Proc. Roy. Soc., 148, 241 [1935].
5. Б.Я. Любов, ДАН, 72, 273 [1950].
6. Б.Я. Любов, ДАН, 91, 245 [1953].
7. D. Turnbull, Metals Technology, June [1948]

Академик Г.В. Курдюмов, В.К. Крицкая,  
П.А. Латайко, Ю.А. Осипьян

## ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ СИЛ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В ОДНОФАЗНОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ\*

В последнее время было установлено для целого ряда однофазных твердых растворов, в состав которых входят переходные элементы, что в результате термической обработки и пластической деформации происходит изменение некоторых их физических свойств. Особенностью этих сплавов является, что в то время как они остаются во всей области температур обработки однофазными, у них изменяются такие физические свойства, как электросопротивление, модуль упругости, характеристическая температура, коэффициент линейного расширения, твердость и др. Предполагается, что эти изменения свойств связаны с перераспределением атомов в твердом растворе и обусловлены изменением состояния электронов [1–7].

Общим для ряда исследованных нами сплавов на основе железа было существенное повышение сил связи в решетке твердого раствора после нагрева в определенной области температур (500–600°) пластически деформированных или закаленных образцов [7]. Об изменениях сил связи мы судили, по изменению модулей упругости и по изменению интенсивностей рентгеновских интерференций при переходе от температуры жидкого азота к комнатной температуре. Последнее позволяло по формулам для теплового фактора интенсивности оценивать изменение среднеквадратичного отклонения тепловых колебаний атомов и дебаевскую характеристическую температуру.

Исследование теми же методами нихромов показало, что образование так называемого К-состояния, происходящее при нагреве пластически деформированных или закаленных сплавов, сопровождающееся повышением электрического сопротивления и изменениями механических свойств, также приводит к повышению сил связи. Усиление межатомной связи было обнаружено и в пересыщенном твердом растворе Ti и Al в нихроме при нагреве закаленных

\* ДАН СССР. – 1959. – Т. 124, № 1. – С. 76–78

сплавов в области температур, в которой выделение второй фазы еще не обнаруживается [5].

Изучение температурной и временной зависимости изменения свойств приводит к выводу, что во всех этих случаях повышение сил связи является результатом диффузионного процесса перераспределения растворенных атомов в решетке однофазного твердого раствора. Исходным состоянием в этом процессе является в большей или меньшей степени хаотичное, неупорядоченное распределение атомов, получаемое или в результате нагрева до высоких температур с последующей фиксацией распределения путем закалки или в результате холодной пластической деформации. При последующем нагреве до температур, при которых подвижность атомов становится заметной, распределение атомов начинает изменяться в сторону образования такого распределения, при котором химическое взаимодействие между атомами возрастает, энергия связи и силы связи в решетке повышаются. Характер этого распределения в исследуемых сплавах еще мало изучен.

При исследовании сплава Ni – Al также было обнаружено изменение сил межатомной связи в решетке однофазного твердого раствора в результате термической обработки. Однако сущность процесса, приводящего к повышению сил связи, здесь, по-видимому, совершенно иная.

Слитки сплава никель – алюминий (8,3 ат.% Al) отжигались при 1150° в течение 100 час. Ковка слитка до сечения 40×25 мм<sup>2</sup> начиналась при 1000° и заканчивалась при температуре ~400–500° (слиток к концуковки имел уже темный цвет). Затем ковальные бруски прокатывались в холодную (40% обжатия) и из них изготавливались образцы длиной 100 мм и диаметром 10 мм. На этих образцах, после их различной термической обработки, определялся модуль Юнга методом измерения резонансных частот при продольных колебаниях стержня [8]. Измерение модуля производилось при комнатной температуре.

Результаты определения модуля Юнга для сплава никеля с 8,3% Al представлены на рис. 1. Кривые рис. 1 показывают ход изменения модуля после двухчасовой выдержки при разных температурах (от 100 до 1000°) для различных исходных состояний сплава.

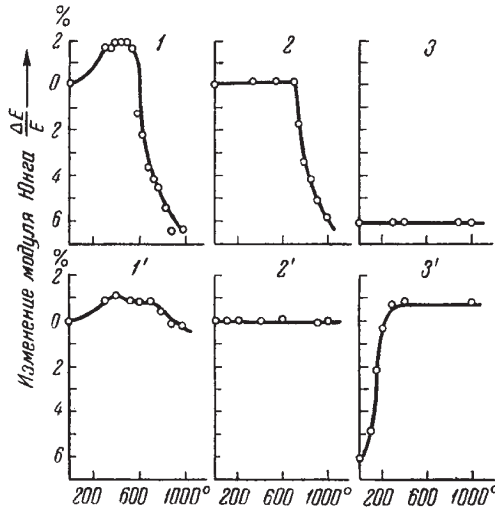
Из рис. 1 видно, что сплав в холоднодеформированном и закаленном состояниях обладает модулем на 6% более высоким по сравнению с модулем отожженного сплава. Для перевода сплава из состояния с высоким модулем (состояние В) в состояние с низким модулем (состояние А) необходим нагрев до температур выше 600–700° с последующим медленным охлаждением (кривые 1, 2, рис. 1). Повышение температуры нагрева в области 700–1000° приводит к постепенному понижению модуля.

Наоборот, для перевода сплава из состояния А в состояние В достаточен нагрев до температуры 300° с последующим охлаждением в воде (кривая 3', рис. 1). При этом уже нагрев при 100° вызывает заметное повышение модуля, возрастающее при повышении температуры от 100 до 300°.

Состояние А не изменяется, если охлаждение после нагрева до 300° или до более высоких температур производится медленно (кривая 3, рис. 1).

Кривые 3 и 3' рис. 1 сохраняют свой ход и в том случае, если сплав сначала нагревается до 1000°, затем охлаждается до температуры выдержки, а после

выдержки охлаждается в воде или с печью. При этом скорость охлаждения от  $1000^{\circ}$  до температуры выдержки не оказывает заметного влияния на ход кривой.



**Рис. 1.** Изменение модуля Юнга с температурой. Сплав Ni + 8,3 ат.% Al. 1, 2, 3 – медленное охлаждение (с печью); 1', 2', 3' – быстрое охлаждение (вода). 1, 1' – холодная прокатка (40 % обжатия); 2, 2' – охлаждение в воде с  $1000^{\circ}$ ; 3, 3' – охлаждение в печи с  $1000^{\circ}$

Эти данные позволяют заключить, что состояние с высоким модулем (B) в закаленном сплаве не является результатом переохлаждения до комнатной температуры состояния, стабильного при высоких температурах, а возникает в результате превращения, происходящего в сплаве только при быстром охлаждении в интервале температур от  $300^{\circ}$  до комнатной температуры.

При нагреве сплава в состоянии А до  $300^{\circ}$  в нем не происходит существенных изменений, ни в процессе нагрева, ни в процессе выдержки\*. Изменение происходит лишь во время быстрого охлаждения. В соответствии с этим выводом находится и тот факт, что изменение модуля не зависит от времени выдержки сплава при повышенной температуре (рис. 2). Величина же эффекта определяется лишь температурой, от которой производится закалка: она увеличивается с повышением температуры закалки от 100 до  $300^{\circ}$  и при дальнейшем повышении остается неизменной.

Если бы состояние с высоким модулем (B) было стабильным при высоких температурах, фиксировалось быстрым охлаждением и превращалось бы в состояние с низким модулем (A) в интервале от  $300^{\circ}$  до комнатной температуры, то нагрев сплава в состоянии B до температуры выше  $300^{\circ}$  с последующим медленным охлаждением должен был бы приводить к переходу B→A. Однако, как показывает кривая 2 рис. 1, это не имеет места. Необходим

\* Имеются в виду изменения, приводящие к обсуждаемому эффекту изменения модуля



нагрев сплава в состоянии В до температур выше  $700^\circ$ , чтобы можно было путем медленного охлаждения вызывать понижение модуля.

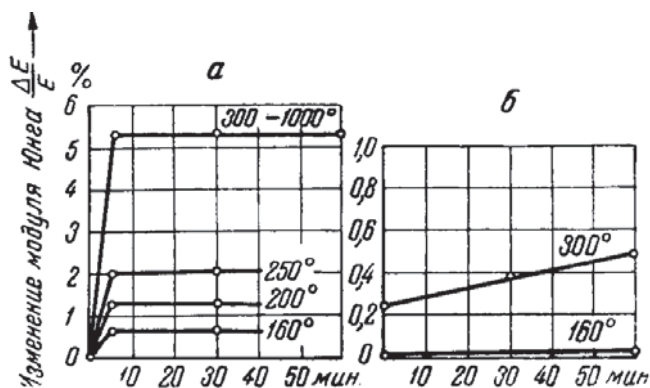


Рис. 2. Изменение модуля Юнга для сплава Ni + 8,3% ат. Al. а – отожженный при  $1000^\circ$ ; б – холодно деформированный.

Отсюда следует также, что состояние В, возникающее при быстром охлаждении сплава при температуре ниже  $300^\circ$ , является метастабильным состоянием, способным переходить в устойчивое состояние А при достаточно высокой температуре, т.е. при достаточной подвижности атомов.

В настоящее время еще не ясна природа состояния сплавов с высоким модулем и сущность процесса перехода  $A \rightarrow B$ . Во всяком случае это процесс совершенно другого характера по сравнению с тем, что наблюдалось в случаях повышения сил связи, упомянутых в начале этой статьи. Необходимость быстрого охлаждения в области температур, в которой подвижность атомов очень мала, указывает на то, что процесс перехода является бездиффузионным и не связан с перераспределением растворенных атомов.

Дебаевские рентгенограммы не показали разницы в кристаллической решетке сплава в обоих состояниях.

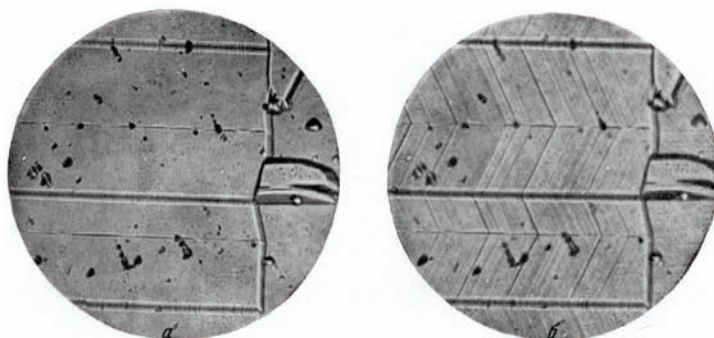


Рис. 3. Микроструктура образца сплава Ni + 8,3% ат. Al. а — медленно охлажденный от  $1000^\circ$ , б — охлажденный в воде от  $300^\circ$  (снято то же место шлифа, без травления)

Существенное различие было обнаружено в микроструктуре сплава. На рис. 3а показана микроструктура образца, медленно охлажденного от 1000°. Рис. 3б представляет микроструктуру того же образца, охлажденного в воде от 300°. На втором снимке появился рельеф, указывающий на возникновение сдвигов в процессе быстрого охлаждения.

Как следует из рис. 1 (кривые  $I$ ,  $I'$ ), состояние с высоким модулем может быть получено и в результате пластической деформации. В этом случае при нагреве в области температур 250–300° происходит дальнейшее повышение модуля на 1–2%. Процесс, приводящий к этому дополнительному повышению модуля, является диффузионным процессом, как следует из рис. 2б. Понижение модуля наступает после нагрева выше 600° с последующим медленным охлаждением.

Аналогичные результаты были получены при изучении изменений модуля Юнга в зависимости от обработки и для твердого раствора Ni–Cu (10,8 ат.% Cu).

### Литература

1. Н. Thomas, Zs. f. Phys., **129**, 219 (1951).
2. Б.Г. Лившиц, М.П.Равдель, ДАН, **93**, № 6, 1033 (1953).
3. А. Taylor, K. Hinton, Inst. Metals J., **81**, 169 (1952).
4. F. Nordheim, X. Grant, Inst. Metals J., № 5 (1954);
5. Г.В. Курдюмов, Н.Т. Травина, ЖТФ, **25**, 183 (1955); Проблемы металловедения и физики металлов, сборн. 4, 1955, стр. 465.
6. В.К. Крицкая, Г.В. Курдюмов, Л.В. Тихонов, ДАН, **102**, № 2, 271 (1955).
7. В.А. Ильина, В.К. Крицкая, Г.В. Курдюмов и др., Физ. мет. и металловед., **4**, в.3, 417 (1957).
8. М.М. Писаревский, Зав. лаб., № 11 (1936).

**В. К. КРИЦКАЯ, академик Г. В. КУРДЮМОВ, Ю. А. ОСИПЬЯН**

**О ПРИРОДЕ ИЗМЕНЕНИЙ МОДУЛЯ ЮНГА  
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОДНОФАЗНЫХ  
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ\***

В работе [1] мы сообщали о зависимости модуля упругости однофазного твердого раствора Ni–Al от термической обработки. Было показано, что по отношению к величине модуля упругости твердый раствор может находиться в двух состояниях: А (с низким значением модуля) и В (с высоким значением модуля). Для перевода сплава из состояния В в состояние А необходим нагрев до температур выше 600–700° с последующим медленным охлаждением. Повышение температуры отжига выше 700° приводило к постепенному падению модуля.

Наоборот, для перевода сплава из состояния А в состояние В достаточен нагрев до температуры 300° с последующим охлаждением в воде. При этом уже нагрев при 100° вызвал заметное повышение модуля, возрастающее при повышении температуры закалки от 100 до 300°. Если же охлаждение после нагрева на 300° или до более высоких температур производилось медленно, то состояние А не изменялось.

Экспериментальные данные по изучению изменений модуля сплава Ni–Al при различных термообработках [1] позволили заключить, что состояние В (с высоким модулем) в закаленном сплаве не являлось результатом переохлаждения до комнатной температуры состояния, стабильного при высоких температурах, а возникало в результате быстрого охлаждения в интервале температур от 300° до комнатной температуры.

Тот факт, что величина эффекта изменения модуля не зависела от времени выдержки сплава при повышенной температуре, а определялась лишь температурой, от которой производилась закалка, также свидетельствовал, что ни в процессе нагрева, ни в процессе выдержки сплава, находящегося в состоянии А, в нем не происходило изменений, приводящих к обсуждаемому эффекту. Таким образом, переход от состояния А в состояние В не мог быть связан с процессом перераспределения атомов, имеющим место в ранее описанных случаях [1, 2].

---

\* ДАН СССР. – 1959. – Т. 129, № 3. – С. 550–552

В настоящей работе исследовалась зависимость модуля упругости от термической обработки на образцах чистого никеля и некоторых твердых растворов на его основе. Использовался электролитический никель, два раза переплавленный в вакууме. Исследовались сплавы Ni + 10% Cu, Ni + 10% Co, Ni + 3,5% Mo. Все эти сплавы во всем интервале термообработок были однофазными.

Оказалось, что описываемый эффект изменения модуля упругости в зависимости от способа охлаждения от высоких температур имеет место как в чистом никеле, так и во всех исследованных твердых растворах. Зависимость модуля от температуры обработки для ряда исследованных сплавов показана на рис. 1.

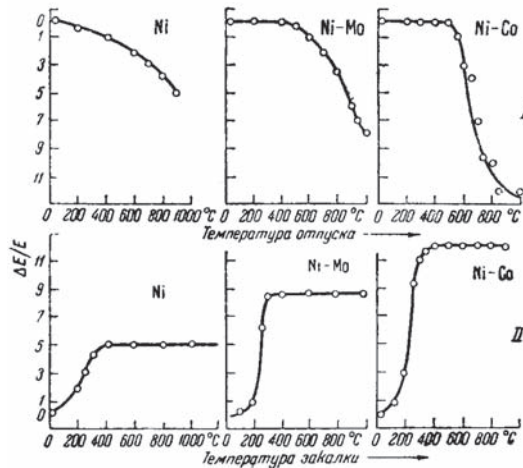


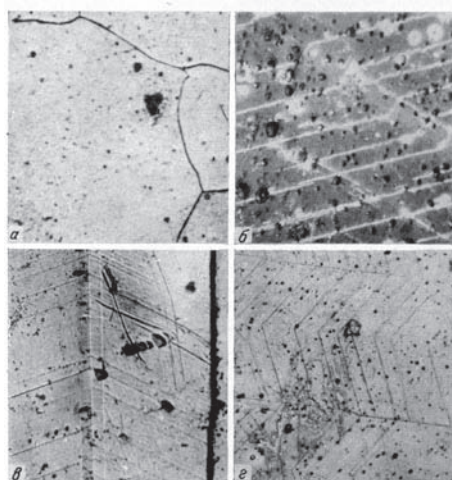
Рис. 1. Изменение модуля Юнга никеля и сплавов Ni-Mo и Ni-Co в зависимости от режима термической обработки. I – исходное состояние сплава – закалка от 1000°; II – исходное состояние сплава — отжиг при 1000°

Видно, что качественно зависимость для никеля и для всех твердых растворов одинакова и повторяет аналогичную зависимость для сплава Ni-Al. Разница в значениях величины модуля для состояний А и В колеблется от 5% для Ni до 12% для сплава Ni-Co.

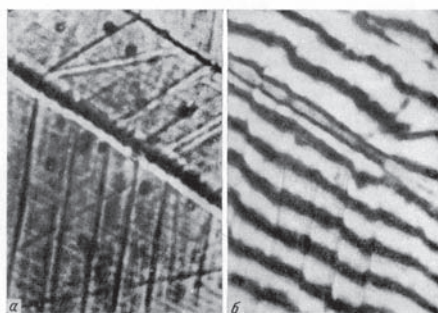
Характерная для состояния В микроструктура с наличием большого числа линий скольжения, наблюдавшаяся в сплаве Ni-Al [1], также была обнаружена в никеле и в твердых растворах Ni-Cu, Ni-Co, Ni-Mo после закалки от температур выше 400°. После электрополировки в серной кислоте образцы нагревались в вакууме до заданной температуры, а затем закаливались в воде. После закалки на полированной поверхности возникал рельеф, который был виден под микроскопом в виде параллельных линий скольжения (рис. 2). Вертикальное смещение по отдельным линиям скольжения можно было наблюдать в интерференционном микроскопе (рис. 3).

Величина вертикального смещения по линиям скольжения определялась в зеленом свете с длиной волны  $\lambda$  0,54  $\mu$ , ее значения колебались от 0,25 до 0,05  $\mu$  для различных линий скольжения.

Оказалось также, что исследованные сплавы в состояниях А и В имеют не только различные значения модуля упругости при комнатной температуре, но и различную его температурную зависимость. На рис. 4 показана температурная зависимость модуля упругости чистого никеля после закалки и отжига, а также аналогичная температурная зависимость модуля упругости двойных сплавов Ni-Co, Ni-Al, Ni-Mo.



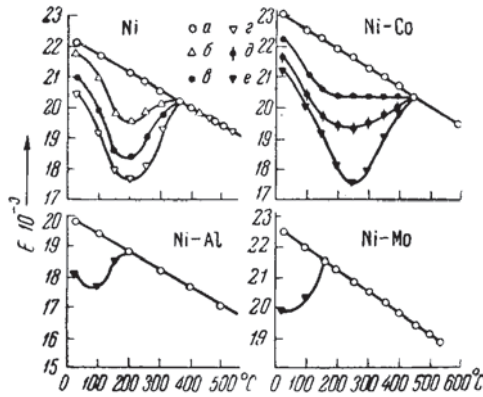
**Рис. 2.** Микроструктура никеля и его сплавов. *а* – никель, отжиг 1000°; *б* – никель, закалка 550°; *в* – Ni + 10% Cu, закалка 500°; *г* – Ni + 9,6% Mo, закалка 550°.



**Рис. 3.** *а* – микроструктура сплава Ni + 3,5% Mo после закалки от 550° (500×); *б* – в интерференционном микроскопе.

Видно, что для отожженных образцов (состояние А) температурная зависимость модуля упругости в интервале от комнатной температуры до точки Кюри носит аномальный характер и выражается кривой с минимумом. Минимум для никеля лежит при 200°, для сплава Ni – Co при 250°, для сплава Ni – Al около 100°, а для Ni – Mo смещается до более низких температур. После закалки

от температуры выше температуры полного перехода А→В аномалия модуля упругости исчезает и модуль упругости для всех сплавов в состоянии В монотонно падает с температурой.



**Рис. 4.** Температурная зависимость модуля Юнга никеля и сплавов Ni-Co, Ni-Al и Ni-Mo после различных термических обработок. *a* – закалка 1000°; *b* – отжиг 700°; *v* – отжиг 800°; *z* – отжиг 850°; *д* – отжиг 900°; *e* – отжиг 1000°

Как видно из рис. 4, кривые температурной зависимости модуля для образцов в состоянии А и В встречаются в точке Кюри и при дальнейшем повышении температуры совпадают. Аналогичные аномалии в температурной зависимости модуля упругости отожженного никеля описывались в работах [3, 4]. Это связывалось с явлением механострикции, т.е. изменением доменной структуры ферромагнетика при наложении поля упругих напряжений во время механического испытания, при определении модуля. При испытании в магнитном поле величина этой аномалии уменьшается с увеличением поля и при величине поля, превышающей поле насыщения, аномалия модуля исчезает совсем [3].

В этой связи природа влияния термической обработки на модуль упругости никеля и твердых растворов на его основе становится ясной.

В процессе измерения модуля упругости на образец накладывается поле упругих напряжений. Эти напряжения, кроме чисто упругой деформации решетки, приводят к переориентировке доменов ферромагнитной структуры, что вызывает дополнительную деформацию стрикционного характера. Выше точки Кюри механострикционная деформация отсутствует.

После закалки структура исследованных образцов изменяется. Об этом свидетельствует появление большого числа линий скольжения на поверхности шлифа (рис. 2). Появившиеся при закалке плоскости скольжения могут служить препятствиями для движения доменных стенок при наложении поля упругих напряжений. Поэтому после закалки (состояние В) подвижность доменных стенок сильно ограничена и механострикционная деформация мала. Ввиду этого аномалии температурной зависимости модуля в закаленном состоянии не наблюдается, а значение модуля при комнатной температуре выше,



чем у соответствующих образцов после отжига. Характеристическая температура, определенная рентгеновским методом, в состояниях А и В для сплавов Ni – Al и Ni – Cu оказалась одинаковой.

Таким образом, разница значений модуля упругости после закалки и отжига для никеля и его твердых растворов определяется не различием в величине сил связи, а влиянием структуры на механострикционную деформацию ферромагнитных образцов.

Напряжения, приводящие к скольжению при быстром охлаждении, не связаны с протеканием магнитного превращения в процессе охлаждения, так как следы скольжения после закалки наблюдались на парамагнитном при комнатной температуре сплав Ni + 9,6% Mo (рис. 2 з).

Что касается изменения модуля Юнга при отпуске пластически деформированных сплавов [1, 2], то оно обуславливается изменением распределения атомов в твердом растворе. В этом случае параллельно с изменением модуля изменяется и характеристическая температура (тепловой фактор рассеяния рентгеновских лучей).

### Литература

1. Г.В. Курдюмов, В.К. Крицкая и др., ДАН, **124**, № 1 (1959).
2. В.А. Ильина, Г.В. Курдюмов и др., Физ. мет. и металловед., **4**, в. 3 (1957).
3. S. Siegel, S.L. Quimby, Phys. Rev., **49**, 663 (1936).
4. W. Köster, Zs. f. Metallkunde, **35**, 68 (1943).

Ю.А. Осипьян, М.П. Усиков

## О ЗАКАЛОЧНЫХ ДЕФЕКТАХ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ НИКЕЛЬ–АЛЮМИНИЙ\*

(Представлено академиком Г.В. Курдюмовым)

Ранее [1] было показано, что при закалке однофазного сплава никель – алюминий от сравнительно низкой ( $\sim 300^\circ$ ) температуры на поверхности образца возникает рельеф, представляющий собой линии скольжения. Впоследствии подобный рельеф наблюдался на никеле и на многих ферромагнитных и парамагнитных твердых растворах на основе никеля [2, 3].

Термообработка, приводившая к появлению линий скольжения, оказывала специфическое влияние на модуль нормальной упругости, измеренный в отсутствие магнитного поля. После закалки у исследованных сплавов модуль упругости при комнатной температуре был на 5–10% выше, чем после отжига, а в температурном ходе модуля упругости отсутствовал характерный для никеля минимум, связываемый с  $\Delta E$ -эффектом [4].

Доменная структура никеля после закалки оказалась существенно отличной от доменной структуры отожженного никеля [5]. На поверхности полированного после закалки монокристалла никеля возникали полосы интенсивного осаждения магнитной суспензии, не перемещавшиеся при наложении магнитного поля. Магнитные свойства никеля после закалки также изменялись. Росла коэрцитивная сила, падали начальная и максимальная проницаемость.

Все эти факты дали основание полагать, что при закалке кристаллов никеля и однофазных твердых растворов на его основе в их структуре возникают локальные искажения, которые препятствуют перемещениям доменной стенки как при намагничивании, так и при наложении поля упругих напряжений. Тем самым уменьшается магнотрикссионная и механотрикссионная деформация и практически подавляется  $\Delta E$ -эффект.

Однако остаточные напряжения после закалки в среднем по всему кристаллу очень малы, так как при рентгенографическом исследовании изменений шири-

\* ДАН СССР. – 1962. – Том 143, №2. – С. 319–322

ны и формы интерференционных линий не наблюдалось. Представляет интерес исследовать структуру закаленного кристалла одним из методов, допускающим высокое разрешение, с тем чтобы можно было наблюдать дефекты при их сравнительно невысокой плотности. Таким методом является разрабатываемый в последнее время метод наблюдения структуры тонких фольг в проходящем пучке электронов в электронных микроскопах высокого разрешения [6].

В настоящей работе исследовалась структура закаленных фольг сплава никель – алюминий, утоньшенных электрополировкой. Исходными образцами служили шайбы диаметром 15–20 мм, вырезанные из холоднокатанной ленты толщиной 30  $\mu$ . Шайбы подвергались отжигу при 1000° в вакууме на протяжении 8 час. Затем они вновь нагревались на температуру 400° и закаливались в масло. Нагрев под закалку и закалка производились в специальном приспособлении, позволяющем закалывать образцы из вакуума без нарушения герметичности системы. Утоньшение образцов производилось с помощью электролитической полировки в следующем электролите [7]: 860 см<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 51 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 100 г CrO<sub>3</sub> при температуре 20–30° и плотности тока 2–4 а/см<sup>2</sup>. Полученная фольга, имевшая протяженные участки толщиной порядка 1000 Å, просматривалась в электронном микроскопе УЭМБ-100 при ускоряющем напряжении 75 кв и диаметре освещающего пучка не более 10  $\mu$ . С помощью этой методики при просмотре закаленных фольг удалось наблюдать ряд своеобразных дислокационных структур (рис. 1, 2 и 3).\*

Следует отметить, что подобные структуры наблюдались на немногих образцах из большого общего количества просмотренных фольг. Это связано, в основном, с тремя причинами:

1. Методика приготовления объектов такова, что годные для просматривания участки фольг составляют лишь небольшую часть исходного образца.
2. Так как поле зрения в электронном микроскопе при значительном увеличении довольно мало, то при небольшой плотности дислокаций часто, даже при значительном перемещении объекта, в поле зрения не попадает ни одной дислокации.
3. Контраст на снимке в этом методе дают не все дислокации, а лишь те, вектора Бюргера которых не лежат в плоскостях, ответственных за контраст дислокационного изображения.

Рисунки 1–3 демонстрируют различные виды дислокационной структуры, наблюдавшейся в сплаве никель – алюминий после закалки от 400°.

На рис. 1 виден ряд дислокационных петель (A, B).\*\* Наличие системы длинных параллельных дислокационных линий (C, D, E, F) и т.д., очевидно, испущенных одним источником, позволяет предполагать, что плоскость фольги совпадает с плоскостью скольжения (111) или очень близка к ней. На рисунке отчетливо видно пересечение дислокаций этой системы с дислокациями другой системы скольжения, в результате которого образовались прямые отрезки дислокационных линий, лежащие в направлении [110] и имеющие

\* Характерно, что внутри зерен дислокаций после отжига не наблюдается.

\*\* Помимо призматических петель в нижней части рисунка видна «триангулярная петля» (указана стрелкой). Такого рода триангулярные петли наблюдались [8] на никеле, закаленном от точки плавления и состаренном при 250° в течение получаса.



Г.В. Курдюмов и Ю.А. Осипьян на Ученом Совете ИФТТ



...Несколько лет я был директором-организатором (на общественных началах) Института физики твердого тела в Ногинском научном центре. Теперь там директором мой ученик – член-корреспондент АН СССР Ю.А. Осипьян, который нес всю тяжесть организации института. В настоящее время это один из лучших институтов Академии наук СССР...

*Г.В. Курдюмов. К истории создания Днепропетровского физико-технического института. 27 февраля 1979 г. («Физики о себе», Л.: Наука, 1990 г.)*

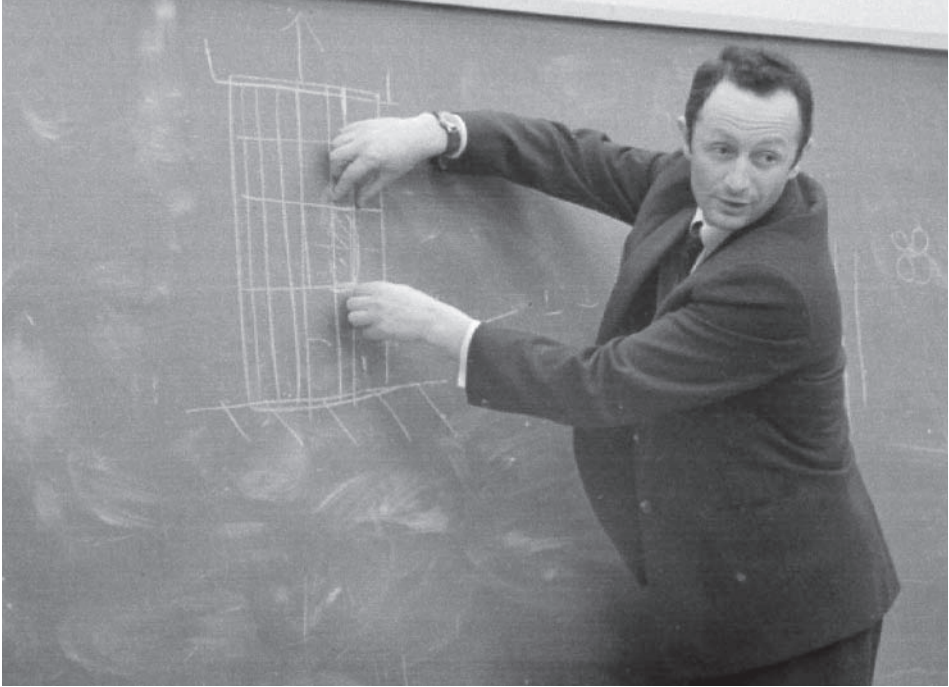


*Первые орденосцы ИФТТ: Е.Г. Понятовский, Ю.А. Осипьян и В.Ш. Шехтман  
возле входа в здание Президиума Верховного Совета СССР*

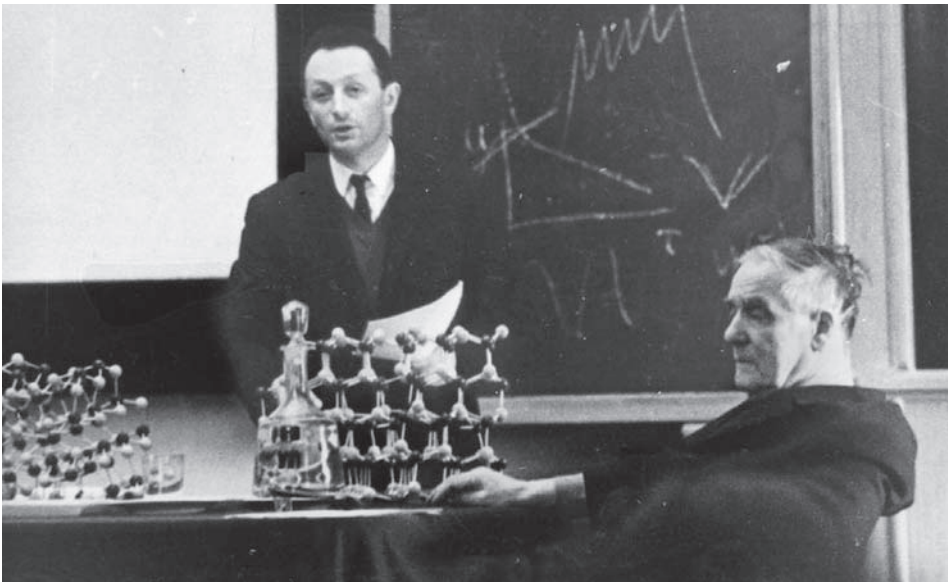


*Председатель Президиума Верховного Совета СССР А.А. Громыко вручает директору  
ИФТТ Ю.А. Осипьяну Золотую медаль Героя Социалистического труда*





*Выступление на защите докторской диссертации в Институте физических проблем  
(Москва 1968)*



*Академик П. Л. Капица ведет заседание Ученого Совета ИФП*





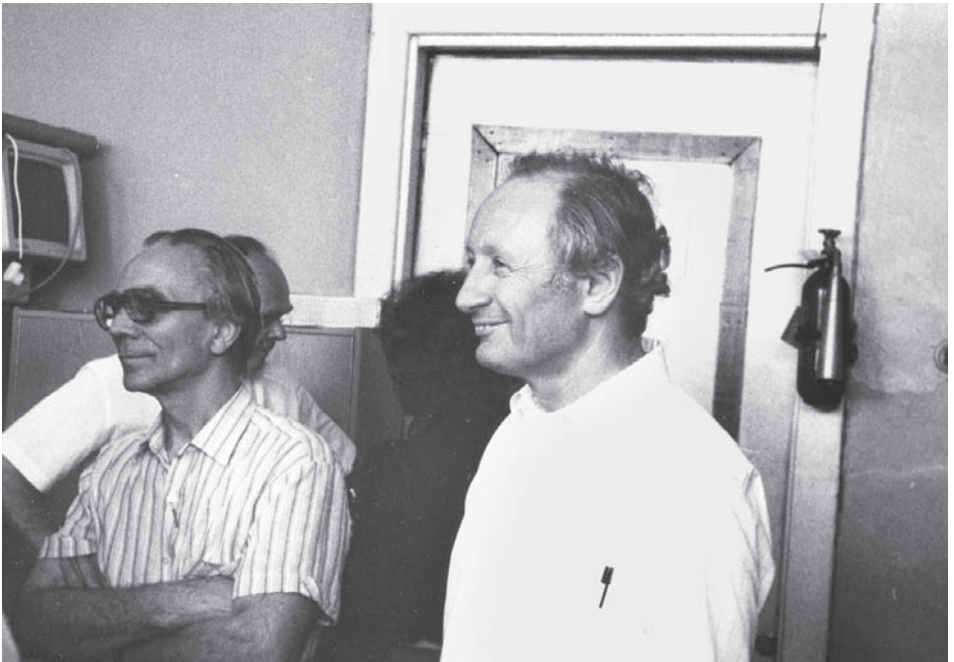
*Соавторы открытия фотопластического эффекта в полупроводниках  
И.Б. Савченко и Ю.А. Осипьян в лаборатории*



*Ю.А. Осипьян в Лаборатории спектроскопии дефектных структур  
с молодыми сотрудниками В.В. Кведером и В.А. Грагулисом*



*Президент Академии наук СССР академик А.П. Александров в ИФТТ;  
пояснения дают В.А. Гражулис и Ю.А. Осипьян*



*Ю.В. Шарвин и Ю.А. Осипьян в магнитном корпусе института*



*Академики В.А. Гинзбург и Ю.А. Осипьян*



*На конференции по сверхпроводимости.  
Н.А. Черноплеков, О.Л. Полуценко, Ю.А. Осипьян, Н.А. Гулина*





*Празднование 70-летия Ю.А. Осипьяна в ИФТТ РАН.  
Гости из С.-Петербурга: лауреат Нобелевской премии Ж.И. Алферов  
и академик Б.П. Захарченя вручают подарок*



*Старейший сотрудник ИФТТ А.П. Иванов поздравляет Ю.А. Осипьяна*



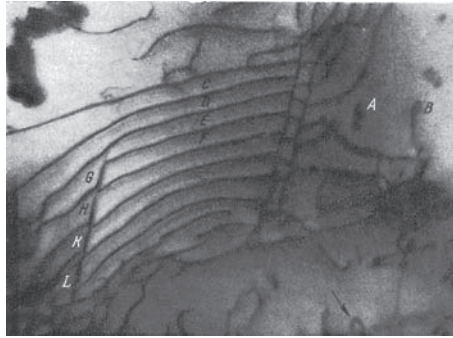
*Академики А.Ф. Андреев, А.С. Боровик-Романов и В.Л. Гинзбург в актовом зале ИФТТ*



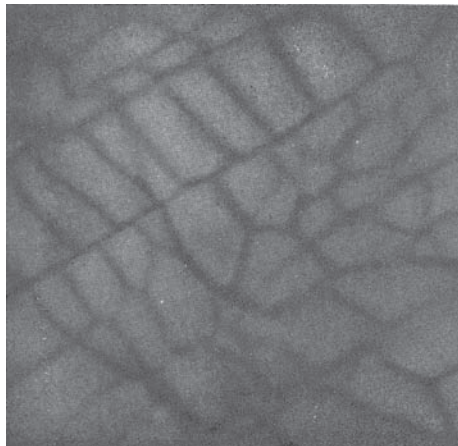
*По пути на лабораторный пикник*

повышенный контраст (*G, H, K, L*). Очевидно, это отрезки так называемых дислокаций Ломера-Коттрелла. Вектор Бюргера, образовавшийся при пересечении дислокаций Ломера-Коттрелла, отличен от векторов Бюргера исходных дислокаций, что и определяет их различный контраст на снимке.

Рис. 2 демонстрирует другой случай взаимодействия дислокаций – образовании гексагональных сеток.



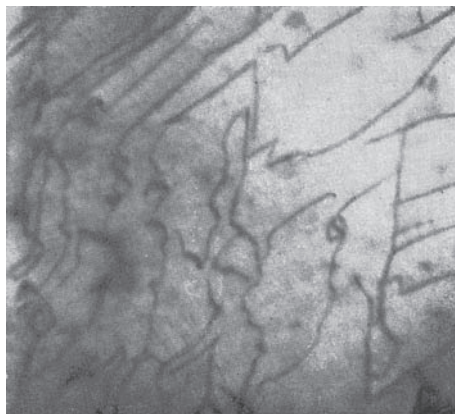
**Рис. 1.** Дислокационная структура после закалки от 400°. *C, D, E, F* – длинные параллельные дислокации, лежащие в плоскости фольги (типа {111}); *G, H, K, L* – барьеры Ломера-Коттрелла, образовавшиеся в результате пересечения дислокаций двух систем скольжения. 36 000 ×



**Рис. 2.** Образование гексагональных сеток при взаимном пересечении дислокаций. Закалка от 400°. 36 000 ×

Структуры, видимые из рис. 3, относятся к случаям взаимодействия дислокаций с точечными дефектами. Кроме уже отмеченных ранее дислокационных петель и барьеров Ломера-Коттрелла, здесь можно видеть неправильной формы геликоидальные дислокации. Подобные структуры, характерные для взаимодействия точечных дефектов с дислокациями, неоднократно наблюдались на закаленных металлах [6].





**Рис. 3.** Геликоидальные дислокации неправильной формы, образовавшиеся в результате взаимодействия с точечными дефектами. Закалка от 400°. 26 000 ×

Переходя к обсуждению особенностей наблюдавшихся структур, можно отметить некоторые основные результаты:

1. Наличие в закаленном растворе никель–алюминий призматических дислокационных петель может быть косвенным свидетельством относительно высокой энергии дефекта упаковки. Согласно теоретическим представлениям [9], при низкой энергии дефекта упаковки в гранцентрированных металлах при захлопывании дисков вакансий на плоскостях (111) образуются тетраэдрические дефекты упаковки. Дислокационные петли, окаймляющие эти дефекты, имеют вектор Бюргерса  $1/3 [111]$ . Если же энергия дефекта упаковки велика, то образующиеся петли имеют вектор Бюргерса  $1/2 [110]$ , не лежащий в плоскости петли, т.е. образуется призматическая петля. Очевидно, этот случай и наблюдается в сплаве никель–алюминий.\*

Что касается того факта, что концентрация призматических петель все же относительно невелика, то можно высказать предположение, что это связано с наличием растворенного элемента. В твердом растворе большинство избыточных вакансий остается «закаленными», будучи связанными с атомами растворенного элемента, а не концентрируется в группы. Уменьшение концентрации петель дислокаций при повышении концентрации растворенных меди, серебра, олова, магния в закаленных твердых растворах на основе алюминия по сравнению с чистым алюминием отмечалось в [11].

2. Наблюдаемые в плоскостях (111) дислокации, очевидно, обязаны своим происхождением работе призматических петель в качестве источника дислокаций. Один из возможных механизмов такого процесса был предложен Фурье и Вильсдорфом [12] для алюминия, где образование ряда дислокаций на плоскости скольжения связывалось с комбинированным процессом переползания и скольжения краевых составляющих призматической петли.

---

\* Однако следует отметить, что наличие в этом сплаве плоских скоплений дислокаций при небольших степенях деформации [10], напротив, может свидетельствовать об относительно невыгодной энергии дефекта упаковки.

3. Длинные дислокации при движении по плоскостям скольжения взаимодействуют с другими дислокациями, в результате чего появляются устойчивые дислокационные образования. В исследованном сплаве наблюдались оба типичных для гранцентрированной решетки случая взаимодействия дислокаций с образованием гексагональных сеток и дислокационных барьеров Ломера-Коттрелла. Интересно, что эти образования удалось наблюдать после закалки, а не после пластической деформации.\*

Приведенные структуры показывают, что некоторая часть упрочнения или остаточного электросопротивления после закалки может быть связана не только с петлями дислокаций или с тетраэдрическими дефектами упаковки, но и со стабильными дислокационными образованиями: гексагональные сетки, барьеры Ломера-Коттрелла.

Таким образом, резюмируя результаты по исследованию аномалии модуля упругости при закалке никеля и твердых растворов на его основе, а также проведенное изучение возникающих при закалке дефектов кристаллической и магнитной структуры, можно предположить следующий механизм описываемого явления.

При быстром охлаждении образовавшиеся в результате захлопывания дисков вакансий призматические дислокационные петли работают как источники дислокаций. Образующиеся дислокации, двигаясь по плоскостям скольжения, частично выходят на поверхность, что и определяет наличие наблюдаемых ступеней скольжения. Часть дислокаций действующих систем скольжения, взаимодействуя с другими дислокациями, образует стабильные дислокационные сетки или барьеры типа сидячих дислокаций Ломера-Коттрелла, что, в свою очередь, приводит к наличию в плоскостях скольжения довольно значительных полей упругих напряжений. Наличие этих полей, экспериментально подтверждаемое специфической картиной распределения магнитной суспензии на поверхности закаленного кристалла, затрудняет движение доменной стенки при намагничении или при наложении внешних упругих напряжений и приводит к подавлению ДЕ-эффекта и к изменению магнитных свойств.

Авторы выражают благодарность Л.М. Утевскому за ценные замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Курдюмов, В. К. Крицкая, П. А. Латайко, Ю. А. Осипьян, ДАН, 124, №1 (1959).
2. Г. В. Курдюмов, В. К. Крицкая, Ю. А. Осипьян, ДАН, 129, №3 (1959).
3. Ю. А. Осипьян, Сборн. работ Центр. научно-иссл. инст. черн. металлургии, 4, 67 (1960).
4. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм, М., 1948.
5. Б. В. Молотилев, Ю. А. Осипьян, ДАН, 139, №5 (1961).
6. P. V. Hirsch, J. Inst. Met. 87, 406 (1959).
7. В. Г. Курдюмов, Л. Г. Орлов, М. П. Усиков, Зав. лаб., № 12 (1961).
8. R. E. Smallman, K. H. Westmacott, G. A. Coiley, J. Inst. Met., 88, 127 (1959–1960).
9. D. Kulmann-Wilsdorf, Phil. Mag., 3, 125 (1958).
10. М. П. Усиков, Л. М. Утевский, Физ. мет. и металловед., 13, в. 4 (1962).
11. G. Thomas, Phil. Mag., 4, 1213 (1959).
12. G. T. Fourier, H. Wilsdorf, J. Appl. Phys., 31, № 12, 2219 (1960).

\* Возможно, что подобная структура является специфической для тонких фольг и связана с особенностями напряженного состояния, имеющими место при быстром охлаждении тонких пластин.

И.Л. Аптекарь, Ю.А. Осипьян

## К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ К-СОСТОЯНИЯ\*

Рассмотренные Томасом [1] случаи повышения электросопротивления  $\rho$  в результате отпуска после закалки или пластической деформации имели место в сплавах, в которых не отмечалось и даже не предполагалось никаких превращений. Поэтому автор связывал их с перераспределением атомов внутри твердого раствора, приводящим к отклонению распределения атомов от статистически неупорядоченного. Полагая при этом, что нормальным при упорядочении является уменьшение  $\rho$ . Томас считал, что повышение  $\rho$  связано с образованием внутри твердого раствора распределения атомов, отличного как от ближнего, так и от дальнего порядков. Состояние твердого раствора с подобным (однако неизвестно, каким именно) распределением атомов было названо Томасом *К*-состоянием. Единственным критерием образования *К*-состояния являлся факт повышения электросопротивления при отпуске или отжиге.

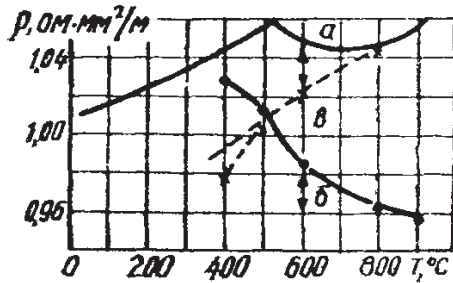
На основании обобщения данных, относящихся к сплавам с таким аномальным изменением  $\rho$ , Томас сделал следующие выводы:

1. *К*-состояние наблюдается в твердых растворах, содержащих переходные металлы (Fe, Ni, Cr, Mo, V, Pd и т.п.).
2. *К*-состояние наблюдается в сплавах как с гранецентрированной кубической (г. ц. к.) (Ni-Cr, Ni-Al), так и с объемноцентрированной кубической (о. ц. к.) решетками (Fe-Al, Fe-Si).
3. *К*-состояние обнаруживается как в ферромагнитных (Fe-Al), так и в неферромагнитных сплавах (Ni-Cr).
4. Процессы образования *К*-состояния имеют диффузионный характер.
5. *К*-состояние разрушается при деформации, проводимой при температурах, ниже температуры его образования.
6. Нагрев до высокой температуры с последующей закалкой разрушает *К*-состояние, однако в меньшей степени, чем пластическая деформация.
7. Кривая температурной зависимости электросопротивления имеет специфическую *S*-образную форму (рис. 1).

---

\* Украинский физический журнал. – 1963. – Т. VIII, №3. – С. 390–398.

В дальнейшем рядом авторов [2–9] было показано, что «...образование и исчезновение *K*-состояния сопровождаются, как и при других фазовых превращениях, поглощением и выделением тепла, объемным эффектом, изменением твердости, прочности, упругих и других свойств...» [10].



**Рис. 1.** Зависимость электросопротивления сплава Ni + 20 вес. % Cr от температуры [1]. а — зависимость электросопротивления от температуры; б — зависимость электросопротивления от температуры отпуска; в — результирующая кривая, соответствующая разности кривых а и б.

Так что же такое *K*-состояние? Является ли оно некоторым особым структурным состоянием, обладающим своим собственным комплексом свойств и отличным от других известных типов структурных состояний в твердых растворах? Или оно сводится к одному из этих известных состояний (ближнему порядку, дальнему порядку, сегрегациям однородных атомов, начальным стадиям распада)? Или, наконец, не имеем ли мы дело в различных случаях с различными состояниями, относящимися к перечисленным выше? В настоящей статье мы попытаемся дать ответ на эти вопросы.

Прежде всего следует отметить, что нет такого комплекса свойств, изменение которых при образовании *K*-состояния было бы однозначным. Если судить о наличии *K*-состояния не по изменению одного электросопротивления, а хотя бы двух свойств, то критерий образования *K*-состояния уже будет невозможно сформулировать.

Рассмотрим, например, поведение тройных сплавов на основе  $Ni_3Fe$  по комплексу изменений при отпуске и  $\rho$ , и удельного объема  $V$  [11, 12].

На основании данных по  $Ni_3Fe$  можно считать, что упорядочение уменьшает  $\rho$  и  $V$ , а по данным для  $Ni_3Fe(Mo)$  образование *K*-состояния увеличивает  $\rho$  и  $V$ . А что же происходит в сплаве  $Ni_3Fe(Si)$ , в котором сопротивление при отпуске увеличивается, а объем уменьшается?

Известно также, что у двух сплавов с *K*-состоянием константа Холла изменяется по-разному: у сплавов Ni–Cr она уменьшается, а у сплавов Au–Pd — увеличивается [13].

Здесь следует отметить, что такое свойство, как электросопротивление, вообще не может служить критерием типа структурного состояния, так как данному структурному состоянию могут соответствовать различные характеры изменения  $\rho$  и, наоборот, один и тот же характер изменения  $\rho$  может относиться к различным структурным состояниям.

Рассмотрим также экспериментальные данные, относящиеся к влиянию ближнего порядка на электросопротивление.

При исследовании сплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , закаленного с разных температур выше точки Курнакова, отмечалось [14], что остаточное электросопротивление уменьшается с повышением температуры закалки, т.е. с понижением степени ближнего порядка [15].  $\rho$  сплавов Fe + 8 вес. % Al [1, 16] и Ni + 20% Cr [1] после закалки выше, чем после холодной пластической деформации. Наличие ближнего порядка после закалки в первом сплаве отмечалось в работе [17], а во втором – в [18]. Возможность увеличения  $\rho$  при образовании ближнего порядка обосновывается и теоретически [19, 20].

В противоположность этому в большинстве сплавов образование ближнего порядка приводит к уменьшению  $\rho$  (см., напр., данные по  $\alpha$ -латуни [21] и др.), что согласуется с теоретическими данными по влиянию корреляции на остаточное сопротивление сплавов с малым числом электронов проводимости [22].

Таким образом, то обстоятельство, что в  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  ближний порядок уменьшает  $\rho$ , не может быть основанием для того, чтобы отрицать наличие ближнего порядка в сплавах системы Ni–Cr, где сопротивление увеличивается [23].

В общем случае факт увеличения  $\rho$  при отжиге после закалки или после холодной пластической деформации может свидетельствовать об образовании различных структурных состояний, а именно:

Повышение  $\rho$  могут вызывать гомогенные процессы, ведущие к изменению характера соседства атомов в кристаллической решетке. Это (кроме уже упоминавшегося ближнего порядка) – ближнее расслоение (отрицательный ближний порядок), которому соответствует стремление атомов одного сорта окружить себя атомами того же сорта. Возможность увеличения  $\rho$  в последнем случае показана теоретически [22]. Есть основания считать, что в системе Ni–Cu [6, 13] изменение ряда физических свойств при термообработке связано именно с таким типом структурного состояния.

Увеличение  $\rho$  может быть связано также с процессами, ведущими к образованию в твердых растворах различного рода неоднородностей. Можно указать по крайней мере на два типа таких неоднородностей:

а. мелкие антифазные домены дальнего порядка. Наличие границ, между ними может обуславливать дополнительное некогерентное рассеяние электронных волн, что приводит к увеличению  $\rho$ , которое зависит от размеров доменов и при каком-то критическом размере будет наибольшим. Подобная связь между  $\rho$  и величиной антифазных доменов показана непосредственными опытами на сплаве  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [24, 25];

б. общеизвестны многочисленные примеры увеличения  $\rho$  на начальных стадиях распада твердых растворов (зонообразования). В работе [26] прямыми рентгеновскими методами показана связь между максимумом  $\rho$  и размерами зон Гинье–Престона.

Повышение  $\rho$  может быть связано с различными процессами перераспределения атомов в поле несовершенств кристаллической решетки (восходящая диффузия [27, 28], атмосферы Котрелла и Сузуки и другие типы концентрационных неоднородностей [29]).

Для тройных, четвертных и т.д. сплавов структурные состояния, ответственные за увеличение  $\rho$ , могут быть еще более разнообразными. Возможны различные случаи комплексобразования, соответствующие различному характеру окружения атомов легирующего элемента. Введение третьего элемента в сплавы может повлиять на величину антифазных доменов и на величину выделений второй фазы, в частности, препятствовать их росту.

Отметим, что состояние, ответственное за увеличение  $\rho$ , может быть сложным. Так, повышение  $\rho$  сплава  $\text{Ni}_3\text{Fe}(\text{Cr})$  [4, 12] происходит при наличии в нем дальнего порядка [30], на который накладывается, по-видимому, изменение соседства. В других сплавах возможно даже наличие одновременно положительного и отрицательного ближних порядков.

В процессе отпуска сплав может проходить через различные структурные состояния. Так, в упорядочивающихся (распадающихся) сплавах при отпуске после резкой закалки или холодной пластической деформации, по-видимому, сначала будет происходить переход от неупорядоченного твердого раствора к однородному ближнему порядку (отрицательному ближнему порядку), от него к мелким антифазным доменам (к мелким выделениям (зонам)) и, наконец, к гомогенному дальнему порядку («истинному» распаду).

Очевидно, эффект увеличения  $\rho$  при отпуске неупорядоченного сплава будет особенно велик в тех случаях, когда ближний порядок (положительный или отрицательный) сам по себе увеличивает  $\rho$ . В этих случаях  $\rho$  сначала растет из-за образования ближнего порядка, затем оно дополнительно увеличивается за счет влияния границ доменов дальнего порядка (мелких выделений), и лишь при достаточно больших размерах доменов дальнего порядка (частиц второй фазы)  $\rho$  начнет уменьшаться. В подобных случаях, в ходе изотермической выдержки кривые зависимости  $\rho$  от времени выдержки  $t$  должны иметь максимум. Как известно, такой вид действительно имеют кривые  $\rho(t)$  для распадающихся сплавов. Подобная форма кривых  $\rho(t)$  в настоящее время получена для большого числа упорядочивающихся сплавов:  $\text{Cu}_3\text{Al}$  [31],  $\text{Fe}_3\text{Al}$  [32],  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  [33],  $\text{FeCo}(\text{V})$  [34],  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  [35]. В тех случаях, когда при образовании ближнего порядка  $\rho$  уменьшается, этот эффект может перекрыть влияние границ антифазных доменов и максимума не будет.

Рассмотрим в свете вышесказанного поведение  $\rho$  в двух конкретных системах.

**Система Ni–Cr.** На рис. 2 приведена диаграмма состояния этой системы [36]. Можно показать, что даже в этой системе, классической с точки зрения К-состояния, механизм структурных процессов, приводящих к повышению  $\rho$ , в различных случаях может быть различным.

а. В области температур и составов, лежащих за пределами линии точек Курнакова (см. рис. 1), повышение  $\rho$  скорее всего связано с образованием гомогенного ближнего порядка. При этом в этих условиях ближний порядок термодинамически устойчив.

б. В области составов и температур, лежащих под линией Курнакова, эффект повышения  $\rho$ , связанный с наличием ближнего порядка, усиливается за счет наличия мелких антифазных доменов [18]. Здесь состояние с повышен-

ным  $\rho$  метастабильно, оно сменяется термодинамически устойчивым дальним порядком, при установлении которого  $\rho$  уменьшается [33].

в. В области составов и температур, лежащих вблизи линии точек Курнакова, возможно наличие термодинамически устойчивой двухфазной области. В этом случае эффект повышения  $\rho$ , связанный с ближним порядком, может быть усилен процессами перераспределения концентрации (аналогичными зонообразованию). Именно так склонны интерпретировать авторы работы [18] полученную ими для сплава с 28 ат. % Cr после отпуска при 450°C рентгеновскую картину.

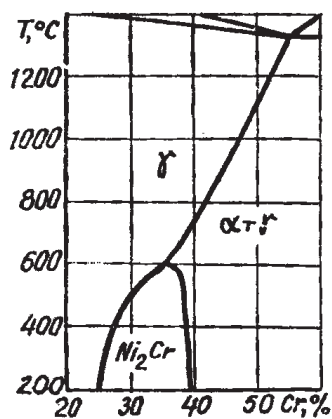


Рис. 2. Диаграмма состояния Ni–Cr со стороны Ni [36]

**Система Fe–Al.** а. При малых концентрациях Al (6–8 вес. %) повышение  $\rho$  при отжиге [1, 37], очевидно, связано с ближним порядком [17].

б. При больших содержаниях Al (>10 вес. %) существенное влияние на повышение  $\rho$  должно оказывать наличие мелких антифазных доменов в состояниях, промежуточных между ближним и дальним порядком.

в. При концентрациях 9–11% Al возможно образование мелких выделений упорядоченной фазы типа  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , что находится в соответствии с данными [38, 39] о наличии в этой системе двухфазности.

Общий характер зависимости электросопротивления сплавов этой системы от термообработки и деформации виден из рис. 3 [40]. Значительно более высокое  $\rho$  закаленного сплава с содержанием более 10 вес. % Al по сравнению с деформированным возможно связано с тем, что закалка не предохраняет от образования в этом сплаве мелких антифазных доменов, размеры которых близки к критическому. Это предположение подтверждается тем, что при изотермической выдержке после холодной пластической деформации кривая  $\rho(1)$  для сплава  $\text{Fe}_3\text{Al}$  имеет максимум [32, 40], в то время как соответствующая кривая для закаленного сплава такого максимума не имеет [40, 41].

Следует отметить, что наличие  $K$ -состояния отмечается в тех сплавах, в которых добавка легирующего элемента сильно увеличивает  $\rho$  основы (Ni–Cr,



Fe–Al, Ni<sub>3</sub>Fe(Mo)). Возможно, что это связано с тем, что именно в этих сплавах изменение характера соседства вокруг атома легирующего элемента существенно отражается на влиянии его на  $\rho$  сплава. Учитывая, что К-состояние имеет место в системах с переходными элементами [1], можно ожидать, что в этих случаях изменение характера соседства сказывается на локальной электронной структуре (об этом есть прямые данные [42]).

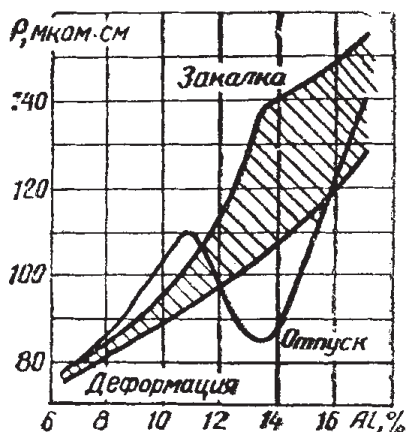


Рис. 3. Зависимость электросопротивления сплавов Fe–Al от термообработки и деформации [40]

Только с изменением характера соседства можно связать изменение ряда физических свойств сплавов на основе Fe [43], где содержание легирующих элементов не превышает нескольких процентов и где отсутствие дальнего порядка не вызывает сомнения. То же самое, очевидно, можно сказать об эффектах в легированном инваре [44].

Как уже отмечалось, повышение  $\rho$  может быть связано с рядом структурных состояний, а не только с ближним порядком. Однако во многих случаях именно вклад ближнего порядка является наиболее характерным для этого эффекта, и, по-видимому, это определяет некоторые особенности поведения сплавов с К-состоянием. Так, S-образная форма кривой  $\rho(T)$  (рис. 1), наблюдаемая в ряде сплавов (Ni–Cr [11], Ni<sub>3</sub>Fe(Mo) [9], Ni–Mn–Cr [45]), широкая область существования этого эффекта по температурам и составам, малое изменение положения максимума на кривой  $\rho(T)$  в зависимости от состава (Ni–Cr [1]) и легирования (Ni–Cr(V), Ni–Cr(Mo) [4]) типичны именно для процессов, связанных с ближним порядком [46]. В пользу предположения о наличии ближнего порядка в этих сплавах говорят также обратимость кривой  $\rho(T)$  при высоких температурах, свидетельствующая о равновесности процесса; плавное уменьшение  $\rho$  при повышении температуры выше той, которая соответствует максимуму  $\rho$ , смещение максимума на кривой теплоемкости при изменении скорости нагрева [2].

Если в сплаве по каким-либо причинам реализуется только ближний порядок, а дальний отсутствует, то кривая температурной зависимости параметра

ближнего порядка а должна иметь форму, подобную форме кривой 1 на рис. 4 (эта кривая рассчитана на основе квазихимического приближения для сплава типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ). Отметим, что зависимость формы кривых  $\sigma(T)$  от состава значительно слабее выражена, чем в случае дальнего порядка. Учитывая, что при низких температурах диффузия значительно затруднена, действительная форма кривой  $\sigma(T)$  изобразится пунктирной кривой 3 (рис. 4). Температура «загиба» этой кривой будет зависеть в основном от энергии активации процесса установления ближнего порядка.

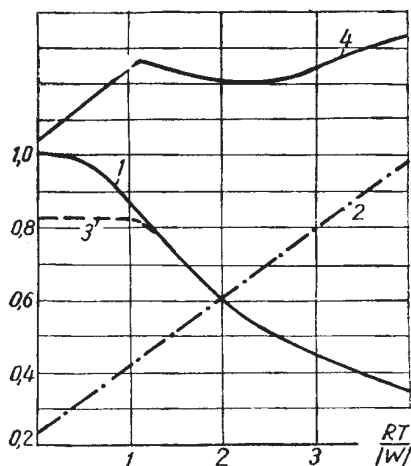


Рис.4. Схема, поясняющая природу кривой электросопротивления.

1 — равновесная зависимость параметра ближнего порядка  $\sigma$  от температуры; 2 — чисто температурная (линейная) часть изменения электросопротивления; 3 — неравновесная зависимость параметра ближнего порядка  $\sigma$  от температуры при обычных термообработках; 4 — общее температурное изменение электросопротивления (при  $\rho = k\sigma$ ).

В том случае, когда данное свойство (например,  $\rho$ ) увеличивается пропорционально параметру  $\sigma$ , а также линейно увеличивается при повышении температуры (кривая 2, рис. 4), общий вид температурной кривой этого свойства (например,  $\rho(T)$ ) дается кривой 4, рис. 4. При этом положение максимума, зависящее от энергии активации процесса, которая в данной системе и даже при легировании изменяется мало, тоже должно мало изменяться.

Как видно из сопоставления рис. 4 и 1, рассчитанная кривая  $\rho(T)$  имеет в общих чертах ту же S-образную форму, что и экспериментальная.

## Заключение

Проведенное рассмотрение показывает, что на основании изменения свойств нельзя сформулировать критерий наличия K-состояния в различных твердых растворах. Иными словами, нет такой общей совокупности свойств, которые бы однозначно изменялись при установлении или разрушении K-состояния.

С другой стороны,  $K$ -состояние не только не является особым структурным состоянием, отличным от известных типов превращений твердого раствора (ближний порядок, дальний порядок, распад и т. д.), но и не может быть сведено к какому-либо одному из них. Наблюдающиеся аномалии физических свойств различных сплавов, которые связывались с наличием  $K$ -состояния, могут быть обусловлены некоторыми из перечисленных превращений, а иногда с протеканием одновременно нескольких из них.

В связи с этим проблема  $K$ -состояния распадается на несколько проблем общего характера, так и конкретных для каждого сплава. Многие из них еще далеки от окончательного разрешения. Нам кажется, что наибольший интерес из них представляют следующие:

Исследование механизма изменения (повышения) электросопротивления при образовании ближнего порядка в сплавах с переходными элементами.

Исследование влияния процессов, происходящих в твердых растворах, как на остаточное электросопротивление (при  $T \approx 0^\circ\text{K}$ ), так и на температурную зависимость  $\rho$ , особенно в тех случаях [45], когда она существенно изменяется.

Конкретные структурные исследования сплавов с аномалиями физических свойств (Ni–Cr, Ni–Cu, Fe–Al, Ni–Mn–Cr, Ni<sub>3</sub>Fe(Mo, V)) и т.д., особенно на различных стадиях процессов, приводящих к указанным аномалиям.

Кинетические исследования хода процессов, приводящих к изменению свойств, с учетом роли дефектов кристаллической решетки и величины антифазных доменов.

Исследование неравновесных процессов перераспределения атомов компонентов твердого раствора, обусловленного наличием несовершенств кристаллической решетки (атмосферы на дислокациях, восходящая диффузия и др.).

Сравнительное изучение влияния двух типов ближнего порядка (ближнее упорядочение и ближнее расслоение [13]), а также ближнего и дальнего порядков на электросопротивление и другие физические свойства сплавов.

## Литература

1. Н. Thomas, Zh. Phys, 129, 219, 1951.
2. A. Taylor, K. Hinton, J. Inst. Metals, 19, 169, 1952.
3. Б. Г. Лившиц, Ш. Ш. Ибрагимов, ФММ, 4, 315, 1957.
4. Н. С. Семенова, ФММ, 6, 1017, 1958.
5. Ю. Авраамов, Б. Г. Лившиц, Исследования по жаропрочным сплавам, т. II, М., Изд-во АН СССР, 1957.
6. В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, Ю. А. Осипьян, Проблемы металловедения и физики металлов, Сб. 7, М., Metallurgizdat, 1962.
7. Б. Г. Лившиц, Г. А. Рымашевский, ФММ, 13, № 2, 1962.
8. М. П. Равдель, Я. П. Селицкий, ДАН СССР, 115, 319, 1957.
9. М. П. Равдель, К. В. Эммиль, Прецизионные сплавы, Сб. 25, М., Metallurgizdat, 1962, стр. 117.
10. Б. Г. Лившиц, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, 1225, 1957
11. Б. Г. Лившиц, М. П. Равдель, ДАН СССР, 93, 6, 1953.
12. М. П. Равдель, Я. П. Селицкий, ФММ, 7, 885, 1959.

13. W. Köster, Metall, 14, № 7, 641, 1960.
14. A. C. Damask, J. Phys. Chem. Solids, 1, 23, 1956.
15. I. M. Cowly, J. Appl. Phys., 21, 24, 1950.
16. H. Thomas, Zs. Metallkunde, 141, 185, 1950.
17. Е. Н. Власова, Л. Н. Федотов, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 403, 1959.
18. Ю. А. Багаряцкий, Ю. Д. Тяпкин, ДАН СССР, 122, 806, 1958.
19. J. B. Gibson, J. Phys. Chem. Solids, 1, 27, 1956.
20. W. Köster, P. Rocholl, Zs. Metallkunde, 48, 485, 1957
21. L. Clarebrough, M. Loretto, Proc. Roy. Soc., A257, № 1290, 326, 1960.
22. А. А. Смирнов, Теория электросопротивления сплавов, Киев, Изд-во АН УССР, 1960, стр. 44.
23. H. Thomas, Metall, 10, № 3/4, 95, 1956.
24. M. Hirabayashi, Y. Muto, Acta Met., 9, 497, 1961.
25. R. G. Davies, A. J. F u n e s, Acta Met., 9, 978, 1961.
26. H. Herman, I. B. Cohen, Nature (Engl.), 191, № 4783, 63, 1961.
27. С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ, 13, 200, 1943.
28. Б. Я. Любов, Б. И. Максимов, ЖТФ, 23, 1202, 1953.
29. Г. Г. Краско, Б. Я. Л ю б о в, ФММ, 11, 121, 186, 1961.
30. Б. Г. Лященко, Д. Р. Литвин, И. М. Пузей, Ю. Г. Абов, Кристаллография, 2, 64, 1957.
31. F. Burnst, S. Quimby, Phys. Rev., 97, 1576, 1955.
32. Я. П. Селицкий, ФММ, 10, 830, 1960.
33. R. Nordheim, N. Grant, J. Inst. Metals, 82, 440, 1953–54.
34. Я. П. Селицкий, Г. Н. Кадыкова, ФММ, 3, 486, 1956; Я. П. Селицкий, Д. Д. Джавадов, Укр. фізичн. ж., 8, № 2, 1963.
35. F. Jannot, A. Sawatsky, Acta Met., 4, 118, 1956.
36. H. Baer, Zh. Metallkunde, 49, 12, 1958.
37. И. Я. Дехтяр, С. Г. Литовченко, Р. Г. Федченко, Вопросы металловедения и физика металлов, Сб. 11, Киев, Изд-во АН УССР, 1960, стр. 12.
38. F. Lihl, H. Ebel, Archiv, EiSenhuttenwesen, 32, 483, 1961.
39. A. Taylor, R. H. Jones, J. Appl. Phys., 29, 522, 1958.
40. G. Rassman, H. Wich, Zs. angewandte Phys., 13, 172, 1961.
41. Я. П. Селицкий, ФММ, 10, 714, 1960.
42. И. Я. Дехтяр, С. М. Каральник, ДАН СССР, 88, 277, 1953.
43. В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, Ю. А. Осипьян, Т. И. Стеллецкая, ФММ, 4, № 3, 1957.
44. А. З. Иванушкин, Б. Г. Лившиц, ФММ, 4, 1, 1957. Вань-Жунь, Б. Г. Лившиц, Научные доклады высшей школы, металлургия, № 1, 169, 1958.
45. О. П. Елютин, Г. В. Пшеченкова, Прецизионные сплавы, Сб. 25, М., Металлургиздат, 1962, стр. 189.
46. И. Л. Аптекарь, Прецизионные сплавы, Сб. 22, М., Металлургиздат, 1959, стр. 177.

---

## ЧАСТЬ II

# ДИСЛОКАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

Основная научная деятельность Ю.А. Осипьяна в 60–80-х годах прошлого века была связана с изучением взаимодействия дислокаций и электронной подсистемы полупроводниковых кристаллов. Оказалось, что дислокации могут сильно влиять на электронные свойства полупроводников. Кроме того, стало понятно, что взаимодействие дислокаций с электронной подсистемой может также сильно влиять на процессы движения и размножения дислокаций, а также их пиннинга другими дефектами, т.е. на механические характеристики кристаллов. Эксперименты, задуманные и проведенные сотрудниками ИФТТ при непосредственном участии Ю.А. Осипьяна в большой мере способствовали формированию новой научной области – физики дислокаций в полупроводниках.

К несомненным достижениям школы Ю.А. Осипьяна можно отнести обнаружение и подробное исследование большого числа новых эффектов связанных с дислокациями в полупроводниках. К ним относятся электронный спиновый резонанс и спин-зависящая рекомбинация, связанные с существованием кластеров «оборванных» ковалентных связей в ядрах дислокаций; обнаружение одномерных электронных энергетических зон на дислокациях и исследование особенностей электронного транспорта в этих зонах и «комбинированного» спинового резонанса электронов и дырок, обусловленного предсказанной Рашбой, сильной связью спиновой и кинетической степеней свободы электронов и дырок в этих одномерных зонах. В пластически деформированных кристаллах  $A_2B_6$  были обнаружены фокусировка света дислокациями и появление периодических пространственных и спектральных осцилляций света, вызванных упругими напряжениями вокруг дислокаций.

Первым открытием в области дислокационной физики, принесшим Ю.А. Осипьяну широкую известность и признание, является обнаруженный Ю.А. Осипьяном и И.Б. Савченко в 1968г., так называемый, фотопластический эффект (ФПЭ), заключающийся в сильном влиянии оптического возбуждения кристаллов  $A_2B_6$  полупроводников на их пластические свойства, в частности, на подвижность и пиннинг дислокаций. Под действием света подходящего

спектрального диапазона в объеме кристалла изменяются зарядовые состояния как движущихся дислокаций, так и различных точечных дефектов и примесных атомов, что влияет на движение дислокаций за счет изменения кулоновского взаимодействия. Этот эффект наблюдался почти на всех соединениях  $A_2B_6$ . В этих соединениях сами дислокации являются носителями заряда, так как ядра дислокаций разного типа содержат положительно или отрицательно заряженные ионы ( $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокации). Под действием внешнего напряжения эти дислокации движутся в разные стороны – возникает дислокационный ток. Внешнее электрическое поле может затормозить или ускорить движущиеся дислокации (электро-пластический эффект). Кроме того, в высокоомных образцах при движении дислокаций происходит перенос ими электрического заряда, и на противоположных поверхностях возникает значительная разность потенциалов, приводящая к периодическим пробоям и появлению вспышек свечения кристаллов. Помимо этого оказалось, что сильные электрические поля дислокаций, несущих большой заряд, при их движении могут вызвать ионизацию имеющихся электронных ловушек. В этом случае последующая релаксация этих электронных возбуждений сопровождается стационарной «деформационной» люминесценцией. Все эти работы существенно изменили существовавшие в то время представления о природе прочности и пластичности.

Несмотря на полувековую историю этой области науки, она остается востребованной и продолжает бурно развиваться и в наши дни. Актуальность и практическая значимость этой науки в наше время стимулируется бурным развитием солнечной энергетики, а также широким внедрением источников света на основе полупроводниковых светодиодов. Основная задача сейчас заключается в дальнейшем снижении себестоимости солнечных модулей в пересчете на единицу их мощности. Эта задача решается путем создания солнечных элементов с достаточно высоким КПД из различных видов дешевого поликристаллического кремния, содержащего высокую плотность дислокаций. Это возможно за счет использования «инженерии дефектов», основанной на глубоком знании и понимании электронных свойств дислокаций и их взаимодействия с примесями и точечными дефектами.

Накопленные учениками и сподвижниками Ю.А. Осипьяна знания и опыт в области физики дислокаций в полупроводниках позволяют им и сейчас поддерживать лидерство в этих областях и пользоваться уважением коллег во всем мире. Детально исследованные в дислокационной физике механизмы образования и реконструкции «оборванных связей», механизмы электрон-дырочной рекомбинации на дислокациях, реакции и взаимодействия дислокаций с примесями и точечными дефектами (в том числе и твердотельные спин-зависимые реакции) имеют большое значение не только для дислокационной физики, но и для понимания особенностей поведения разнообразных наноструктур и нанокластеров и т.д.

По статьям, представленным в этой главе, можно проследить логику развития исследований в области физики дислокаций, проводившихся в ИФТТ Ю.А. Осипьяном и его школой.

*В.В. Кведер, С.А. Шевченко*



Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЕТА НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ СУЛЬФИДА КАДМИЯ\*

При механических испытаниях монокристаллов сульфида кадмия нами обнаружен эффект влияния света на пластическую деформацию кристаллов.

Наблюдаемый эффект состоял в следующем.

Образец, помещенный между двумя пуансонами в специальной камере, деформировался одноосным сжатием с постоянной скоростью.

На стадии пластической деформации кристалл облучался видимым светом. В момент облучения наблюдалось сильное упрочнение: механическое напряжение, требуемое для продолжения пластической деформации кристалла резко возрастало до определенного значения, после которого наступало насыщение и кристалл продолжал деформироваться уже при большем напряжении. При выключении источника света нагрузка быстро спадала и последующая часть кривой напряжение–деформация имела вид такой же как и без светового воздействия.

Всплески напряжения при освещении кристалла можно было наблюдать на продолжении всего интервала пластической деформации образца.

Типичная диаграмма сжатия, где демонстрируется упрочнение кристалла под воздействием света, приведена на рис. 1.

Эффект наблюдался на кристаллах CdS, полученных различными методами; как кристаллизацией из расплава, так и сублимацией из газовой фазы, вне зависимости от их электрического сопротивления, которое в связи со стехиометрией состава и различным содержанием примесей колебалось от  $10^{-1}$  до  $10^5$  ом·см.

Образцы вырезались из слитков и имели форму прямоугольной призмы с размерами  $3 \times 3 \times 6$  мм.

Ориентированы образцы были так, что сжатие их происходило в направлении  $\langle 112 \rangle$ . При таком сжатии деформация осуществлялась за счет дислокаций с плоскостью скольжения  $\langle 0001 \rangle$  и направлением скольжения  $\langle 1120 \rangle$ . Ряды скольжения наблюдались на боковых гранях  $\langle 1100 \rangle$ .

\* Письма в ЖЭТФ. – 1968. – Т. 7. – С. 130.

Образец помещался между двумя пуансонами в специальной камере, допускающей нагрев, и сжимался с постоянной скоростью  $10^{-5}$  см/сек.

Нагрузка, действующая на образец, регистрировалась и записывалась самописцем по ординате диаграммной ленты. Абсциссой диаграммы являлась деформация, пропорциональная времени нагружения (рис. 1).

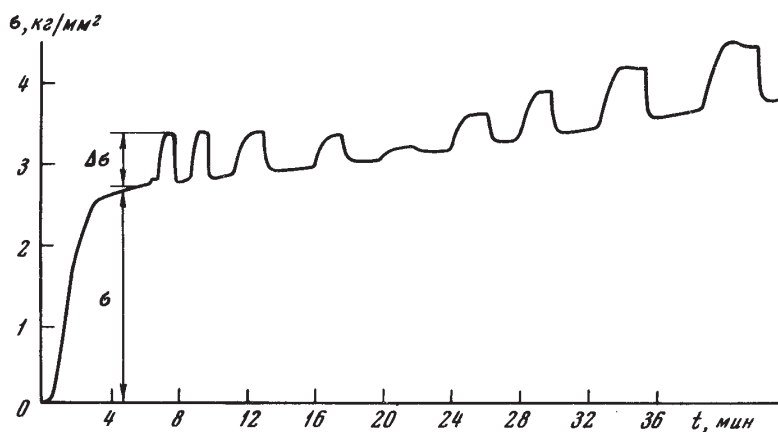


Рис. 1. Диаграмма сжатия кристалла CdS.  $t = 75^{\circ}\text{C}$  — температура испытания образца;  $v = 10^{-5}$  см/сек — скорость сжатия образца. Разная величина дополнительного напряжения  $\Delta\sigma$  определяется различной освещённостью образца

Испытание проводилось при температурах 50, 75, 100, 150 и  $200^{\circ}\text{C}$ .

Температура контролировалась с помощью термодпары и регулировалась терморегулятором с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

В качестве осветителя использовалась кинопржекторная лампа КЖП-2, мощность 500 *вт*, освещенность градуировалась и регулировалась изменением накала.

Для облучения кристалла монохроматическим светом использовался тот же источник и набор интерференционных светофильтров со спектральной шириной не более 12 *мм*.

Графики рис. 2 иллюстрируют зависимость относительного повышения нагрузки, при которой идет пластическая деформация, от освещенности и температуры.

Видно, что с повышением температуры эффект ослабевает.

С увеличением освещенности образца относительная величина эффекта повышается, а при освещенности, равной  $\sim 1000$  лк, наступает насыщение.

Общая деформация образцов, относящихся к рис. 2, к концу опытов составляла около 4%.

Спектральная характеристика эффекта видна из графиков рис. 3. Эффект наблюдался в области длин волн, совпадающих с полосой собственного поглощения света сульфидом кадмия.

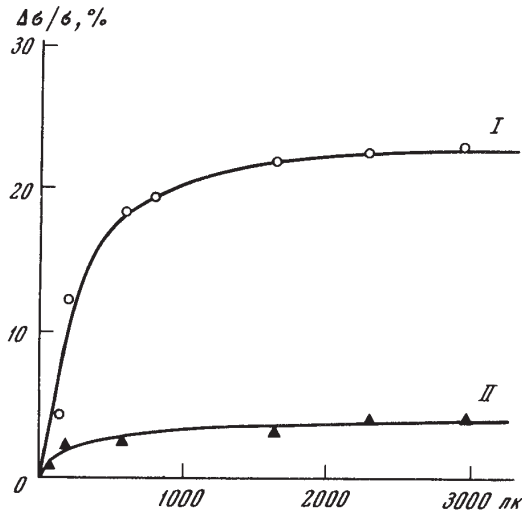


Рис. 2. Зависимость относительного повышения нагрузки от освещенности и температуры. I – температура испытания 75°C; II – температура испытания 200°C

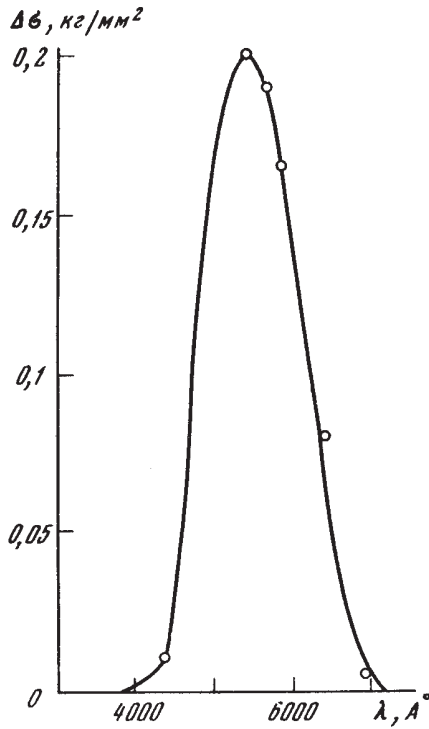


Рис. 3. Спектральная характеристика эффекта

Эффект максимален при освещении светом длиной волны, близкой к максимуму собственного поглощения ( $5300 \text{ \AA}$ ). Спектральная зависимость эффекта снималась при температуре  $75^\circ\text{C}$  при постоянной освещенности  $150 \text{ лк}$ .

Настоящая заметка ставит своей целью лишь изложение экспериментальных фактов. Мы полагаем, что природа наблюдаемого явления кроется в изменении условий для движения дислокаций во время действия света. Это может относиться как к изменению концентрации свободных электронов, взаимодействующих с движущейся дислокацией [1], так и к изменению формы потенциального рельефа, по которому движется дислокация (барьеры Пайерлса), при фотоионизации атомов, составляющих кристаллическую решетку сульфида кадмия. Наличие максимума эффекта в области собственного поглощения дает основание полагать, что природа наблюдаемого явления отлична от изменения состояния локальных центров, способных закреплять движущуюся дислокацию, как это наблюдается в окрашенных ионных кристаллах, освещаемых светом в F-полосе [2].

Дальнейшие опыты будут направлены на более подробное изучение природы наблюдаемого явления.

Авторы благодарны А.Л. Иванову за помощь в проведении экспериментов.

### Литература

1. В.Я. Кравченко. ЖЭТФ, 51, 1676, 1966.
2. J.S. Nadeau. J.Appl. Phys., 38, No.3, 1963.

Yu.A. Osipyan, I.S. Smirnova

## PERFECT DISLOCATIONS IN THE WURTZITE LATTICE\*

A detailed analysis has been made of hypothetically possible types of perfect dislocations in the wurtzite structure. A possible electrical activity of the dislocations, depending on the number of broken bonds and atomic polarity of the core is discussed and possible dislocation reactions are pointed out. The energetic balance of the reactions is estimated considering only the change of their elastic energy, determined by squares of their Burgers vectors.

Проведен подробный анализ гипотетически возможных типов полных дислокаций в кристаллической структуре вюрцита. В зависимости от количества оборванных связей и атомной полярности ядра обсуждается возможная электрическая активность дислокаций. Указываются возможные дислокационные реакции полных дислокаций. Энергетическая выгодность реакций оценивается с точки зрения изменения упругой энергии участвующих в реакции дислокаций, определяемой величинами квадратов их векторов Бюргерса.

### 1. Introduction

At present, it is obvious that in crystals of all types the state and motion of dislocations determine their mechanical properties. At the same time, there is one more aspect: the effect of dislocations on electric and optical properties of crystals. Hence, of considerable interest are crystals of semiconducting compounds of the group  $A^{II}-B^{VI}$  with wurtzite structure. The photoplastic effect in cadmium sulphide, which was observed in our laboratory obtained during plastic strain [1], may be indicative for the considerable influence of the crystal electronic subsystem state on the existence and motion of dislocations in this crystal and, therefore, on plastic deformation. The knowledge of the concrete dislocation structure of these crystals would be undoubtedly of use.

Unfortunately, the data available are not quite numerous and concern dislocations formed during crystal growth [2 to 6]. Plastically deformed crystals were practically not studied, probably due to difficulties of deforming such crystals because of their great brittleness.

---

\* Phys. Stat. Sol. – 1968. – Vol. 30. – P. 19–29.

Considering the above said, we think it interesting to analyse in detail the hypothetically possible types of dislocations in the wurtzite structure. Such an analysis can be useful both for investigating the core structure of different dislocations in view of their possible influence as donors and acceptors and for understanding the dislocation interaction, jog formation during their intersection, dislocation multiplication mechanism, and process of hardening during plastic deformation.

A similar analysis carried out by Hornstra at the time for diamond type structure [7] stimulated considerably the experimental works on dislocations in semiconductors having this structure.

## 2. Wurtzite Lattice

This structure can be considered as hexagonal close-packed stacking of atoms of elements belonging to the group VI (for instance, sulphur) with atoms of elements of the group II (zinc, cadmium) in the tetrahedral interstitials of one kind. Such a stacking gives rise to a polar structure, in particular the «c»-axis  $[0001]$  in the wurtzite structure is a polar axis.

In Fig. 1 the spatial arrangement of atoms in the wurtzite unit cell is shown.

Considering the  $CdS$  structure, we shall denote the sulphur atoms with light balls and those of cadmium with dark ones.

All our conclusions are related to any compound of the wurtzite group.

The most close-packed planes, that is which are most distant from those parallel to themselves, in the wurtzite structure are the planes  $\{0001\}$  basal,  $\{10\bar{1}0\}$  prismatic of the kind I, and  $\{1\bar{2}10\}$  prismatic of the kind II.

These planes are assumed to be glide planes in the structure under investigation.

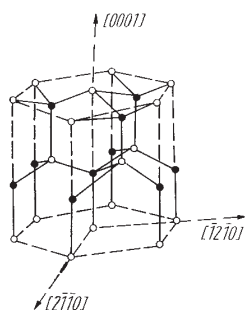


Fig. 1. Locations of atoms in the wurtzite unit cell

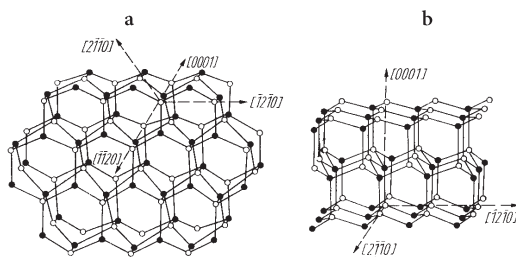


Fig. 2. Spatial arrangement of atoms for the wurtzite structure

In Figs. 2 a and 2 b the spatial arrangement of the atoms in the undisturbed wurtzite structure is shown. Fig. 2b is obtained by turning Fig. 2a round the axis  $[1210]$  by  $90^\circ$ .

Spatial images of different dislocations will be presented in projections of these two figures.



### 3. Simple Dislocations

The smallest translation vectors in the wurtzite structure are the two vectors:  $a$  – type  $\frac{1}{3}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$  and  $c$  –  $\langle 0001\rangle$ . They are allowed as the Burgers vectors of simple dislocations.  $\frac{1}{3}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$  and  $\langle 0001\rangle$  are taken as the directions of simple dislocations. It is not difficult to check that arbitrary directions in crystals of wurtzite type can be treated as a combination of steps of these directions. Thus, for instance, a dislocation in the  $[1100]$  direction consists of steps in the  $[1100]$ , the  $[\bar{2}110]$  and the  $[0001]$  directions which may be written as

$$[\bar{1}101] = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] + \frac{1}{3}[\bar{2}110] + [0001]$$

Dislocation in the  $[\bar{1}2\bar{1}3]$  direction consists of steps in the  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  and the  $[0001]$  direction:

$$\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}3] = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] + [0001].$$

Now, at such a choice of dislocation directions and Burgers vectors, the types of simple dislocations are: screw-type with the Burgers vector  $a$ , screw-type with the Burgers vector  $c$ , two types of edge dislocations, and a so-called  $60^\circ$  dislocation.

Let's inspect them in detail. Fig. 3 shows a screw dislocation with the  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  Burgers vector. The character of the displacement of atoms in the core of the dislocation can be seen by comparing Figs. 2a and 3. In the undisturbed lattice (Fig. 2a) the atom 1 is bound to atom 2. The screw dislocation may be represented as a result of displacement of basal planes with respect to each other. The vector 2-3 is the displacement vector. The screw character of the dislocation can be detected by comparing the two Burgers circuits – the undisturbed hexagon 9-4-5-6-7-8-9 and the circuit 16-10-11-12-13-14-15. In the first case atom 4 is at the beginning and end of the circuit. In the second case the circuit is non-closed between 15-16. The 15-16 vector is the Burgers vector of this dislocation with the direction  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ . It is seen from the figure that the dislocation has no broken bonds.

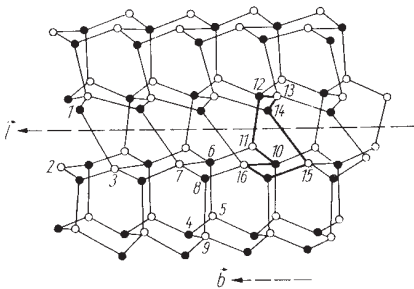


Fig. 3. Screw dislocation with the  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  Burgers vector.  $l$  axis,  $b$  Burgers vector

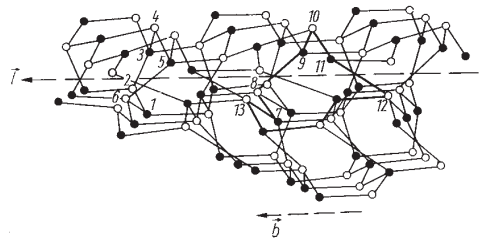


Fig. 4. Screw dislocation with the  $[0001]$  Burgers vector.  $l$  axis,  $b$  Burgers vector

The screw dislocation with the  $[0001]$  Burgers vector can be obtained by a displacement of one of the prismatic planes of type  $\{10\bar{1}0\}$  or  $\{10\bar{2}0\}$  in the appropriate direction. Such a dislocation is shown in Fig. 4. The circuit in the bad crystal is drawn with heavy lines. The screw character of this dislocation can be detected by comparing the circuit 1-2-3-4-5-6-1 in the good crystal with the circuit 7-8-9-10-11-12-13. The vector required to close atom 7 to atom 13 is the Burgers vector,  $[0001]$  being its direction. It is also a pure screw dislocation; it has no broken bonds. In Fig. 5 the  $60^\circ$  dislocation is presented. Its direction and the Burgers vector form the  $60^\circ$  angle between themselves.

In this case the Burgers vector is  $\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]$  and the direction of the dislocation line is  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Its edge-type component is clearly pronounced, for an extra half plane can easily be assigned to the dislocation. In this figure the double extra half plane  $(01\bar{1}0)$  is indicated by heavy lines. The glide plane of this dislocation is a basal plane  $(0001)$ . It is seen that the extra half plane ends in row of the sulphur atoms with «broken» bonds. The dislocation with the opposite sign will end in row of the cadmium atoms. In this respect the basal planes of the wurtzite structure are analogous to planes of type  $\{111\}$  in the sphalerite structure, where there are two kinds of  $60^\circ$  dislocations depending on the valency of atoms, which form the edge of the extra half plane.

The difference in electric activity of the two types of  $60^\circ$  dislocations ( $\alpha$  and  $\beta$ ) in the sphalerite structure was detected experimentally in indium antimonide crystals [8].

By analogy, a similar effect may be expected for the wurtzite structure. The edge dislocation shown in Fig. 6 is also a simple dislocation. The dislocation line lies in the  $[0001]$  direction, its Burgers vector is  $\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]$ . The extra half plane of  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}$  type drawn with heavy lines is clearly seen in the figure. The glide plane of this dislocation,  $\{10\bar{1}0\}$ , is a prismatic plane of the kind I. The core of the dislocation under study is the line along which the sulphur and metal atoms alternate. The dislocation of this type will be most likely electrically inactive. In the dislocation, the broken bonds occur in the atoms immediately bound to each other. These atoms form pairs bound to the lattice by 4 bonds unlike the undisturbed lattice, where such a pair has 6 bonds.

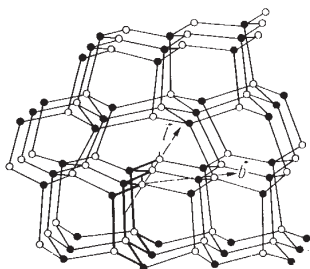


Fig. 5.  $60^\circ$  dislocation in the wurtzite structure.  $l$  axis,  $b$  Burgers vector.

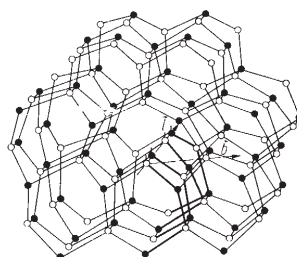


Fig. 6. Edge dislocation with  $(10\bar{1}0)$  and  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]$  Burgers vector.  $l$  axis,  $b$  Burgers vector. Extra half plane is drawn with heavy lines

The energy of such a configuration is likely to be rather high. But there is a possibility of decreasing the energy of this configuration. It can occur owing to possible interlock of chemical bonds of atoms of different kinds with unsaturated bonds, located along

the dislocation axis. In spite of the fact that this is connected with an additional displacement of atoms, the energy of the system can decrease, because the dislocation will not contain atoms with broken bonds.

Such dislocations are experimentally detected in CdS by Hishimura [2] and Auleytner [6].

According to the above classification the dislocation shown in Fig. 7 is also a simple dislocation. This is the edge.

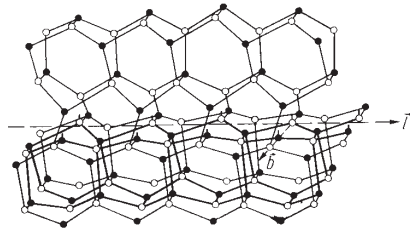


Fig. 7. Edge dislocation with  $(10\bar{1}0)$  glide plane and the Burgers vector  $[0001]$ .  $l$  axis,  $b$  Burgers vector. Extra half plane with drawn with heavy lines

A dislocation with the direction  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  has the Burgers vector  $[0001]$ . The glide plane of this dislocation is  $(10\bar{1}0)$ . In view of the fact that there are two parallel extra half planes of  $(0001)$  type, the core of this dislocation consists of the two parallel rows of atoms with broken bonds. One row consists of the Cd atoms, another one of the S atoms. These dislocations can be supposed to be electrically inactive, like the previous dislocation. In the dislocation of this type as well as in the previous one it is possible for the chemical bonds of the atoms forming the core to interlock. Then, a configuration without broken bonds is realized.

#### 4. Other Dislocations and Jogs

As it has been mentioned above any direction in a crystal of the wurtzite structure may be treated as the sum of segments in directions of the types  $\langle 12\bar{1}0 \rangle$  and  $\langle 0001 \rangle$ .

In Table 1 dislocations are presented, for which the axes either locate in one of these directions, or are a combination of two segments of the mentioned types.

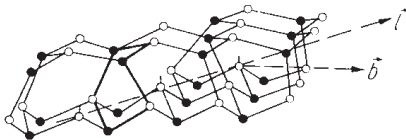


Fig. 8.  $30^\circ$  dislocation (VI in Table 1).  $l$  axis,  $b$  Burgers vector

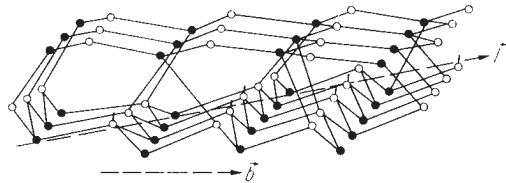


Fig. 9. Edge dislocation VII with the glide plane.  $l$  axis,  $b$  Burgers vector

The first five types of dislocations – simple dislocations – have been described above. Dislocation VI is shown in Fig. 8. It has a considerable screw-type component,

as can be seen from the distorted circuit drawn with heavy lines. Its extra half plane is the  $(1\bar{1}20)$ -type plane. Along the dislocation axis the atoms of one kind with broken chemical bonds are located.

Dislocation VII, that is the edge dislocation in basal plane, is shown in Fig. 9. Along its axis the traces of the two parallel extra half planes  $(1\bar{1}20)$  are lying, which are the rows of the atoms of one kind. Dislocations VI and VII have the same glide plane as the simple  $60^\circ$  dislocation. Being kinks on the  $60^\circ$  dislocation they must not influence the process of hardening during glide and do not give rise to point defects when moving in the basal plane. They are likely to possess the electric activity.

Table 1

No.	Figure	Axis	Burgers vector	Angle between $l$ and $b$	Glide plane
I	3	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$0^\circ$	—
II	4	$\langle 0001\rangle$	$\langle 0001\rangle$	$0^\circ$	—
III	5	$\langle\bar{2}110\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$60^\circ$	$\{0001\}$
IV	6	$\langle 0001\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$90^\circ$	$\{10\bar{1}0\}$
V	7	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$\langle 0001\rangle$	$90^\circ$	$\{10\bar{1}0\}$
VI	8	$\langle\bar{1}100\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$30^\circ$	$\{0001\}$
VII	9	$\langle\bar{1}010\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$90^\circ$	$\{0001\}$
VIII	10	$\langle\bar{1}100\rangle$	$\langle 0001\rangle$	$90^\circ$	$\{11\bar{2}0\}$
IX	11	$\langle\bar{1}2\bar{1}\bar{3}\rangle$	$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$	$58^\circ 24'$	$\{10\bar{1}0\}$
X	12	$\langle\bar{1}2\bar{1}\bar{3}\rangle$	$\langle 0001\rangle$	$31^\circ 36'$	$\{10\bar{1}0\}$
XI	13	$\langle\bar{1}10\bar{1}\rangle$	$\langle 0001\rangle$	$43^\circ$	$\{11\bar{2}0\}$
XII	14	$\langle 0001\rangle$	$\langle\bar{1}100\rangle$	$90^\circ$	$\{11\bar{2}0\}$
XIII	15	$\langle\bar{1}101\rangle$	$\langle\bar{1}100\rangle$	$47^\circ$	$\{11\bar{2}0\}$

The structure of dislocation VIII is seen in Fig. 10. The glide plane of this dislocation is a  $\{11\bar{2}0\}$ -type plane. It is a pure edge dislocation. The extra half planes are drawn in heavy lines – they are  $\{0001\}$  basal planes. The core of the dislocation consists of atoms of different kinds with broken bonds.

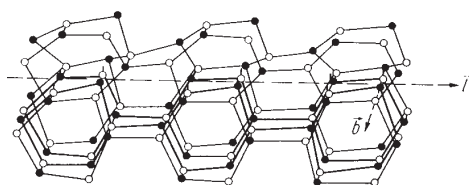


Fig. 10. Edge dislocation VIII.  $l$  axis,  $b$  Burgers vector

Dislocations IX and X have the same glide plane  $\{10\bar{1}0\}$  – that is a prismatic plane of the kind I. Their structures are shown in Figs. 11 and 12. They can be the kinks of the simple dislocations IV and V. The cores of these dislocations are clearly seen in the figures. In both cases they consist of atoms of different kinds. But if for dislocation IX as well as for IV the existence of a configuration without broken bonds may be permissible, in the dislocation X, depending on the structure core, the interlock of broken bonds is unlikely possible.

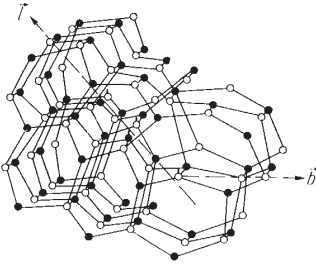


Fig. 11. 58° dislocation (IX). *l* axis, *b* Burgers vector

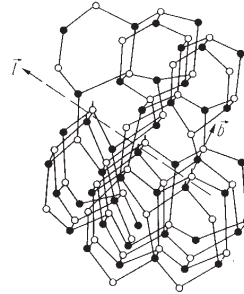


Fig. 12. 31° dislocation (X). *l* axis, *b* Burgers vector.

It should be noted that only direct interlock of broken chemical bonds of atoms is supposed to be located at the edges of extra half planes. Probably due to the reorganization of cores with regard to diffusion of these atoms, some other, more energetically advantageous configurations of dislocation cores without broken bonds can also be realized.

The structure of dislocation XI is shown in Fig. 13. The dislocation has a considerable screw-type component.

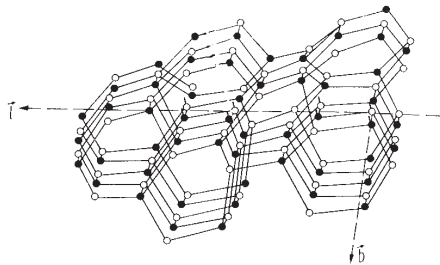


Fig. 13. 43° dislocation (XI). *l* axis, *b* Burgers vector

All the dislocations studied had the Burgers vector  $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$  or  $\langle 0001\rangle$ . Their directions were also either one of these directions or a combination of two of them.

In conclusion two more types of dislocations with the Burgers vector  $[\bar{1}100]$  are considered. This vector is a combination of two vectors of the translation *a*:

$$[\bar{1}100] = \frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0] + \frac{1}{3}[\bar{2}110]$$

One would think that dislocations with such a large Burgers vector should be unstable, but the fact of their existence found experimentally (by X-ray diffraction method) gives reasons for analysing their structure.

Fig. 14 shows dislocation XII. It is a pure edge dislocation. Its Burgers vector is  $[\bar{1}100]$  and the direction of its axis is  $[0001]$ . The dislocation lies in a prismatic plane  $\{1\bar{1}20\}$  of the kind II which is its glide plane. In the figure, two extra half planes are shown in heavy lines. The core of this dislocation consists of two parallel rows of atoms of different kinds, each row being similar to the core of dislocation IV (Fig. 6).

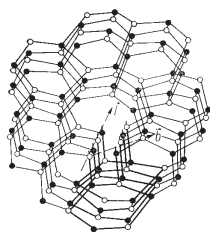


Fig. 14. Edge dislocation with a  $(\bar{1}210)$  glide plane and the  $[\bar{1}100]$  Burgers vector (XII).  $l$  axis,  $b$  Burgers vector. Extra half plane is drawn with heavy lines

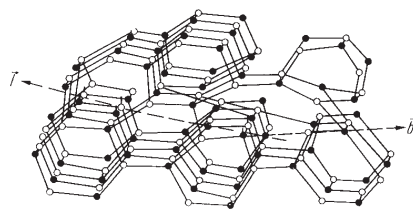


Fig. 15.  $47^\circ$  dislocation (XIII).  $l$  axis,  $b$  Burgers vector

Obviously here as well as in some previous cases a more stable configuration of the core without broken bonds is possible realized by means of an interlock of chemical bonds of the atoms at the edges of extra half planes.

Dislocation XIII is shown in Fig. 15. Its core consists of atoms of different kinds where the atoms with broken bonds form pairs bound to each other. The Burgers vector of this dislocation is  $[\bar{1}100]$ , its axis lies in the  $[\bar{1}100]$  direction. It is a mixed dislocation. The angle between the axis and the Burgers vector is  $47^\circ$ . The glide plane is  $\{1\bar{1}20\}$ .

## 5. Dislocation Reactions and Jogs

At the analysis of the possible dislocation reactions the above described set of dislocations is being confined to.

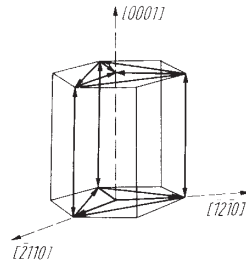
So, we go on in considering dislocations lying in the three glide planes: basal –  $\{0001\}$ , prismatic of the kind I –  $\{10\bar{1}0\}$ , and prismatic of the kind II –  $\{1\bar{1}20\}$ . The Burgers vectors in this case form the following system:

$$\begin{aligned} &6 \text{ vectors of type } \pm a_i, (i = 1, 2, 3), \\ &2 \text{ vectors of type } \pm c, \\ &6 \text{ vectors of type } \pm (a_i - a_j), (i, j = 1, 2, 3); i \neq j. \end{aligned}$$

Using the well known Thompson method the whole set of Burgers vectors can be represented by the model shown in Fig. 16 (Thompson's model).

During the motion of dislocations with different Burgers vectors belonging to the above mentioned set, their interactions can occur in the glide planes under consideration, for which 105 physically non-equivalent combinations are possible.





**Fig. 16.** Thompson's model for the Burgers vectors of perfect dislocations in the wurtzite-type crystals

The criterion of «squares of Burgers vectors», which considers the change of elastic energy only, is usually used for the simplest analysis of energetic balance of a dislocation reaction. This calculation can be more specified if one considers the angles between directions of the interacting dislocations, their character (the angle between the dislocation line and its Burgers vector), and the corresponding anisotropy of elastic constants as it was done by Hirth [10] at the analysis of possible dislocation reactions in f.c.c. structures.

But with regard to the fact that crystals of wurtzite type have both covalent and partially ionic bonds such a calculation proves to be insufficient. In this case, the part of the core energy of the dislocation, that is the energy of a chemical bond break, turns out to be almost of the same order as the elastic energy of the dislocation. If, according to  $b_3^2 = b_1^2 + b_2^2$  a change in elastic energy during the dislocation reaction does not occur, the role of the change of such a «chemical» part of dislocation energy can prove to be decisive. Due to the difficulty in calculating the core energy of a dislocation, more or less correct estimations of energetic balance of a dislocation reaction considering all the above-mentioned factors is so far rather difficult and can be an important object of further special study. Hence, for further considerations of the energetic possibility of some dislocation reactions the simplest estimation yields us 105 geometrically possible reactions, 21 are trivial, 7 of them meaning the annihilation of dislocations of the same type with opposite Burgers vectors, and 14 illustrate energetically disadvantageous interactions of dislocations with the same Burgers vectors which as is known repel. The rest of the geometrically possible dislocation reactions are brought into five groups that contain 9 typical reactions:

Table 2

Group	No.	Reaction	Number of possible reactions of the type given
	1	$1/3 [\bar{2}110] + 1/3 [1\bar{2}10] = 1/3 [\bar{1}\bar{1}20]$	6
	2	$1/3 [\bar{2}110] + 1/3 [12\bar{1}0] = 1/3 [\bar{3}300]$	6
II	3	$1/3 [\bar{2}110] + 1/3 [\bar{3}\bar{3}00] = 1/3 [1\bar{2}10]$	12
	4	$1/3 [\bar{2}110] + 1/3 [\bar{3}300] = 1/3 [\bar{5}410]$	12
	5	$1/3 [\bar{2}110] + 1/3 [0\bar{3}\bar{3}0] = 2/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$	12
III	6	$[1\bar{1}00] + [10\bar{1}0] = [2\bar{1}\bar{1}0]$	6
	7	$[1\bar{1}00] + [\bar{1}010] = [0\bar{1}10]$	6
IV	8	$1/3 [\bar{2}110] + 1/3 [0003] = 1/3 [\bar{2}113]$	121
V	9	$[1\bar{1}00] + [0001] = [1\bar{1}01]$	12

Reaction 1 corresponds to the interaction of dislocations with the Burgers vectors  $a$  forming a blunt angle between themselves. It is energetically advantageous and can occur in three cases: two dislocations are lying in the basal plane, one dislocation is lying in the basal plane, another is in the prismatic plane of the kind I, and, finally, two dislocations are lying in two prismatic planes of the kind I, intersecting at an angle of  $120^\circ$ .

The possible formation of an edge dislocation from two  $30^\circ$  dislocations (see Fig. 17 a) is an example of this reaction in the basal plane. Another example is the formation of a screw dislocation from two  $60^\circ$  dislocations. During basal glide, the interaction according to this reaction must not lead to considerable hardening, because the new dislocations glide in the same plane. In all other cases there may appear jogs on dislocations leading to hardening and giving rise to point defects. Reaction 2 corresponds to the interaction of two dislocations with the Burgers vector  $a$ , forming an acute angle. From the point of view of minimizing the elastic energy it is disadvantageous and should not take place. During the interaction of dislocations lying in the basal plane a number of kinks will be formed on both dislocations. If one of the intersecting dislocations lies in a basal and the other one in a prismatic plane of kind I, the first dislocation will not change its configuration but there is a jog on the other one, which will be able to glide only in the basal plane. At intersection of two dislocations lying in prismatic planes, the jogs occur on both dislocations.

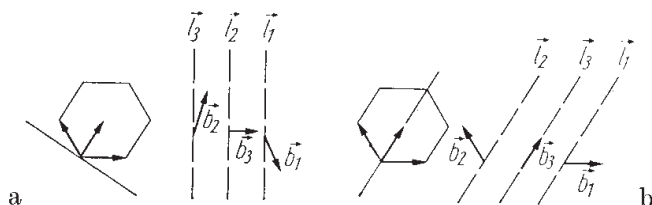


Fig. 17. Schematic diagram showing a) the formation of the edge dislocation from two  $30^\circ$  dislocations; b) the formation of a screw dislocation from two  $60^\circ$  dislocations

Dislocation reaction 3 which is opposite to reaction 2 has an advantage of elastic energy. It can occur in dislocations lying both in basal plane and prismatic planes of the kinds I and II.

Reaction 4 is energetically disadvantageous and in view of this fact dislocations must repel.

The specific feature of reaction 5 is that the criterion of squares does not indicate the direction of the reaction, because the Burgers vectors of the interacting dislocations are perpendicular. The analogous situation is observed at the reactions 8 and 9 when one of the interacting dislocations has the Burgers vector  $c$ .

As it has been said above, additional microscopic considerations are likely necessary to analyse these reactions.

In reactions 6 and 7 as well as in reactions 1 and 2 the energetic balance is determined by the angles between the corresponding Burgers vectors. For reaction 7 this angle is blunt and the reaction can occur at an increase of elastic energy in distinction to reaction 6.

## Acknowledgements

The authors wish to express their thanks to E. M. Nadgornii and A. A. Predvoditelev for the helpful discussion of the manuscript. The support of G. Maligin in the drawings is acknowledged.

## References

1. Yu. A. Osipyan and I. B. Savchenko, Zh. eksper. teor. Fiz., Pisma 7, 130 (1968).
2. J. Hishimura, J. Phys. Soc. Japan 17, 713 (1962).
3. D. C. Reynolds and S. J. Czybak, J. appl. Phys. 31, 94 (1960).
4. J. Chikana and T. Nakayama, J. appl. Phys. 85, 2493 (1964).
5. M. S. Abrahams and A. Dreeben, J. appl. Phys. 36, B8, 16 (1966).
6. J. Auleytner, E. P. Gross, A. A. Kralina, and B. S. Razbirin, phys. stat. sol. 24, K107 (1967).
7. J. Hornstra, J. Phys. Chem. Solids 5, 129 (1958).
8. Yu. A. Osipyan, Yu. I. Fedyaev, and S. A. Shevchenko, Zh. eksper. teor. Fiz. 54, 1706 (1968).
9. N. T. Thompson, Proc. Phys. Soc. B66, 481 (1952).
10. J. P. Hirth, J. appl. Phys. 32, 700 (1961).

В. А. Гражулис, Ю. А. Осипьян

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ДИСЛОКАЦИЯХ В КРЕМНИИ\*

Проведено экспериментальное исследование в области  $1.3 \div 300$  °К спектров электронного парамагнитного резонанса центров, возникающих при пластической деформации монокристаллов Si (спектров D-центров). Показано, что с изменением температуры интенсивность спектров D-центров подчиняется закону Кюри ( $T = 1.3 \div 4.2$  °К). Установлено, что во всем температурном интервале спин-решёточные взаимодействия не дают существенного вклада в уширение линий тонкой структуры – ширина линии определяется диполь-дипольными и обменными взаимодействиями. По ширине линий тонкой структуры сделана оценка величины времени спин-спиновой релаксации:  $\tau_2 \sim 10^{-7}$  сек. В области гелиевых температур проведены измерения времени спин-решёточной релаксации  $\tau_1$ . Показано, что при  $T = 4,3$  °К время  $\tau_1 = 70$  сек. Проведено исследование кинетики образования D-центров в монокристаллах с различными легирующими примесями (P, B). Установлено что D-центры возникают во всех пластически деформированных монокристаллах независимо от концентрации и типа легирующей примеси, а также способа выращивания кристаллов. В кристаллах n-типа D-центры обладают акцепторными свойствами и «коэффициент заполнения» D-центров захваченными электронами  $f \leq 0,2$ . Предлагается интерпретация всех полученных результатов в рамках «дислокационной» модели.

### Введение

Исследование пластически деформированных кристаллов полупроводников методом электронного парамагнитного резонанса представляет большой интерес как в связи с теорией дислокаций, так и с точки зрения изучения магнитных свойств линейных цепочек спинов, если, конечно, допустить, что каждая оборванная связь в ядре дислокации в этих кристаллах может обладать нескомпенсированным спином. В связи с этим нами проводятся эксперименты на монокристаллах Si. Некоторые результаты этих исследований были опубликованы ранее [1, 2]. Было обнаружено, что при пластической деформации в кристаллах Si возникают парамагнитные центры, концентрация которых растёт с увеличением плотности дислокаций (степени деформации

---

\* ЖЭТФ. –1971. – Т. 60, вып.3, – С. 1151–1161.

на активной стадии). Спектр ЭПР этих центров анизотропен, обладает не полностью разрешенной тонкой структурой с шириной линий порядка нескольких эрстед. При  $T = 4,2^\circ \text{K}$  величины g-факторов линий лежат в диапазоне  $2,003 \div 2,009$  и сдвигаются в сторону несколько больших значений при повышении температуры.

По-видимому, не вызывает сомнения, что описанные в [1, 2] центры связаны с дефектами кристаллической решетки. Однако следует иметь в виду, что при пластической деформации кроме дислокаций возникают и точечные дефекты. Последние могут давать различные парамагнитные центры так же, как это происходит при облучении Si. Сравнение спектров ЭПР дефектов, возникающих при деформации и при облучении кристаллов быстрыми электронами, а также сравнение их некоторых физических свойств доказали, что мы имеем дело с дефектами, которые обычно при облучении не возникают. В связи с этим в [1, 2] было сделано предположение, что образующиеся при пластической деформации центры обусловлены электронами оборванных связей, расположенными в ядрах дислокаций с краевыми компонентами.

Для того чтобы окончательно установить природу этих центров, нами были предприняты дальнейшие исследования структуры спектра, а также процессов образования центров в монокристаллах n- и p-типов с различными концентрациями легирующих примесей. Изложение результатов этих исследований является основным содержанием настоящей работы.

Поскольку исследуемые центры связаны с дефектами решетки, возникающими при пластической деформации, и, по-видимому, обусловлены дислокациями, в настоящей работе мы будем называть их, для краткости, D-центрами.

### Методика эксперимента

Так как методическая часть описана достаточно подробно в работе [2], мы здесь отметим лишь те моменты, которые специфичны только для настоящей работы.

Использовались монокристаллы Si, имеющие вид параллелепипеда, ребра которого совпадали с кристаллографическими направлениями [112], [111], [110] и имели размеры соответственно  $3,5 \times 4 \times 9 \text{ мм}^3$ . Деформация осуществлялась вдоль направления [110] сжатием при постоянном напряжении и температуре, равной  $700^\circ \text{C}$ . После деформации образцы в ненагруженном состоянии охлаждались до  $\sim 300^\circ \text{C}$  в течение  $\sim 1$  мин в интенсивном потоке аргона, далее они самопроизвольно охлаждались на воздухе вместе с опорами, на которых осуществлялась деформация. Полное время процесса охлаждения не превышало 30 мин. При таком режиме обработки образцов отжиг центров составлял не более 10% [2].

После деформации с каждого торца образцов предварительно удалялся слой толщиной  $\sim 1$  мм, затем они подвергались механической и химической полировке [2]. Конечный объем образцов составлял  $\sim 90 \text{ мм}^3$ . Измерения велись на трехсантиметровом спектрометре. В области гелиевых температур наблюдался главным образом сигнал дисперсии, а при 77 и  $300^\circ \text{K}$  сигнал поглощения.

## Экспериментальные результаты

1. Исследование спектров ЭПР D-центров при различных температурах может дать информацию о спин-спиновых и спин-решётчных взаимодействиях, характерных для этих центров, и в конечном итоге – о структуре самих центров. Наиболее удобными для таких исследований являются высокоомные кристаллы, поскольку из-за малой глубины скин-слоя сильно легированные кристаллы пригодны для исследований лишь в области низких температур. В связи с этим нами были использованы кристаллы Si p-типа, обладающие при комнатной температуре удельным сопротивлением  $\sim 3 \cdot 10^4$  ом·см, выращенные методом бестигельной зонной плавки в вакууме. Исходная плотность дислокаций  $\sim 5 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР D-центров в этих кристаллах, записанные при разных температурах. Как видно из рисунка, с изменением температуры во всём диапазоне 1,3 ÷ 300 °K ширина линий тонкой структуры остаётся практически неизменной. Однако интенсивность спектра существенно зависит от температуры. Количественные измерения температурной зависимости интенсивности были проведены в области гелиевых температур. При этом записывался сигнал дисперсии в режиме адиабатического быстрого прохождения (АБП) [2]. Так как при прочих равных условиях амплитуда сигнала пропорциональна разности населённостей энергетических уровней, то фактически получаем зависимость  $\chi_0(1/T)$  в относительных единицах, где  $\chi_0$  – статическая магнитная восприимчивость. Как видно из рис. 2, зависимость  $\chi_0(1/T)$  для D-центров в области гелиевых температур удовлетворяет закону Кюри.

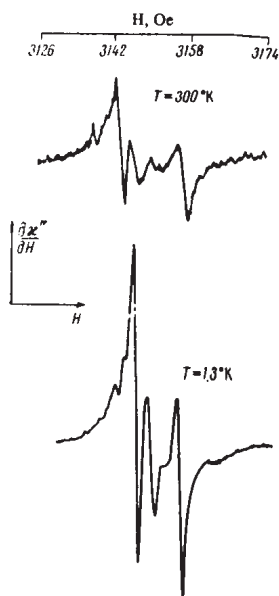


Рис. 1. Спектры ЭПР, записанные для образца  $\rho \sim 3 \cdot 10^4$  ом·см при различных температурах. Постоянное магнитное поле  $H_0$  параллельно кристаллографическому направлению [111]



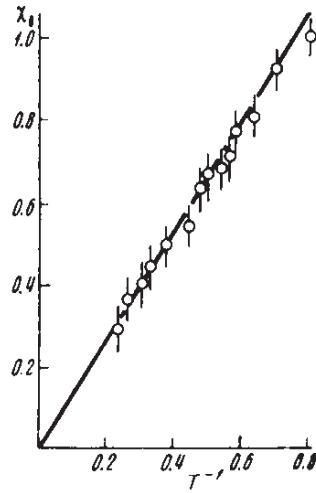


Рис. 2. Зависимость статической магнитной восприимчивости от обратной температуры ( $^{\circ}\text{K}$ )

2. Исследование структуры и формы спектра D-центров при различных режимах записи и ориентациях образца относительно направления магнитного поля показало, что линии спектра обменно сужены. В самом деле, как видно из рис. 3, где изображены спектр D-центров и расчетная гауссова кривая, спектр D-центров обладает длинными крыльями лоренцовского типа. Последнее, как известно [4], свидетельствует о наличии обменных взаимодействий.

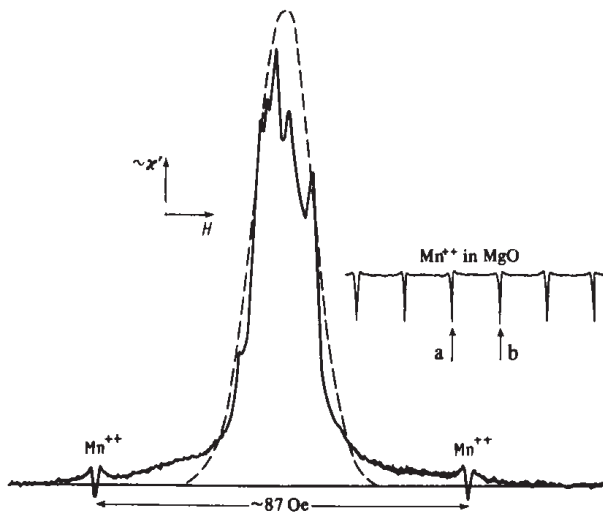


Рис. 3. Сигнал дисперсии в режиме АБП при  $1,3^{\circ}\text{K}$ . Ориентация поля  $H_0$  примерно та же, что и на рис. 1. Сигнал расположен между линиями  $a$  и  $b$  спектра  $\text{Mn}^{2+}$ . Пунктиром изображена расчетная гауссова кривая с интегральной интенсивностью примерно равной интенсивности спектра D-центров. Ширина этой кривой принята равной ширине спектра на уровне  $\sim 1/2$  его амплитудного значения

В связи с полученными результатами представляет интерес изучение процессов насыщения различных участков спектра, что позволит непосредственно выяснить, существуют ли взаимодействия между электронами, резонансные поля которых лежат внутри одной линии и внутри различных линий тонкой структуры. Для этого спектр записывался по сигналу дисперсии ( $T=1,3^\circ\text{K}$ ) в режиме АБП, а затем устанавливалась величина поля  $H_0$ , соответствующая, например, максимуму правой крайней линии тонкой структуры (рис. 3). Если предположить, что линии спектра «идеально неоднородно» уширены и, следовательно, состоят из изолированных спиновых пакетов, то при малой амплитуде модуляции магнитного поля  $H_M \ll \Delta H$ , где  $\Delta H$  – ширина этой линии, повторными прохождениями через резонанс разрушается намагниченность спиновых пакетов, лежащих только в узком интервале  $H_0 \ll H_M$ . Поэтому при повторной записи спектра через промежуток времени, малый по сравнению со временем спин-решёточной релаксации (см. далее), можно было ожидать, что в месте их насыщения будет наблюдаться провал [2]. Однако в нашем случае линия спектра насыщалась практически как целое и провал отсутствовал. При этом соотношение между линиями остальных частей спектра существенно не менялось. Если подобные эксперименты проводились с какой-либо из центральных частей спектра, то возникал небольшой провал на месте этой линии и уменьшалась амплитуда сигнала, так как спектр был слабо разрешен.

3. Измерение времени спин-решёточной релаксации нами было проведено лишь в области гелиевых температур. Спектр насыщался повторными прохождениями через резонанс в режиме АБП и через некоторое время  $t$  записывался снова. Тем самым фиксировалось восстановление разности населённостей энергетических уровней.

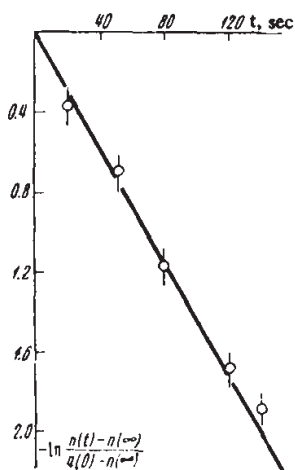


Рис. 4. Изменение разности населённостей энергетических уровней со временем после насыщения ( $T = 1,3^\circ\text{K}$ )

Повторяя такие измерения, можно получить зависимость разности населённостей  $n$  от времени. Как видно из рис. 4, система стремится к равновесию

по экспоненциальному закону  $n(t) = n(\infty) + [n(0) - n(\infty)]\exp(-t / \tau_1)$ , где  $\tau_1$  – время спин-решёточной релаксации. При  $T=1,3$  °К время  $\tau_1 \approx 70$  сек. Определение температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации показало, что в области гелиевых температур имеет место зависимость типа  $\tau_1^{-1} \sim T$ .

При измерении времени  $\tau_1$  в процессе насыщения спектра нами наблюдалось явление «аномальной» потери намагниченности образца при повторных проходах спин-системы через резонанс в условиях АБП. Этот эффект проиллюстрирован на рис. 5. Как видно из этого рисунка, время между двумя последующими прохождениями  $\Delta t \sim 3$  сек и, следовательно,  $\Delta t \ll \tau_1$ . Поэтому можно было ожидать уменьшения сигнала (при двукратном прохождении) за счет процесса спин-решёточной релаксации (по крайней мере по порядку величины), равного  $\Delta t/\tau \sim 5\%$  [3].

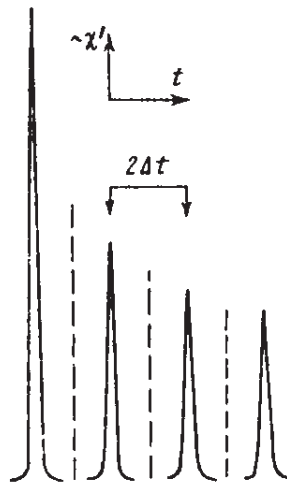


Рис. 5. Уменьшение сигнала при повторных прохождениях через резонанс в режиме АБП. Спектр записывался только при изменении поля в одном направлении. Время между двумя последующими прохождениями  $\Delta t \approx 3$  сек ( $T = 1,3$  °К).

Однако фактическое уменьшение сигнала оказалось значительно большим, а именно,  $\sim 40\%$ . В связи с этим явлением, во избежание большой погрешности определения  $\tau_1$ , после насыщения спектра через некоторый промежуток времени проводилось лишь одно измерение его интенсивности. Для определения интенсивности через некоторый другой промежуток времени спектр насыщался повторно.

4. Образование D-центров в кристаллах Si с различными типами легирующих примесей представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, необходимо выяснить, оказывают ли влияние электрически активные примеси на процессы генерации и исчезновения D-центров и, во-вторых, имеется ли взаимнооднозначное соответствие между концентрацией D-центров с величиной относительной деформации на различных стадиях.

Нами были проведены эксперименты на широком классе монокристаллов *n*- и *p*-типов с содержанием примесей (P, B) в интервале от  $10^{11} \div 10^{12}$  до  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Исследования показали, что D-центры возникают при пластической деформации всех монокристаллов независимо от типа и концентрации легирующей примеси, а также способа выращивания этих кристаллов. Некоторые количественные результаты касающиеся кинетики образования D-центров в кристаллах Si при деформации, приведены на рис. 6. Верхние кривые представляют собой зависимости величины деформации в (%) от времени в (мин) при предельных касательных напряжениях, действующих в плоскостях скольжения типа {111}. Точки на кривых соответствуют моментам окончания деформации. При выбранных размерах образца воспроизводимость кривых не хуже (5 ÷ 10%). Нижние кривые отражают зависимости интегральных интенсивностей ( $N_D$ ) спектров D-центров от времени. Графики  $N_D(t)$  построены таким образом, что максимальные значения  $N_{D \text{ max}}$  по порядку величины равны. В отдельных случаях наблюдались существенные отклонения к меньшим значениям, которые, возможно, обусловлены флуктуациями механических свойств этих кристаллов.

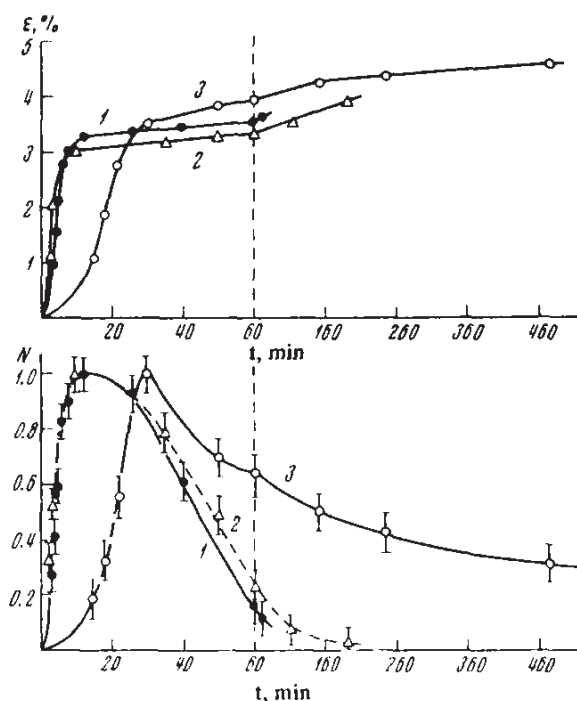


Рис. 6. Верхние кривые представляют собой зависимости величины деформации  $\epsilon$  (%) от времени  $t$  (мин). Масштаб времени – нелинейный. Образцы деформированы при постоянных значениях касательных напряжений  $\sim 4,5 \text{ кг/мм}^2$ , действующих в плоскостях скольжения типа {111}. Нижние кривые отражают зависимости интегральных интенсивностей спектров D-центров: 1 – для образцов с  $\rho \sim 3 \cdot 10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}$ ; 2 – для образцов с концентрацией фосфора  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; 3 – для образцов с концентрацией бора  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Как видно из рис. 6, концентрация D-центров при постоянных напряжениях и температуре является функцией многих параметров:  $\epsilon$ ,  $\dot{\epsilon}$ ,  $t$ . На первой стадии деформации величина  $\dot{\epsilon}$  велика, так как идет процесс генерации D-центров. На второй стадии величина  $\dot{\epsilon}$  мала – идет процесс уменьшения концентрации со временем. При этом наличие донорной примеси почти несущественно, в то время как в образцах с акцепторной примесью наблюдается существенно иной ход зависимости  $N_D(t)$  по сравнению с нелегированными кристаллами.

5. В силу сделанных ранее предположений [1, 2] о дислокационной природе D-центров, а также учитывая то обстоятельство, что дислокации являются электрически активными дефектами, представляет большой интерес выяснить, как влияет наличие D-центров в монокристаллах Si на зарядовое состояние донорных примесей в области низких температур. С этой целью нами были проведены эксперименты на пластически деформированных кристаллах Si с концентрацией фосфора  $\geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 7 показаны спектры ЭПР, записанные по сигналу дисперсии в режиме АБП при 1,3 °К. Кривая 1 соответствует контрольному образцу: наблюдаются две интенсивные линии фосфора и очень слабая центральная линия. В результате пластической деформации возникают D-центры и интенсивность линий фосфора падает (кривая 2). Уменьшение концентрации D-центров на второй стадии деформации приводит к восстановлению интенсивности линий фосфора (кривая 3).

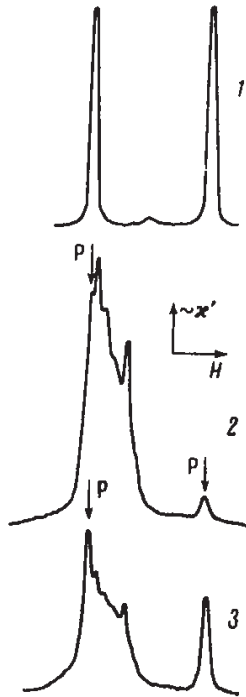


Рис. 7. Сигналы дисперсии, записанные в режиме АБП при  $T = 1,3 \text{ }^\circ\text{K}$ : 1 – для исходного образца с содержанием фосфора  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , который прошел термообработку, но не был деформирован; 2, 3 – для пластически деформированных образцов

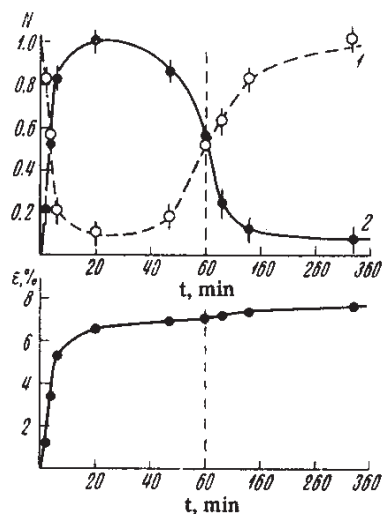


Рис. 8. Верхние кривые: 1 – зависимость интегральной интенсивности сигнала P от времени, 2 – зависимость интегральной интенсивности спектра D-центров от времени. Масштаб времени – нелинейный. Внизу приведена зависимость величины деформации  $\epsilon$  (%) от времени. Деформация осуществлялась при касательных напряжениях в плоскостях скольжения {111}, равных  $\sim 9,5 \text{ кг/мм}^2$

Результаты количественных измерений интегральных интенсивностей этих спектров при различных деформациях приведены на рис. 8. Как видно из этого рисунка, кривая 1, представляющая собой зависимость  $N_p(t)/N_p(0)$  (здесь  $N_p(t)$  – концентрация парамагнитных атомов фосфора), в первом приближении является «зеркальным» отображением кривой 2: последняя соответствует зависимости  $N_D(t)/N_{D \max}$ . Нижняя кривая на рис. 8 отображает зависимость величины деформации исследуемых кристаллов от времени при постоянной температуре и действующем на образец напряжении.

### Обсуждение результатов

Проведённые экспериментальные исследования пластически деформированных кристаллов кремния показали, что D-центры возникают во всех кристаллах независимо от способов их выращивания (бестигельная зонная плавка в вакууме и по способу Чехральского), при которых в монокристаллах присутствуют различные концентрации кислорода ( $10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), а также независимо от типа и концентрации легирующей примеси (P, B). Из этого вытекает, что, во-первых, на образование D-центров примеси не оказывают непосредственного влияния и следовательно, центры обусловлены сугубо решёточными дефектами, т. е., прежде всего, оборванными валентными связями, возникающими в процессе пластической деформации; во-вторых, парамагнетизм этих дефектов не связан с захватом и потерей электронов, так как вид спектра, а также процессы возникновения D-центров одинаковы в кристаллах n- и p-типов. Это означает, что дефекты решётки парамагнитны в электронейтральном состоянии.



Таковыми могут быть только «большие» дефекты, обусловленные скоплением оборванных связей, поскольку элементарные дефекты, как правило, в электро-нейтральном состоянии непарамагнитны, т. е. оборванные валентные связи благодаря перекрытию волновых функций образуют конфигурацию, суммарный спин которой оказывается равным нулю [5].

Поскольку электроны оборванных связей сильно локализованы, все решеточные дефекты обладают, как правило, глубокими энергетическими уровнями [3, 6]. В случае D-центров энергия ионизации  $E_i \gg kT$  вплоть до комнатной температуры. Это следует из того, что центры остаются неионизованными и сигнал наблюдается даже при  $T \approx 300$  °K (рис. 1).

Учитывая сказанное выше, на основании полученных экспериментальных результатов можно сделать некоторые выводы.

1. Расстояние между взаимодействующими спинами (несмотря на то, что максимально достижимое значение концентрации D-центров мало и не превышает  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) соизмеримо с постоянной решетки. В самом деле, коль скоро парамагнитные электроны D-центров сильно локализованы, перекрытие их волновых функций, а следовательно, и наличие обменных взаимодействий возможно лишь в том случае, когда расстояние между соседними спинами порядка постоянной решетки. Из этого, кстати, также следует, что мы действительно имеем дело с группами близко расположенных центров.

2. При расстоянии между спинами порядка постоянной решетки  $a$  уширение линий за счет только дипольных взаимодействий будет порядка  $\mu_0/a^3$  ( $\mu_0$  – магнетон Бора), что при  $a \sim 4$  Å дает величину  $\sim 100$  э. Поскольку экспериментально наблюдается ширина линий тонкой структуры, равная нескольким эрстедам, можно сделать вывод, что присутствующее обменное взаимодействие сильно сужает линии в их центральной части, благодаря чему в спектре и присутствуют длинные крылья лоренцовского типа.

3. Исследование процессов насыщения различных участков спектра позволяет сделать заключение, что каждой линии тонкой структуры соответствуют группы спинов, резонансные поля которых имеют близкие значения; благодаря наличию спин-спиновых взаимодействий происходит передача возбуждений между спинами, по крайней мере, в пределах одной группы, так как линии спектра насыщаются как целое. Группы спинов, резонансные поля которых лежат в пределах различных линий, «изолированы» друг от друга, поскольку насыщение одной линии тонкой структуры не приводит к насыщению других линий. Такими свойствами могут обладать дислокации. Действительно, расстояние между оборванными связями в ядрах дислокаций с краевыми компонентами может быть порядка постоянной решетки и поэтому возможно взаимодействие между парамагнитными электронами соседних связей. С другой стороны, поскольку расстояние между дислокациями в среднем велико (даже при плотности  $10^8$  см<sup>-2</sup>), спины, расположенные на различных дислокациях, практически изолированы друг от друга. В этом случае эквивалентные дислокации и будут давать упомянутые выше группы спинов. Присутствие нескольких линий в спектре может быть объяснено наличием некоторой анизотропии и, следовательно, преимущественных кристаллографических направлений, вдоль которых ориентируются дислокации одинаковых типов. Очевидно, что с повы-

шением температуры деформации дислокации в плоскостях скольжения будут распределяться все более изотропно, и поэтому можно было бы ожидать в этом случае постепенного исчезновения тонкой структуры в спектре.

4. Наличие обменных взаимодействий, вообще говоря, может привести к упорядочению в системе спинов даже в том случае, когда мы имеем дело с линейными цепочками [7, 8]. В работе Покровского [8] при обсуждении полученных нами результатов [2] было высказано предположение, что наличие тонкой структуры в спектре D-центров, возможно, связано с возбуждением спиновых волн на цепочках спинов конечной длины, обусловленных дислокациями. Однако последовательная интерпретация всех экспериментальных результатов в рамках этой модели наталкивается на ряд трудностей. Прежде всего отсутствует сколько-нибудь существенное влияние электрически активной примеси на форму спектра, как это можно было бы ожидать в случае спиновых волн на цепочках примерно равной длины [3]. Далее, имеет место линейная зависимость  $\chi_0(1/T)$  (рис. 2), что, вообще говоря, трудно объяснить, если предположить, что мы имеем дело с упорядоченной системой спинов. Тем не менее такая интерпретация привлекательна, но для окончательных выводов, по-видимому, необходимы дополнительные исследования.

5. Явление «аномальной» потери намагниченности при прохождении спин-системы через резонанс в режиме АБП может быть объяснено наличием спин-спиновых взаимодействий. (Подобные эффекты были обнаружены при исследовании парамагнитных примесей в кремнии [3] и объяснены дискретной спиновой диффузией, обусловленной сверхтонкими взаимодействиями электронов с ядрами  $\text{Si}^{29}$ .) Однако конкретный механизм взаимодействия между спинами, ответственный за потерю намагниченности, не установлен.

6. Из рис. 1 видно, что ширина линий тонкой структуры практически не зависит от температуры. Это убедительно говорит о том, что спин-решеточные взаимодействия являются слабыми по сравнению со спин-спиновыми ( $\tau_1 \gg \tau_2$ , где  $\tau_2$  – время спин-спиновой релаксации) и поэтому спин-решеточные взаимодействия не дают существенного вклада в уширение линий. В связи с этим по ширине линий тонкой структуры можно оценить порядок величины  $\tau_2$ . Оказывается, что  $\tau_2 \sim 10^{-7}$  сек.

7. Измерения времени спин-решеточной релаксации показали, что процесс релаксации идет по экспоненциальному закону (рис. 4). Это говорит о том, что систему спинов можно считать двухуровневой. При участии в процессе релаксации большего числа уровней обычно наблюдаются значительные отклонения от экспоненциальности [9]. В области гелиевых температур  $\tau_1^{-1} \sim T$ . Последнее означает, что процесс релаксации при этих температурах сопровождается, главным образом, прямыми переходами спинов с участием только одного фона. В случае многофононных процессов обычно наблюдаются степенные зависимости от  $T$  [4].

8. Исследование кинетики образования D-центров в процессе пластической деформации показали (рис. 6), что концентрация центров не является однозначной функцией времени (величины деформации). Введение в кристалл той или иной легирующей примеси приводит к некоторым изменениям их механических свойств. Это в конечном итоге сказывается на процессах

генерации и исчезновения D-центров. На первой стадии деформации, когда происходит интенсивная генерация дислокаций, концентрация D-центров растет почти пропорционально величине  $\epsilon$ . На второй стадии происходит постепенное уменьшение концентрации центров. Последнее может быть объяснено различными явлениями: уменьшением средней плотности дислокаций за счет коагуляции малых дислокационных петель в большие, уменьшением числа перегибов на дислокациях, изменением типа дислокаций и т. п. Наиболее быстрый спад концентрации происходит в чистых кристаллах. Это означает, что уменьшение числа парамагнитных центров не связано с процессами диффузии электрически активной примеси к оборванным связям. При наличии диффузии процесс уменьшения концентрации в чистых кристаллах шел бы медленнее, чем в примесных. Таким образом, мы приходим к выводу, что химическая примесь влияет на процессы образования D-центров лишь постольку, поскольку она влияет на пластические свойства кристалла, т. е. на движение и генерацию дислокаций. Следует здесь отметить, что в работе [1] нами наблюдалось изменение формы спектра в процессе пластической деформации кристалла. Исследования, проведенные в [2], а также в настоящей работе, показывают, что изменение формы спектра имеет место только в области больших деформаций, когда сильно искажается форма образца и сказывается влияние анизотропии g-фактора на ширину и даже на положение линии тонкой структуры. При  $\epsilon \leq 5\div 6\%$  этот эффект, как правило, не существен.

9. В кристаллах n-типа образование D-центров приводит к уменьшению числа парамагнитных атомов донорной примеси (рис. 7). Вообще говоря, эффект можно было бы попытаться объяснить не захватом донорных электронов, а процессами диффузии атомов примеси, в данном случае атомов P, к ядрам дислокации, образованием связей Si-P и переходом фосфора в результате этого в непарамагнитное состояние. Однако, как уже отмечалось ранее, процессы диффузии маловероятны. Это подтверждается также и тем, что центральная линия в спектре P, чувствительная к пространственному распределению атомов фосфора, не претерпевает аномальных изменений как на начальных, так и на конечных стадиях деформации. Учитывая, что кривая  $N_p(t)$  является «зеркальным» отображением кривой  $N_D(t)$  мы приходим к выводу, что именно D-центры ответственны за уменьшение интенсивности линий P и, следовательно, в кристаллах n-типа они обладают акцепторными свойствами – часть электронов переходит с уровней фосфора на уровни D-центров, расположенные более глубоко в запрещенной зоне. Однако существенным является то обстоятельство, что число D-центров, способных захватить электроны, много меньше их общего количества, т. е. коэффициент заполнения захваченными электронами D-центров  $f \ll 1$ . Если учесть, что D-центр, захвативший один электрон, перестает быть парамагнитным и, следовательно, не дает вклада в интегральную интенсивность спектра, то легко показать, что для величины  $f$  справедливо равенство

$$f = \frac{N_p(0) - N_p(t)}{N_D(t) + N_p(0) - N_p(t)}$$

Здесь все обозначения те же, что и ранее. Определяя интегральные интенсивности спектров D-центров и фосфора, соответствующие одинаковой деформации, можно определить, пользуясь этим выражением, и коэффициент  $f$ . Оказалось, что  $f \sim 0,2$ .

Необходимо сказать несколько слов о погрешности определения величины  $f$ . Для построения графиков зависимостей  $N_p(t)$  и  $N_D(t)$  в относительных единицах (рис. 8) достаточно проводить все измерения в одинаковых условиях и режим записи спектров, вообще говоря, несуществен. Однако, при определении значения  $f$  нужно сравнивать интегральные интенсивности спектров Р и D-центров, поэтому необходимо, чтобы условия прохождения через резонанс Р и D-центров были одинаковы. В противном случае эффекты прохождения могут привести к значительной погрешности, поскольку спектр записывается в режиме АБП, а времена спин-решёточных релаксаций при  $T = 1,3$  °К для Р и D-центров отличаются более, чем на порядок [9]. В нашем случае спектры записывались таким образом, чтобы условия АБП выполнялись достаточно строго как для Р, так и для D-центров. Тем не менее, эффект «обрезания» крыльев и спектре D-центров приводит к тому, что мы получаем несколько заниженное значение величины  $N_D$  (при сравнении с  $N_p$ ), а это, в свою очередь, означает, что результат для  $f$  несколько завышен. Оценки показывают, что в самом худшем случае эта погрешность все же не более 30%.

Многочисленные экспериментальные исследования электрических свойств пластически деформированных монокристаллов Ge, Si [10, 11] показывают, что акцепторными свойствами такого типа обладают дислокации с краевыми компонентами. Оборванные связи в ядрах дислокации оказываются способными захватить один электрон и при этом они заряжаются отрицательно. Поскольку расстояние между связями порядка постоянной решетки, возникает кулоновское взаимодействие между электронами, благодаря чему даже в области низких температур электроны захватываются лишь связями, достаточно удаленными друг от друга. В результате этого коэффициент заполнения оборванных связей оказывается  $\ll 1$ . Как следует из термодинамических расчетов, сделанных Ридом [8] в предположении, что акцепторный дислокационный уровень расположен на расстоянии 0,2 эв от дна зоны проводимости, для чисто краевой дислокации  $f \sim 0,1$ . Заметим, что наличие в кристалле дислокаций с меньшими краевыми компонентами может привести к некоторому возрастанию среднего значения  $f$ . Таким образом, мы приходим к выводу, что полученный результат для  $f$  находится в качественном согласии с теоретически предсказанным значением.

### Заключение

Учитывая результаты исследований методом ЭПР «радиационных» эффектов, а также результаты исследований электрических свойств дислокаций в кристаллах полупроводников, мы приходим к следующему выводу: вся совокупность полученной нами информации о свойствах спектров D-центров (см. также [2]) свидетельствует о том, что D-центры обусловлены электронами «болтающихся» связей в ядрах дислокаций с краевыми компонентами и,

следовательно, представляют собой линейный цепочки спинов, расположенных на расстоянии порядка постоянной решетки друг от друга. В связи с этим необходимо отметить, что исследование пластически деформированных кристаллов Si методом ЭПР проводилось также в работах [12, 13], однако, при этом не был зафиксирован сигнал чисто «деформационного» происхождения. Это, по-видимому, было связано с высокой температурой деформации кристаллов ( $\geq 900$  °C), при которой обычно уже не удается зафиксировать в образцах достаточную концентрацию каких-либо парамагнитных центров из-за процессов отжига.

В работах [14, 15] при исследовании деформированных кристаллов Si наблюдался некоторый сигнал ЭПР, и авторами было сделано предположение, что он связан с дислокациями. Однако в отличие от наших результатов спектр состоял только из одной линии шириной  $\sim 11$  э с почти изотропным g-фактором, меняющимся от образца к образцу в диапазоне  $2,0032 \div 2,0053$ ; энергия активации для процесса отжига равна 1,36 эв (вместо  $\sim 2$  эв в нашем случае [2]); не было замечено наличия обменных взаимодействий; исходя из ширины линии, Вёлер и др. [15] пришли к выводу, что парамагнитные электроны достаточно сильно удалены друг от друга и, вероятно, локализованы на перегибах дислокаций. Окончательно природа этих центров не установлена, но, по-видимому, не вызывает сомнения, что и в этом случае дислокации играют не последнюю роль, поскольку было обнаружено, что имеется некоторая корреляция между изменением сигнала и изменением дислокационной структуры при отжиге образцов [15].

### Литература

1. В. А. Гражулис, Ю. А. Осипьян. Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках. Новосибирск, 1969, ч. 1, стр. 374.
2. В. А. Гражулис, Ю. А. Осипьян. ЖЭТФ, **58**, 4, 1259, 1970.
3. G. Feher. Phys. Rev., **114**, 1219, 1959. (перевод в сб. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, ИИЛ, 1962).
4. Л. А. Сорин, М. Б. Власова, В. Д. Левандовский. Введение в радиоспектроскопию парамагнитных кристаллов, Наукова думка, Киев, 1969.
5. Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, Н. В. Чепелева. УФН, **83**, 3, 433, 1964.
6. W. T. Read. Phil. Mag., **45**, 119, 775, 1954.
7. А. М. Косевич, В. А. Шкловский. ЖЭТФ. **55**, 39, 1131, 196S.
8. В. Л. Покровский. Письма в ЖЭТФ. **11**, 4, 233, 1970.
9. A. Honig. E. Stupp. Phys. Rev., **117**, 69, 1960. (перевод в сб. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, Г ТИЛ, 1962).
10. W. Schröter, R. Labusch. Phys. St. Sol, **36**, 539, 19G9.
11. W. Schröter. Phys. St. Sol., **21**, 211, 1967.
12. W. T. Read. L. Pearson. Rep. Conf. Defects in Solids, S143, London, 1955.
13. G. Feher, The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, S128, J. Wiley, 1959.
14. H. Alexander, R. Labusch, W. Sander. Sol. St. Comm., **3**, 357, 1965.
15. F. D. Wöhler, H. Alexander, W. Sander. J. Phys. Chem. Sol., **31**, 1381, 1970.

Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, И.Б. Савченко

## ИНФРАКРАСНОЕ ГАШЕНИЕ ФОТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ\*

Ранее [1] сообщалось о наблюдении нового эффекта в CdS, названного нами фотопластический эффект (ФПЭ). Эффект состоял в сильном увеличении сопротивления кристалла пластической деформации под действием света с длиной волны, близкой к краю собственного поглощения. В дальнейшем, нам удалось наблюдать этот эффект также в селениде цинка, причем величина эффекта доходила до 100% от первоначального напряжения течения. Вслед за этим фотопластический эффект был обнаружен на кристаллах ZnO [2].

В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении инфракрасного гашения фотопластического эффекта.

Монокристаллические образцы сульфида кадмия n-типа с темновой концентрацией носителей около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и удельным сопротивлением 0,1 ом·см, имеющие форму призмы и размеры  $3 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$ , подвергались одноосному сжатию вдоль длинного ребра с направлением  $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ . При этом пластическая деформация осуществлялась за счет скольжения в базисной плоскости. Деформация проводилась в температурном интервале от 50 до  $175^\circ\text{C}$  со скоростью  $5 \cdot 10^{-4} \text{ см/мин}$ . Для возбуждения ФПЭ использовалась лампа накаливания К-30, свет от которой через систему линз и интерференционные светофильтры с полушириной пропускания порядка  $100 \text{ \AA}$  фокусировался на образец. Источником ИК света служила ксеноновая лампа ДКСШ – 1000 м. Основной (зеленый) и ИК свет падали на противоположные вертикальные грани образца, причем потоки менялись для основного света в пределах  $10^{11} \div 10^{13} \text{ фотон/сек}$ , ИК света –  $10^{13} \div 10^{15} \text{ фотон/сек}$ .

На рис. 1 приведена часть диаграммы сжатия, где демонстрируется ИК гашение ФПЭ. По оси абсцисс отложено время нагружения, ординатой диаграммы является разность напряжений  $(\sigma - \sigma_0)$ , где  $\sigma$  – полное напряжение в образце и  $\sigma_0$  – напряжение отсчета.

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 13, вып. 11. – С. 622–624.



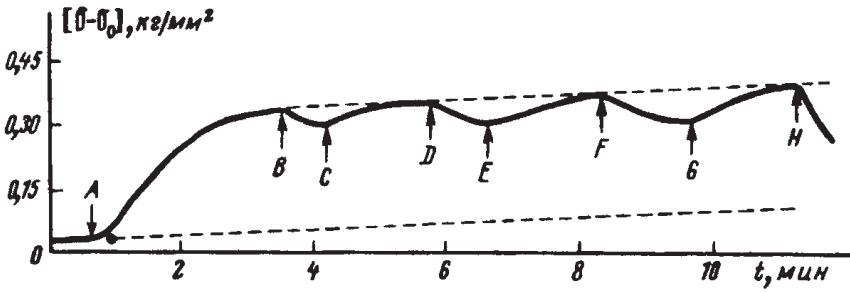


Рис. 1. ИК гашение ФПЭ:  $T = 100^\circ\text{C}$ , в точке А включение зеленого света  $5300 \text{ \AA}$ , точки В и С включение и выключение ИК света  $8000 \text{ \AA}$ , точки D и E, F и G, соответственно, для  $8700$  и  $9130 \text{ \AA}$ , H – выключение зеленого света

На участке пластической деформации образца в точке А кристалл освещался основным светом ( $5300 \text{ \AA}$ ), возбуждающим ФПЭ. В момент облучения наблюдалось сильное упрочнение, напряжение резко повышалось, затем наступало насыщение. Упрочнение  $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$  составляет около 20%.

В стадии насыщения ФПЭ и точках В, D, F кристалл дополнительно освещался ИК светом с длиной волны  $8000$ ,  $8700$  и  $9130 \text{ \AA}$ , соответственно. В точках С, E и G ИК свет выключался.

Из данных рис. 1 ясно видно снижение напряжения течения, т. е. разупрочнение кристалла под действием ИК света. Величина разупрочнения для  $\lambda = 9130 \text{ \AA}$  составляют около 20% от величины ФПЭ.

На рис. 2 представлена спектральная характеристика инфракрасного гашения ФПЭ, снятая при температуре  $75^\circ\text{C}$ . За величину гашения ФПЭ взято отношение разупрочнения под действием ИК света к упрочнению, вызываемому зеленым светом ( $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ ). Из рис. 2 видно, что максимум величины гашения ФПЭ приходится на значение энергии фотонов  $1,33 \text{ эв}$ , что близко к найденному Бьюбом одному из максимумов ( $1,35 \text{ эв}$ ) ИК гашения фотопроводимости в CdS [3]. ИК гашение наблюдалось во всем интервале температур от  $50$  до  $175^\circ\text{C}$  и слабо зависело от спектрального состава первичного света, возбуждавшего ФПЭ.

Наблюдение явления ИК гашения подтверждает центральный механизм ФПЭ, состоящий в следующем. Под действием света, соответствующего краю собственного поглощения, образуются электронно-дырочные пары с различным временем жизни электронов и дырок в свободном состоянии [3]. Локализуясь на уровнях прилипания [4], дырки образуют в кристалле систему локальных заряженных центров, взаимодействие которых с дислокациями определяет упрочнение кристалла при освещении (фотопластический эффект). Дополнительное освещение ИК светом приводит к отрыву дырок с уровней прилипания и повышению эффективности рекомбинации. Этот процесс, с одной стороны, гасит фотопроводимость (из-за понижения концентрации электронов в зоне проводимости), с другой стороны, он приводит также к гашению ФПЭ, так как понижается концентрация локальных заряженных центров, связанных с нахождением дырок на уровнях прилипания.

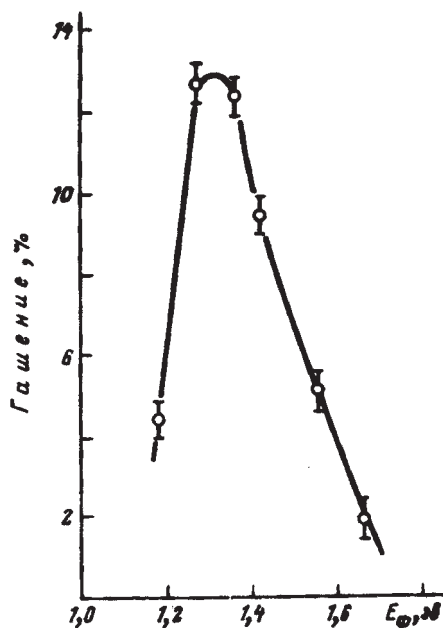


Рис. 2. Спектральная зависимость ИК гашения ФПЭ,  $T = 75^\circ\text{C}$

Следует отметить, что с точки зрения этой модели понятным становится известный ранее факт уменьшения величины ФПЭ с повышением температуры [1].

Настоящая статья имеет своей целью сообщение факта ИК гашения ФПЭ и предложение в самом общем виде возможной модели процессов лежащих в его основе.

Что касается результатов, относящихся к исследованиям детального механизма и кинетики, указанных процессов, то мы надеемся сообщить об этом в дальнейшем.

### Литература

1. Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко. Письма в ЖЭТФ, 7, 130, 1968.
2. L. Carlsson, Ch. Svensson. J. Appl. Phys., 41, No. 4, 1970.
3. R.H. Bube. Phys. Rev., 99, No. 4, 1955.
4. Ричард Бьюб. Фотопроводимость твердых тел, 1966.

Ю.А. Осипьян, В.Б. Тимофеев, Э.А. Штейнман

## РАССЕЯНИЕ ЭКСИТОНОВ НА ДИСЛОКАЦИЯХ В КРИСТАЛЛАХ CdSe\*

Исследованы релаксационные свойства экситонов в кристаллах CdSe при наличии дислокаций, вводимых путем пластического деформирования. Измерены времена жизни экситонов в зоне по методу насыщения поглощения в экситон-фононном спектре. Установлено, что рассеяние экситонов на дислокациях в кристаллах CdSe носит неупругий характер. Проведены оценки сечения неупругого взаимодействия экситона со структурными дефектами.

Исследования релаксационных свойств квазичастиц (электронов, экситонов и пр.) в кристаллах, содержащих кристаллические дефекты, являются весьма существенными для понимания природы взаимодействия подвижного, нелокализованного возбуждения со статическим, локальным дефектом. Целью настоящего исследования было изучение динамических свойств экситонов в зависимости от содержания структурных дефектов кристалла. Нам представляется, что качественное проявление взаимодействия экситонов с дислокациями состоит в следующем. Если рассеяние экситона на статическом дефекте происходит упругим образом\*\*, то такое взаимодействие может существенно повлиять на время поперечной релаксации экситонов, изменить длину свободного пробега экситона, а также ширину экситонной линии при условии, что эффективная частота соударений по каналу взаимодействия экситон – дислокация больше затухания по каналу взаимодействия экситон-фонон. Однако упругие взаимодействия вряд ли существенно изменят времена жизни экситонов в зоне, а следовательно, квантовый выход люминесценции, связанной с излучательной аннигиляцией экситонов. Если соударения экситонов с дислокациями происходят неупругим образом, то такое взаимодействие, в противоположность упругому, должно изменить времена жизни экситонов, а следовательно, повлиять на распределение экситонов в зоне и выход экситонной люминесценции. Ранее нами было установлено [2], что в кристаллах с высокой

\* ЖЭТФ. – 1972, – Т. 62, вып.1. – С. 272–279.

\*\* Процесс упругого взаимодействия экситона с дислокацией аналогичен процессу упругого рассеяния экситона на деформационном потенциале, в частности на деформационных акустических фонах [1].

плотностью дислокаций квантовый выход экситонной люминесценции падает, а распределение интенсивности в спектре отвечает сильному нарушению равновесного распределения экситонов в зоне.

Таким образом, информация о характере взаимодействия экситонов с дислокациями может быть получена путем исследования релаксационных свойств экситонов в кристалле при наличии и в отсутствие дислокаций. С этой целью было экспериментально исследовано поведение времени жизни экситона в зоне в зависимости от содержания дислокаций в кристаллах CdSe.

1. Метод экспериментального определения времени жизни экситонов основан на исследовании зависимости коэффициента поглощения в экситон-фононной области спектра от плотности мощности падающего излучения (так называемое явление насыщения поглощения в экситон-фононном спектре полупроводника, изученное ранее [3]). Поглощение происходит в антистоксовой области экситон-фононного спектра и характеризуется законами сохранения:

$$\hbar\omega = E_g - G + \hbar^2 k^2 / 2m_s - \hbar\Omega(-k), \tag{1}$$

где  $\hbar\omega$  – энергия фотона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $\hbar\Omega$  – энергия оптического фонона,  $G$  и  $\hbar^2 k^2 / 2m$  – соответственно энергии диссоциации и движения экситона (см. рис. 1, а).

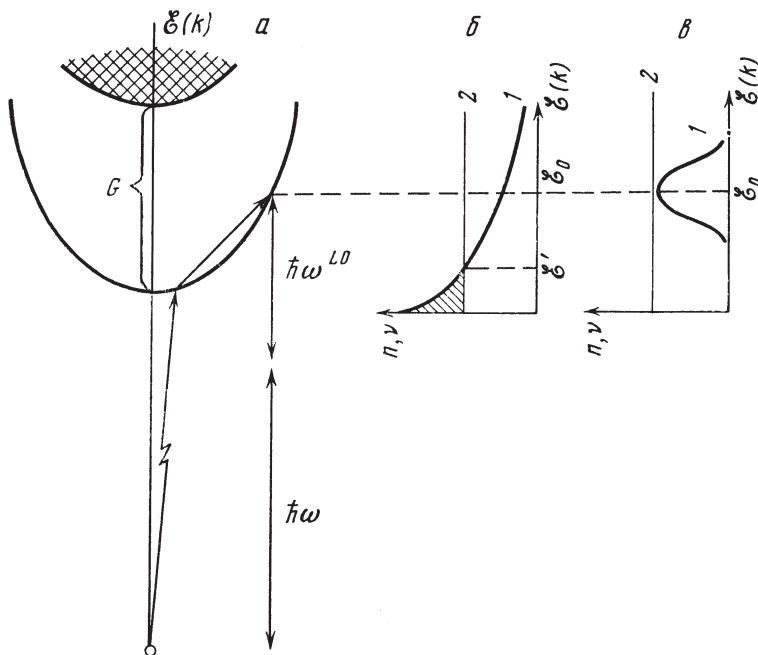


Рис. 1. Энергетическая диаграмма экситон-фононного перехода с абсорбцией LO-фонона (а).

Иллюстрация равновесного (б) и неравновесного (в) распределения экситонов в зоне в условиях их монохроматического возбуждения. Кривые 1 и 2 – распределения чисел заполнения соответственно экситонов и фононов.

Коэффициент экситон-фононного поглощения  $\alpha$  в области переходов, сопровождающихся абсорбцией фононов, определяется разностью чисел заполнения  $n(\mathbf{k})$  – экситонов и  $\nu(\mathbf{k})$  – фононов, которая, в свою очередь, зависит от плотности мощности излучения,

$$\alpha = \hbar\omega \sum_k W(k, \omega)(\nu - n), \quad (2)$$

где  $W(k, \omega)$  – функция, характеризующая вероятность оптического перехода под действием излучения. Только в слабом поле, когда число возбужденных экситонов пренебрежимо мало, коэффициент поглощения не зависит от  $P$  и равен:

$$\alpha_0 = \hbar\omega \sum_k W(k, \nu)\nu. \quad (2')$$

Понятно, что зависимость коэффициента поглощения от  $P$  будет определяться релаксационными свойствами экситонов. Так, в [3] показано, что если внутризонная релаксация экситонов вдоль энергетической оси происходит быстрее ухода (гибели) экситона из зоны, то поведение коэффициента экситон-фононного поглощения при изменении плотности мощности оказывается следующим:

$$\alpha = \alpha_0 / (1 + f_1 P), \quad (3)$$

а параметр насыщения  $f_1$  равен

$$f_1 = \frac{\alpha \exp(-\xi_0 / kT)}{\nu \hbar\omega \sum_k \exp(-\xi(k) / kT)} \overline{\Delta t_{exc}}, \quad (4)$$

где  $\xi_0$  – значение энергии движения экситона,  $\overline{\Delta t_{exc}}$  – интегральное время жизни равномерно распределенных в зоне экситонов.

Если внутризонная продольная релаксация оказывается более медленным процессом в сравнении с гибелью экситона в каждой точке зоны (условие  $\tilde{\tau}(\xi) > \Delta t_{exc}$ ), распределение генерируемых светом экситонов оказывается неравновесным, а коэффициент поглощения от плотности мощности зависит следующим образом:

$$\alpha = \alpha_0 / \sqrt{1 + f_2 t}. \quad (5)$$

Параметр насыщения  $f_2$  равен

$$f_2 = \frac{\pi \hbar \alpha_0 \sqrt{2}}{m_s^3 / 2\omega \nu \sqrt{\xi}} \tau_{ph} \Delta t_{exc}(\xi) \quad (6)$$

где  $\tau_{ph}$  – время жизни LO-фонона, а  $\Delta t_{exc}(\xi)$  – время жизни экситона с энергией движения  $\xi$ .

2. Исследования выполнялись на монокристаллах CdSe, выращенных из газовой фазы. Для измерений отбирались наиболее совершенные в смысле стехиометрического состава и минимального содержания примесей и структурных

дефектов образцы. Так, например, исходная плотность дислокаций составляла  $N_D \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Дислокации вводились в кристалл путем пластического деформирования кристаллов при температуре  $150^\circ \text{ C}$  по методу, описанному в [3]. Варьируя степень пластического деформирования  $\epsilon$  вплоть до  $\epsilon = 7\%$ , мы могли получить набор образцов с плотностями дислокаций в интервале  $10^2 \div 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Измерения насыщения экситон-фононного поглощения от плотности мощности выполнялись с использованием лазера на рубине с модулированной добротностью (плотность мощности излучения  $\sim 20 \text{ Мвт} \cdot \text{см}^{-2}$ , длительность импульса  $\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ ). Коэффициент поглощения измерялся путем сравнения мощности сигналов  $P_0$  на входе и  $P$  – на выходе из кристалла, регистрируемых фотодетекторами с помощью скоростного широкополосного ( $100 \text{ МГц}$ ) осциллографа. Измерения коэффициентов поглощения осуществлялись в динамическом диапазоне мощностей от 10 до  $10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Измерения зависимости коэффициента экситон-фононного поглощения выполнялись при температурах  $T = 80 \div 100^\circ \text{ K}$ . При варьировании температуры в таком интервале стабильным по частоте рубиновым лазером можно было возбуждать экситоны с волновыми векторами в интервале от  $2 \cdot 10^6$  до  $4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  (соответствующий энергетический интервал в экситонной зоне составляет  $7 \text{ мэВ}$ ). Отметим, что выбор нижнего значения температуры связан с красной границей экситон-фононного спектра (при  $\hbar\omega < E_g - G + \xi(k) - \hbar\Omega$  излучение лазера оказывается в области прозрачности кристаллов CdSe). При высоких температурах излучение рубинового лазера близко к области прямых междузонных переходов.

3. На рис. 2 представлена зависимость оптической плотности кристаллов CdSe от величины плотности мощности излучения в координатах  $\ln P/P - \lg P_0$ . Кривые рис. 2, а отвечают недеформированным кристаллам (плотность дислокаций  $\leq 10^2 \text{ см}^{-2}$ ) и температурам соответственно  $86, 93$  и  $105^\circ \text{ K}$ . Кривые рис. 2, б иллюстрируют при тех же температурах насыщение поглощения в пластически деформированных кристаллах, для которых степень деформации составляла  $\epsilon = 3\%$ , а результирующая плотность краевых дислокаций равнялась  $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Каждая кривая отвечает оптическим переходам в различные части экситонной зоны (энергия генерируемых светом экситонов  $\xi(k)$  растет с номером кривой). Пересечение кривых с осью ординат соответствует предельным значениям оптических плотностей кристалла, отвечающим нулевой мощности  $P_0 = 0$ .

Прежде всего возникает вопрос о том, каков механизм насыщения поглощения в деформированных кристаллах CdSe. Для его выяснения мы выполнили исследование экситонного спектра люминесценции, возбуждаемого лазером на рубине непосредственно в экситон-фононной области спектра поглощения. При сильном насыщении поглощения в месте экситонной зоны, куда совершается оптический переход (например,  $\xi_0$  на рис. 1), числа заполнения экситонов и фононов становятся близкими  $n(k_0) \rightarrow v(k_0)$ . Если релаксация экситонов вдоль энергетической оси происходит быстрее, чем уход экситонов из зоны (т. е. механизм насыщения дифференциальный), то распределение экситонов в зоне оказывается неравновесным и, как результат этого, экситон-фононная люминесценция имеет заведомо спонтанный и неравновесный характер (см. рис. 1, в).

Если продольная релаксация экситонов является более быстрым процессом, чем их затухание в зоне, то спонтанная экситон-фононная люминесцен-

ция отвечает равновесному распределению экситонов в зоне. При этом в условиях сильного насыщения поглощения в области экситонной зоны, близкой к  $k = 0$ , может сложиться инверсное распределение экситонов по отношению к ЛО-фононной зоне, т. е.  $n(k) > v(k)$  при  $|k| < |k'|$  (см. заштрихованную область на рис. 1, б). Как результат этого, вблизи красной границы экситон-фононного спектра может возникнуть индуцированная люминесценция при условии  $\alpha l \geq 1$  ( $\alpha$  – отрицательный коэффициент поглощения, а  $l$  – толщина образца).

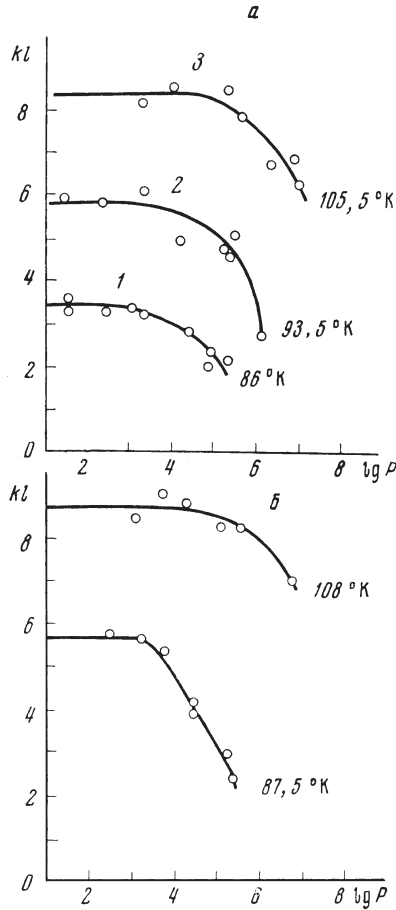


Рис. 2. Насыщение поглощения в экситон-фононном спектре CdSe с ростом плотности мощности излучения. а – недеформированные кристаллы,  $\epsilon=0$ ; б – степень пластической деформации  $\epsilon=3\%$ .

Индукцированная экситон-фононная люминесценция, наблюдается в недеформированных кристаллах CdSe при мощностях возбуждающего лазерного излучения начиная с  $5 \cdot 10^5 \text{ вт}\cdot\text{см}^{-2}$  и выше. На рис. 3 приведено распределение интенсивности в спектре индуцированной люминесценции недеформированных монокристаллов при  $T = 100^\circ\text{K}$ , возбуждаемой рубиновым лазером.



На рисунке указана красная граница экситон-фононного спектра, вычисленная с учетом локального разогрева кристалла. В деформированных кристаллах при тех же мощностях возбуждения индуцированная люминесценция отсутствует. Это свидетельствует о том, что в деформированных кристаллах время жизни экситона по крайней мере меньше времени релаксации по энергии в противоположность кристаллам, практически свободным от дислокаций. Само же явление насыщения поглощения в деформированных кристаллах имеет дифференциальный характер.

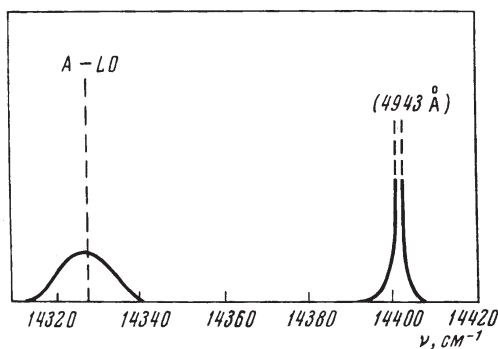


Рис. 3. Распределение в спектре индуцированной экситон-фононной люминесценции недеформированных кристаллов при  $T = 100 \text{ }^\circ\text{K}$ , возбуждаемой рубиновым лазером. На рисунке указано положение красной границы экситон-фононного спектра (A-LO) и линии лазера.

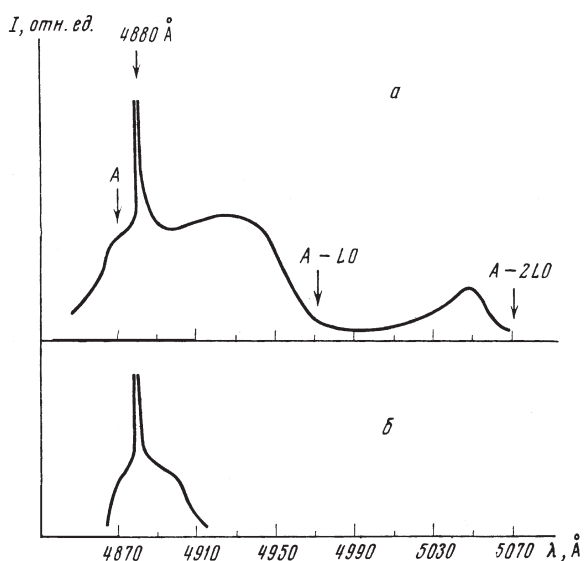


Рис. 4. Распределение в спектре спонтанной экситон-фононной люминесценции кристаллов CdS при монохроматическом возбуждении ( $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ ) в случае равновесного (а) и неравновесного (б) распределения экситонов в зоне.

Целесообразно отметить, что о характере внутризонной релаксации экситонов и о соотношении между временем жизни экситонов в зоне и временем их продольной релаксации можно качественно судить по самому спектру спонтанной экситон-фононной люминесценции, возникающей при монохроматическом возбуждении экситонов (например, в соответствии с законом сохранения (1)). Для иллюстрации этого на рис. 4 мы приводим два распределения в спектре спонтанной экситон-фононной люминесценции кристаллов CdS, где кривая *a* отвечает спектру кристаллов, свободных от дислокаций, а *б* – кристаллам, в которых концентрация краевых дислокаций составляла  $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Люминесценция при  $T=77^\circ \text{ К}$  возбуждалась аргоновым лазером, при этом светом генерировались «монохроматические» экситоны с энергией движения  $\sim 26 \text{ мэв}$  и волновыми векторами  $\sim 10^7 \text{ см}^{-1}$ . В первом случае распределение в спектре спонтанной люминесценции отвечает равномерно распределенным в зоне экситонам [4], а во втором – существенно неравновесным.

Процедура определения времен жизни экситонов состояла в следующем. Сначала определялись параметры насыщения  $f_1$  и  $f_2$  из кривых рис. 2 по формуле, справедливой для области слабой нелинейности (когда  $\alpha l - \ln(P_0/P) < 1$ ) [3],

$$f_1 = \frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0(P_0 - P)} \left( \alpha l - \ln \frac{P_0}{P} \right) = \frac{1}{2} f_2,$$

где  $\alpha_0$  и  $\alpha_1$  – коэффициенты экситон-фононного и фонового поглощения. Затем с помощью выражений (4) и (6) рассчитывались времена жизни для случаев равномерно и неравномерно распределенных в зоне экситонов. В таблице приведены найденные значения параметров  $f_1$  и  $f_2$ , а также рассчитаны времена жизни экситонов  $t_1$  и  $t_2$  соответственно для недеформированных ( $N_D \sim 10^2 \text{ см}^{-2}$ ) и деформированных ( $N_D \sim 10^7 \text{ см}^{-2}$ ) кристаллов.

$\varepsilon = 0$			$\varepsilon = 3\%$		
$(T, ^\circ\text{K})$ $E_\rho, \text{эВ}$	$f_1$	$t_1, \text{сек}$	$(T, ^\circ\text{K})$ $E_\rho, \text{эВ}$	$f_2$	$t_2, \text{сек}$
$86^\circ$ $1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$84^\circ$ $1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
$93^\circ$ $3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$108^\circ$ $9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что время жизни равномерно распределенных экситонов  $t$  падает с ростом температуры. Этот результат согласуется с ранее установленными [3] и связан, по-видимому, с процессом распада экситонов на фонах [5]. Времена жизни экситонов в деформированных кристаллах оказываются существенно (почти на два порядка) более короткими по сравнению с кристаллами, практически свободными от дислокаций. Этот результат коррелирует с фактами сильного падения квантового выхода

экситон-фононной люминесценции, а также нарушением равновесного распределения экситонов в зоне, судя по спектрам спонтанной люминесценции при монохроматическом возбуждении, в кристаллах с высокой плотностью краевых дислокаций. Действительно, среднее время релаксации экситонов по энергии на интервал порядка  $kT$  есть

$$\tilde{\tau}(\xi) = kT\tau(\xi) / 2mS^2,$$

где  $\tau(\xi)$  – среднее время жизни экситона в состоянии с волновым вектором  $\mathbf{k}(\xi)$  (время поперечной релаксации), а  $S$  – скорость звука в кристалле\*. Оценки показывают, что  $T \sim 10^2$  °К,  $\tilde{\tau}(\xi) \sim 10^{-10}$  сек. Это время на порядок меньше времени жизни экситонов в недеформированных кристаллах и примерно на порядок больше времени жизни экситонов в деформированных.

Сильное уменьшение (почти на два порядка) времени жизни экситонов в кристаллах с большой плотностью дислокаций, по-видимому, объясняется процессами неупругого взаимодействия экситона – движущейся квазичастицы и дислокации – локального, пространственно протяженного дефекта. Зная скорость и время жизни экситона, а также концентрацию структурных дефектов, отвечающих заданной плотности дислокаций (в нашем случае  $n \sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при  $\epsilon = 3\%$ ), можно оценить сечение о неупругого соударения экситона с дислокациями по формуле  $\sigma = 1/nv\tau$ , где  $v$  и  $\tau$  – скорость и время жизни экситона. При  $T = 97^\circ$  К значение  $\sigma$  оказалось равным  $\approx 10^{-10}$  см<sup>2</sup>.

Остановимся на вопросе, связанном с механизмом неупругого взаимодействия экситона с дислокацией. Дислокация как статический дефект решетки не может непосредственно вызвать диссоциацию (распад) экситона, энергия которого лежит ниже дна зоны проводимости, что следует из закона сохранения энергии. Энергия, достаточная для распада экситона, могла бы быть получена за счет его кинетической энергии, однако в наших экспериментах энергия движения генерируемых светом экситонов всегда меньше энергии связи, кроме того,  $G < kT$ . Неупругий процесс диссоциации экситона при взаимодействии со статическим дефектом еще более маловероятен, так как для осуществления такого процесса необходимо, чтобы экситон сталкивался с возбужденным дефектом, энергия возбуждения которого переходила бы к экситону и была достаточной для его ионизации.

Более вероятным нам представляется механизм неупругого взаимодействия, состоящий в ионизации экситонами локальных дефектов, связанных с дислокациями. При этом экситон исчезает, отдавая свою энергию возбуждения на освобождение электрона или дырки, связанных с дислокацией. Отметим, что такого типа механизм аналогичен процессу фотоионизации экситонами центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах, установленному ранее в работах [6–7]. Если справедливы представления о механизме ионизации экситоном структурного дефекта, то такое явление неупругого взаимодействия должно сопровождаться дополнительным возрастанием

\* Здесь учитываются релаксационные процессы при взаимодействии с акустическими фононами. Оптические фононы в нашем случае не принимают участия в процессах релаксации, так как энергия движения возбуждаемых светом экситонов меньше энергии оптического LO-фонона.

фотопроводимости при оптическом возбуждении в экситон-фононной части спектра, поскольку сам экситон является нейтральным, «нетокопроводящим» образованием.

Выяснение деталей механизма неупругого взаимодействия экситонов с дислокациями составит предмет наших дальнейших исследований.

### Литература

1. А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов. ЖЭТФ, **28**, 151, 1955.
2. Yu. A. Osipyan, E. A. Shteinman, V. B. Timofeev. Phys. Stat. Sol., **32**, K 121, 1969.
3. А. Ф. Дите, В. Б. Тимофеев, В. М. Файн, Э. Г. Ящин. ЖЭТФ, **58**, 450, 1970.
4. Б. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, Б. С. Разбирин. УФН, **103**, 431, 1971.
5. А. А. Липник. ФТТ, **3**, 2322, 1961.
6. L. Arker, E. Taft. Phys. Rev., **81**, 678, 1951.
7. U. R. Philipp, E. A. Taft. Phys. Rev., **106**, 671, 1957.

Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко

## ОБ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ И КИНЕТИКЕ ФОТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА\*

На основе порученных ранее экспериментальных данных [1, 6] описывается модель фотопластического эффекта (ФПЭ). Приводятся экспериментальные данные по изучению влияния типа дислокаций на характер и величину ФПЭ и результаты исследования кинетики процесса спада ФПЭ в зависимости от степени деформации и температуры.

Ранее нами сообщалось о наблюдении в сульфиде кадмия фотопластического эффекта [1]. Эффект выражался в сильном упрочнении кристалла на стадии пластического течения под действием видимого света. По отношению к действию света эффект был обратим, и его максимальная величина соответствовала значениям длин волн, близким к краю собственного поглощения. В дальнейшем этот эффект наблюдался и на других кристаллах типа  $A^{II}B^{VI}$ : ZnO, ZnSe [2, 3].

Анализ экспериментальных результатов привел нас к следующей модели ФПЭ.

Под действием света, соответствующего краю собственного поглощения, в CdS и его аналогах образуются электронно-дырочные пары с различным временем жизни электронов и дырок в свободном состоянии [4]. Локализуясь на определенных центрах [5], имеющих сечение захвата свободной дырки в  $10^4$ – $10^6$  большее, чем сечение захвата свободного электрона, дырки образуют в кристалле систему локальных заряженных центров, взаимодействие которых с дислокациями и определяет упрочнение кристаллов под действием света.

В соответствии с этой моделью понижение концентрации локальных заряженных центров должно приводить к уменьшению величины фотоупрочнения. Это и наблюдалось нами в экспериментах по инфракрасному гашению фотопластического эффекта [6].

Дополнительное освещение кристалла инфракрасным светом приводило к отрыву дырок с локальных центров и к повышению эффективности рекомбинации. Этот процесс, с одной стороны, приводит к гашению фотопроводимости (из-за понижения концентрации электронов в зоне проводимости), с другой

---

\* ФТТ. – 1972. – Т. 14, вып. 7. – С. 1993–1995.

стороны, он приводит также к гашению ФПЭ, так как понижается концентрация связанных дырок, а вместе с этим и концентрация локальных заряженных центров, тормозящих дислокации.

Можно полагать, что зарядовое состояние дислокации существенным образом влияет на сам факт возможности фотопластического эффекта или во всяком случае на его величину.

Анализ атомарного строения дислокаций в кристаллической решетке типа вюрцита (к этому типу относятся все исследованные кристаллы) показал, что дислокации, реализующие базисное скольжение, могут быть электрически заряжены, в то время как дислокации в плоскостях призмы I и II рода оказываются электрически нейтральными [7].

На рис. 1 показана структура шестидесятиградусной дислокации с вектором Бюргера  $b = 1/3\langle 1\bar{2}10 \rangle$ . Такие дислокации типичны при базисном скольжении. Из рис. 1 видно, что ядро дислокации состоит из односортовых атомов с одной оборванной связью на атом. В зависимости от того, являются ли эти атомы элементами II или VI группы, дислокация может проявлять либо донорные, либо акцепторные свойства (принимать или отдавать электроны, достраиваясь до химически устойчивой конфигурации).

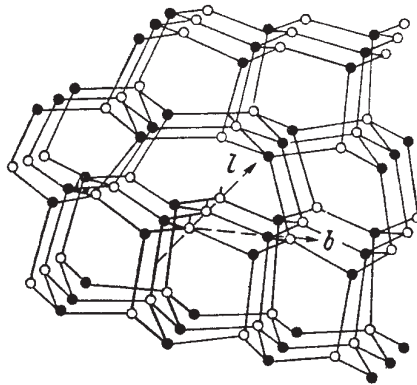


Рис. 1. Кристаллическая структура вюрцита.  
Шестидесятиградусная дислокация (0001),  $b = 1/3\langle 1\bar{2}10 \rangle$ .

В случае наличия мелких донорных уровней, поставляющих электроны в зону проводимости, дислокация, захватывая часть этих электронов, может оказаться отрицательно заряженной линией. Вероятно, такой случай реализуется в кристаллах CdS, так как все они, как правило, являются полупроводниками *n*-типа.

В противоположность этому, как видно из рис. 2, дислокации, ответственные за призматическое скольжение, состоят из чередующихся разнородных атомов II и VI групп [7]. Следует полагать, что такая дислокация не должна быть электрически активной и нести на себе суммарный электрический заряд.

Для исследования вопроса о том, будет ли влиять различие в типе дислокаций на характер и величину ФПЭ, нами были предприняты опыты по изучению

влияния света на пластическую деформацию при базисном и призматическом скольжении.

Из монокристалла сульфида кадмия нарезались образцы двух разных ориентации: в одних образцах активными плоскостями скольжения были базисная плоскость (0001) и призматическая плоскость I рода, в других – активными плоскостями скольжения являлись призматические плоскости I и II рода.

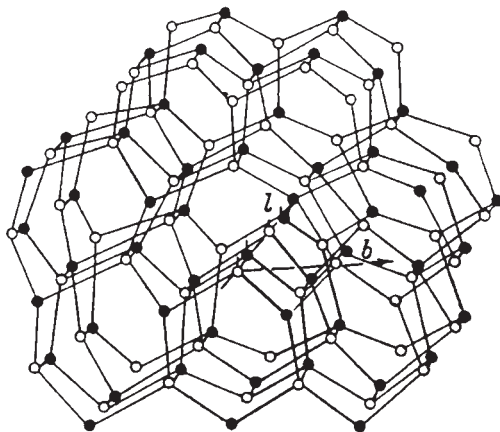


Рис. 2. Кристаллическая структура вюрцита. Краевая дислокация  $(10\bar{1}0)$ ,  $b = 1/3(\bar{1}2\bar{1}0)$

Монокристаллические образцы сульфида кадмия *n*-типа с удельным сопротивлением  $0.1 \div 1$  ом·см, имеющие форму призмы и размеры  $3 \times 3 \times 6$  мм, подвергались одноосному сжатию вдоль длинного ребра призмы с направлением  $(11\bar{2}3)$ .

Деформация проводилась при  $t = 75 \div 250^\circ \text{C}$  со скоростью  $5 \cdot 10^{-4}$  см/мин. Для возбуждения ФПЭ использовалась лампа накаливания К-30, свет от которой через систему линз фокусировался на образец. опыты проводились следующим образом: кристалл деформировался при определенной температуре, при этом записывалась кривая нагружения, на участке перехода из области упругого сжатия на стадию пластического течения образец освещался. Как только величина напряжения ФПЭ достигала стационарного значения, свет выключался. Кристалл разгружался и остывал до температуры, ниже предыдущей на  $30^\circ$ . Таким образом, величины напряжений пластического течения записывались в темноте и при облучении кристалла светом в температурном интервале  $250\text{--}75^\circ \text{C}$ .

На графике рис. 3 представлена температурная зависимость напряжения пластического течения кристалла в темноте и при освещении. При базисном скольжении напряжения пластического течения для освещенного образца (кривая 2) выше, чем для неосвещенного (кривая 1). По мере повышения температуры разница в величинах напряжений убывает и при температуре, превышающей  $220\text{--}230^\circ \text{C}$ , кривые сливаются, так как при этих температурах ФПЭ не наблюдается.



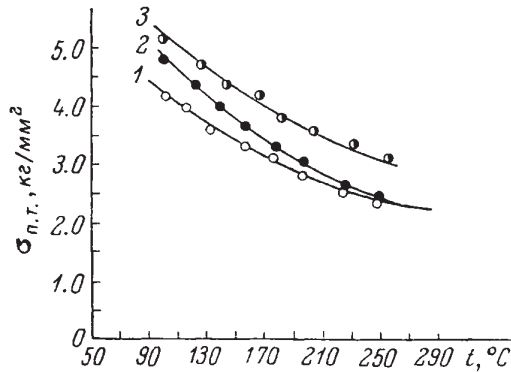


Рис. 3. Температурная зависимость напряжения пластического течения  $\sigma_{n.t.}$  в CdS при базисном и призматическом скольжении. 1, 2 – базисное скольжение (1 – неосвещенный образец, 2 – освещенный образец); 3 – призматическое скольжение

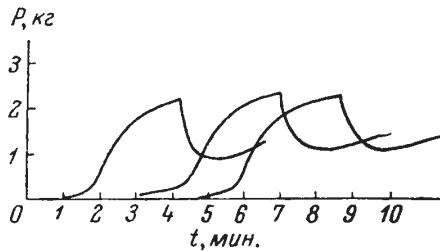


Рис. 4. Кривые спада ФПЭ после выключения света

Первые же опыты показали, что если в некоторый момент времени облучить кристалл светом, то стационарное значение напряжения пластического течения (насыщение) достигается не сразу, а лишь через некоторое время после начала освещения. Аналогично этому и при выключении освещения напряжения, обусловленные действием ФПЭ, исчезают не мгновенно.

Это может быть связано с двумя типами процессов. Во-первых, характерные времена установления равновесия в электронной подсистеме могут быть достаточно длительными и существенным образом зависеть от температуры. Во-вторых, релаксация напряжений после выключения света может быть связана с перестройкой дислокационной структуры. Такого типа релаксация напряжений должна зависеть от величины суммарной пластической деформации, накопившейся в образце к данному моменту времени.

Исследование первого типа релаксации связано со сравнительным изучением кинетики фотопроводимости и ФПЭ, результаты этого исследования будут изложены в дальнейшем.

В настоящей работе изложены результаты исследования кинетики процесса спада ФПЭ в зависимости от степени деформации и температуры. Результаты, о которых идет речь, получены при базисном скольжении на образцах CdS, приготовленных вышеописанным способом.

На рис. 4 приведены типичные кривые релаксации ФПЭ после выключения света при различных степенях предшествующей пластической деформации.

Оказалось, что форма кривых спада ФПЭ для всех степеней пластической деформации может быть удовлетворительно описана экспонентой

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где  $\tau$  – время релаксации – зависит от степени деформации и температуры. Это видно из рис. 5, где в полулогарифмическом масштабе зависимость относительной величины спада напряжения от времени выражается веером прямых, угол наклона которых зависит от степени деформации.

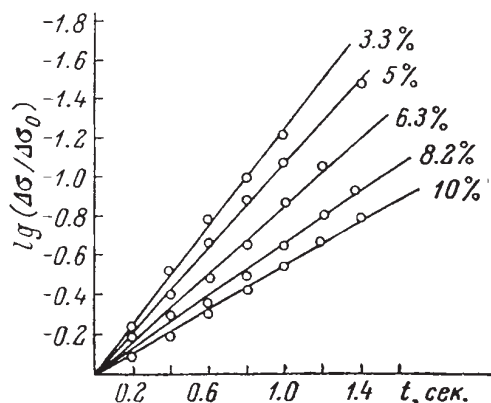


Рис. 5. Веер прямых, выражающих зависимость относительной величины спада напряжения ФПЭ от времени в логарифмическом масштабе. Около прямых указана величина  $\epsilon$

Рис. 6 и 7 демонстрируют зависимость времени релаксации от степени деформации и температуры. Можно видеть, что время релаксации мало меняется в интервале деформации до 4÷5%, а далее резко возрастает. Это, вероятно, связано с увеличением плотности дислокаций и с затруднением их движения.

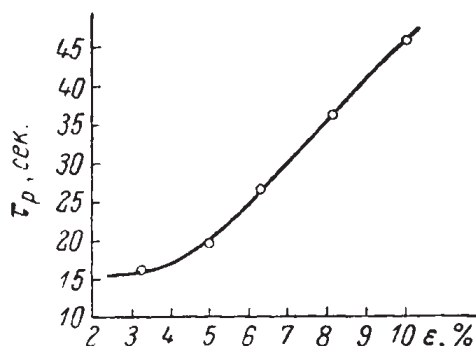


Рис. 6. Зависимость времени релаксации ФПЭ после выключения света от степени деформации. Температура испытания 100° С

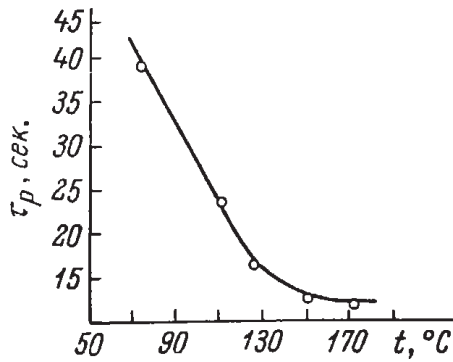


Рис. 7. Температурная зависимость времени релаксации.  $\epsilon = 5\%$

Температурная зависимость времени релаксации снималась в интервале деформаций, не превышающих 5%. С повышением температуры наблюдается изменение времени релаксации, что также можно связать с увеличением подвижности дислокаций.

#### Литература

1. Ю. А. Осипьян, И. Б. Савченко. Письма ЖЭТФ, 7, 130, 1968.
2. L. Carlsson, Ch. Svensson. Sol. St. Commun., 7, 147, 1968.
3. L. Carlsson, Ch. Svensson. J. Appl. Phys., 41, 4, 1970.
4. R. H. Bube. Phys. Rev., 99, 4, 1965.
5. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ, М., 1966.
6. Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко, И. Б. Савченко. Письма ЖЭТФ, 13, 622, 1971
7. I. A. Osipyan, I. S. Smirnova. Phys. Stat. Sol., 30, 19, 1968.

В. С. Бобров, Ю. А. Осипьян

## О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗУПРОЧНЕНИИ МЕТАЛЛОВ\*

Изменение температуры  $T$  в процессе пластической деформации вызывает изменение напряжения пластического течения  $\sigma$ . Исследования выполнены для монокристаллов и поликристаллов Pb, Sn и Zn в диапазоне температур от 1.6 до 300° K. Основные результаты приводятся для монокристаллов Pb. В исследованном диапазоне температур изменение  $T$  на градус вызывает изменение  $\sigma$  на  $0.2 \div 0.7\%$ . Полученные результаты, по-видимому, в значительной степени объясняют разупрочнение металлов при прохождении электрического тока (см., например, [3]).

Существуют многочисленные данные об изменении пластических свойств кристаллов под действием различных факторов (свет [1], сверхпроводящие переходы [2], прохождение электрического тока [3], электрическое поле [4]), которые трактуются как результат взаимодействия дислокаций с электронной системой. Однако нужно иметь в виду, что такого рода физические воздействия на кристалл, наряду с изменением электронного состояния, могут изменять и его температуру, влияя таким образом на его пластические свойства [5]. И это необходимо учитывать при обсуждении механизмов влияния различных воздействий на напряжение пластического течения  $\sigma$ .

В настоящей работе было проведено прямое экспериментальное исследование возможного изменения  $\sigma$  при небольшом изменении температуры  $T$  металлов в процессе пластической деформации. В опытах использовались монокристаллы Pb и Zn и поликристаллы Pb и Sn. Ниже будут приведены результаты для монокристаллов Pb. Для других исследованных металлов изменение  $\sigma$  при изменении  $T$  носит аналогичный характер.

Образцы с характерными размерами  $4 \times 4 \times 12$  мм<sup>3</sup> деформировались сжатием при скорости перемещения ползуна испытательной машины от 5 до 100 мк/мин. Температура изменялась нагревателем на образце (изменение  $T$  на несколько градусов за 10–15 сек.) и контролировалась термометрами, которые находились в контакте с поверхностью образца. Диапазон исследованных температур – от 1.6 до 300° K. В случае  $T$  ниже критической температуры

---

\* ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 11. – С. 3266–3268.

сверхпроводящего перехода к образцам прикладывалось магнитное поле больше критического.

На рис. 1, а показан вид кривой деформации при изменении  $T$ . Увеличение  $T$  в процессе пластической деформации вызывает заметное разупрочнение, а последующий возврат к исходной  $T$  – упрочнение образца. Величина изменения  $\sigma$  при нагреве и охлаждении  $|\Delta\sigma|$  примерно одинакова. В упругой же области увеличение  $T$  вызывает увеличение  $\sigma$ , связанное с тепловым расширением образца (рис. 1, б). Если образец находился в жидкой (гелиевой или азотной) ванне, то небольшие токи через нагреватель не вызывали заметного изменения  $T$ , и изменение  $\sigma$  в этом случае также отсутствовало. В тех случаях, когда изменение  $T$  вызывало заметное изменение коэффициента упрочнения (в основном при  $T > 20^\circ \text{K}$ ),  $\Delta\sigma$  определялось как среднее по начальному и конечному наклонам стационарной кривой деформации.

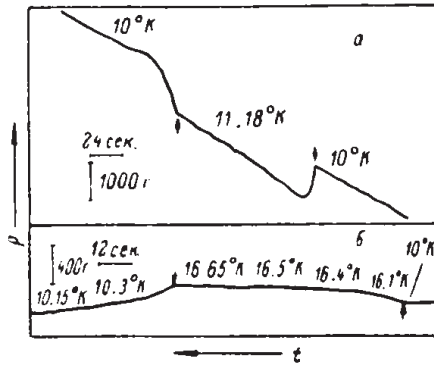


Рис. 1. Вид кривой (а) деформации при изменении температуры ( $T$ ).  $P$  – нагрузка на образце,  $t$  – время.  $|\Delta\sigma|/\sigma=0.5\%$ ;  $\sigma=6.2 \text{ кг/мм}^2$ . Изменение  $P$  при изменении  $T$  в упругой области после остановки (б) ползуна испытательной машины.  $|\Delta\sigma|/\sigma=0.25\%$ ;  $\sigma=4.2 \text{ кг/мм}^2$

Температурная зависимость относительного изменения  $\sigma \left( \frac{|\Delta\sigma|}{\sigma} \right)$ , нормированного на относительное изменение  $T$  ( $|\Delta T|/T$ ), показана на рис. 2, а ( $T$  – начальная температура деформируемого образца,  $\Delta T$  – разница между конечной – установившейся – и начальной температурами образца). Результаты усреднялись по  $10 \div 25$  измерениям на серии из 10 образцов. Наблюдаются две области в зависимости  $\frac{|\Delta\sigma|}{\sigma} / \frac{|\Delta T|}{T}$  от  $T$ . При  $T < 20^\circ \text{K}$   $\frac{|\Delta\sigma|}{\sigma} / \frac{|\Delta T|}{T}$  относительно слабо зависит от  $T$ , а при  $T > 20^\circ \text{K}$  эта величина возрастает с повышением температуры. Зависимость  $|\Delta\sigma|/\sigma$  от  $|\Delta T|/T$  при  $|\Delta T| < 10^\circ$  приблизительно линейна и в пределах погрешности измерений, зависимость  $(1/|\Delta T|)(|\Delta\sigma|/\sigma)$  от  $\sigma$  не велика (рис. 2, б, в для одного из образцов при  $T=10^\circ \text{K}$ ). В исследованном диапазоне скоростей деформирования с учетом погрешности измерений не обнаружено заметной скоростной зависимости  $|\Delta\sigma|$ .

В опытах наблюдались следующие средние значения  $|\Delta\sigma|/\sigma$  при изменении  $T$  на  $1^\circ$ :  $0.6 \div 0.7\%$  для  $5$ ,  $0.3 \div 0.4$  для  $10$  и  $0.2 \div 0.3\%$  для  $T \geq 20^\circ \text{K}$ . На некоторых

образцах эта величина  $(1/|\Delta T|)(|\Delta\sigma|/\sigma)$  достигала  $(2 \div 3\%)$  при гелиевых температурах и до 1% – при азотных температурах. Изменение  $\sigma$  при увеличении  $T$  часто сопровождалось обратным зубом текучести. Иногда зуб текучести наблюдался и при понижении  $T$  (рис. 2, а). Величина обратного зуба текучести в исследованном диапазоне  $T$  составляет в среднем  $(20 \div 60)\%$  от  $|\Delta\sigma|$ , т. е. с учетом зуба текучести приведенные значения  $|\Delta\sigma|/\sigma$  можно увеличить в  $(1.2 \div 1.6)$  раза.

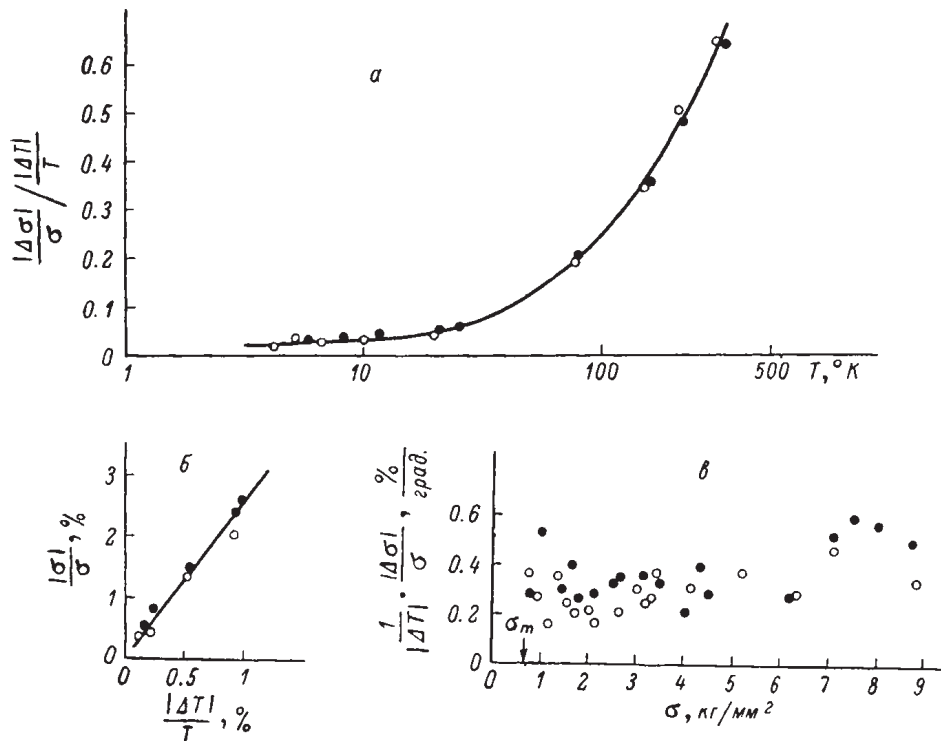


Рис. 2. Зависимость относительного изменения напряжения пластического течения  $|\Delta\sigma|/\sigma$ , нормированного на относительное изменение температуры  $|\Delta T|/T$ , от  $T$ . б, в – зависимости  $|\Delta\sigma|/\sigma$  от  $|\Delta T|/T$  и  $(1/|\Delta T|)(|\Delta\sigma|/\sigma)$  от  $\sigma$ , для одного из образцов при  $T=10^\circ K$  (светлые кружки соответствуют повышению температуры образца, темные – понижению).

Изменение  $\sigma$  при сверхпроводящих переходах [2], а также под действием света [1] и электрического поля [4] не может быть связано с термическим разупрочнением. Изменение  $T$  в первом случае, хотя и совпадает с направлением изменения  $\sigma$ , но не велико ( $\leq 0.01^\circ$ ), а свет и электрическое поле вызывают увеличение  $\sigma$ , т. е. эффекты обратны разупрочнению. В случае же разупрочнения металлов при прохождении электрического тока наблюдаемое явление, по-видимому, в значительной степени объясняется просто нагревом образца. В [3] сообщалось, что при комнатной температуре прохождение тока может вызывать изменение  $T$  образца на  $(12 \div 16)^\circ$ . Если воспользоваться для  $T > 20^\circ K$

значением  $(1/|\Delta T|/|\Delta\sigma|/\sigma)=0.2 \div 0.3 \text{ \% /град.}$ , такое изменение  $T$  будет приводить к термическому разупрочнению  $|\Delta\sigma|/\sigma=2.4 \div 4.8 \text{ \%}$ . С другой стороны, в [3, 6] сообщалось, что при  $78^\circ \text{ K}$  импульсы тока  $(600 \div 1800)\text{a}$  вызывают разупрочнение деформируемых растяжением образцов Pb на  $1 \div 5.7 \text{ \%}$  и что с повышением температуры разупрочнение уменьшается [6].

В заключение отметим, что наблюдаемые в данной работе изменения  $\sigma$  при изменении  $T$  имели место вплоть до  $1.6^\circ \text{ K}$ . Это свидетельствует о том, что определяющие пластическую деформацию процессы движения и размножения дислокаций остаются чувствительными к температуре образца вплоть до самых низких температур.

### Литература

1. Ю. А. Осипьян, И. Б. Савченко. ЖЭТФ, 7, 130, 1968.
2. В. В. Пустовалов, В. И. Старцев, В. С. Фоменко. Phys. Stat. Sol., 37, 413, 1970.
3. О. А. Троицкий. ЖЭТФ, 10, 18, 1969.
4. Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко. ЖЭТФ, 17, 555, 1973.
5. R. W. K. Honeycombe. The plastic deformation of metals. Edward Arnold Ltd., 1968 (Р. Хоникомб. Пластическая деформация металлов. «Мир», М., стр. 97, 1972).
6. О. А. Троицкий, А. Г. Розно. ФТТ, 12, 203, 1970.



Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко, Г. К. Струкова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА $\alpha$ - И $\beta$ -ДИСЛОКАЦИЯХ В CdS\*

Обнаружено различие в величине фотопластического эффекта на  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокациях в CdS. Освещение сильнее уменьшает подвижность  $\beta$ -, чем  $\alpha$ -дислокаций, причем эта разница больше для дислокаций, выходящих на плоскость  $(\bar{1}210)$ , чем для дислокаций, выходящих на плоскость  $(1100)$ . Этот факт указывает на различие в заряде  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций и дает существенный вклад в расшифровку механизма ФПЭ.

Ранее [1] нами была предложена физическая модель фотопластического эффекта (ФПЭ), в которой предполагалось, что упрочнение монокристаллов CdS при освещении возникает за счет увеличения взаимодействия заряженных дислокаций с центрами фотоочувствления (фотостопорами) после захвата последними фотодырок. Одним из наиболее существенных параметров такого взаимодействия является удельный заряд дислокационной линии, поэтому можно ожидать, что дислокации, имеющие различный заряд на единицу длины, будут по-разному тормозиться фотостопорами. В полярных кристаллах, к которым относится CdS, возможно существование дислокаций с экстраполуплоскостью, оканчивающейся либо на ряде атомов Cd ( $\alpha$ -дислокации), либо на ряде атомов S ( $\beta$ -дислокации) [2]. Акцепторные или донорные свойства оборванных связей у атомов Cd или S, которыми оканчивается экстраполуплоскость, могут приводить к появлению заряда вдоль дислокационной линии. Кроме того, к появлению такого заряда может приводить частично ионный характер связей в CdS и пьезоэлектрическая поляризация от упругого поля дислокаций. Перечисленные факторы могут быть причиной либо появления на  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокациях зарядов противоположного знака, либо различия в величине зарядов на единицу длины этих дислокаций. Во всех случаях это может приводить к разному торможению  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций фотостопорами. Проверке этой гипотезы и посвящена настоящая работа.

Оптимальной методикой эксперимента, указывающего на различие в торможении  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций фотостопорами, могло бы быть изучение

---

\* ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 6. – С. 1752–1756.

подвижности индивидуальных дислокаций разного типа (краевых, винтовых, 60- и 30-градусных [2]) в освещенных и неосвещенных монокристаллах CdS. К сожалению, отсутствие экспериментальных работ по дислокационной структуре CdS и высокая плотность ростовых дислокаций  $\rho \geq 10^3 \text{ см}^{-2}$  делают эту методику недоступной на данном этапе. В настоящей работе исследования проводились двумя методами: 1) методом создания избытка подвижных дислокаций одного типа в процессе пластической деформации и 2) методом наблюдения движения головных дислокаций в лучах дислокационных розеток от индентора. Однако эти методы усложняют интерпретацию экспериментальных результатов.

### 1. Метод создания избытка подвижных дислокаций одного типа

Как известно [3], при четырехточечном изгибе можно в соответствии с ориентацией кристалла вести пластическую деформацию таким образом, что дислокации одного знака будут двигаться к периферии кристалла, а дислокации другого знака в обратном направлении и тем самым накапливаться в кристалле. Тогда вся большая часть пластической деформации будет реализовываться за счет движения дислокаций этого типа и, следовательно, величина ФПЭ все в большей мере будет определяться условиями торможения на фотостопорах дислокаций этого типа. В данной работе исследовалась зависимость величины ФПЭ от степени деформации в образцах, сориентированных для создания избытка либо  $\alpha$ - либо  $\beta$ -дислокаций. Использовались образцы CdS, выращенные из расплава *n*-типа, с концентрацией электронов проводимости  $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\mu_e \approx 400 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ . при  $T=300^\circ \text{ К}$ . Плотность ростовых дислокаций лежала в пределах  $10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-2}$ . В ходе пластической деформации плотность дислокаций повышалась до  $10^8 \text{ см}^{-2}$ .

Перед изгибом с поверхности образца методом химической полировки удалялся наклепанный слой. На рис. 1 изображены ориентация образца и схема создания избытка  $\alpha$ -дислокаций. Плоскостью скольжения являлась базисная плоскость (0001). Полярность образца определялась по фигурам травления плоскости (0001) [4]. Методом травления было показано, что ростовые дислокации в процессе пластического изгиба остаются неподвижными, а источниками дислокаций почти во всех случаях являются поверхности образца (рис. 2).

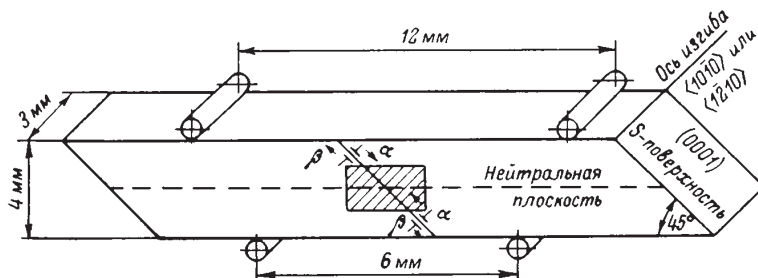


Рис. 1. Ориентация образца CdS для четырехточечного изгиба и схема создания избытка  $\alpha$ -дислокаций.

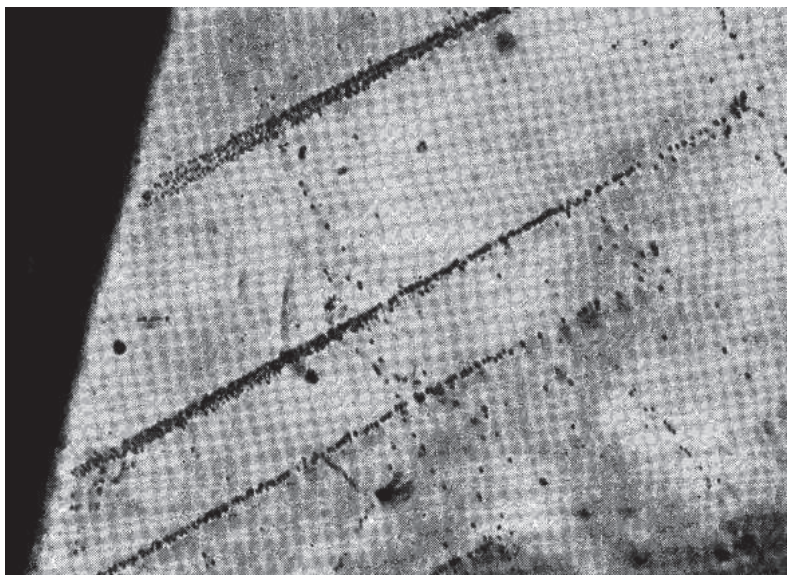


Рис. 2. Работа поверхностных источников дислокаций.

ФПЭ возбуждался гелий-неоновым лазером ЛГ-55, луч которого, параллельный оси изгиба, освещал заштрихованную на рис. 1 область образца. Так как подавляющая часть дислокаций зарождалась в приповерхностных слоях, то при данной ориентации и схеме нагружения в освещенной области движутся в преимущественном количестве  $\alpha$ -дислокации, которые и испытывают фототорможение. Изгиб проводился при  $T=100^\circ\text{C}$ . Скорость сближения опор равнялась 5 мк/мин. Результаты исследований представлены на рис. 3. Как видно из этого рисунка, ФПЭ в образцах, сорентированных для создания преимущественного движения  $\beta$ -дислокаций, был больше, чем в образцах, сорентированных для создания преимущественного движения  $\alpha$ -дислокаций.

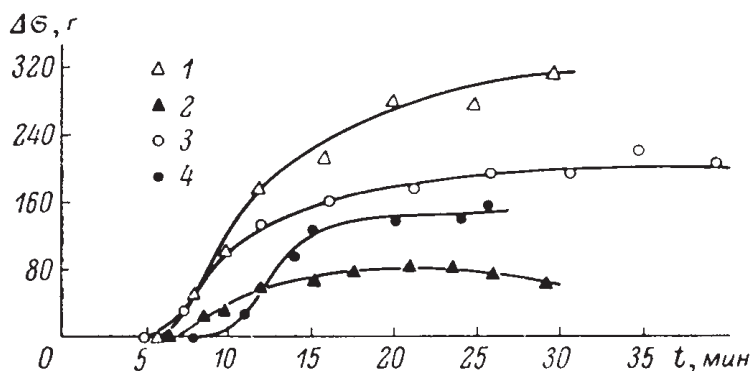


Рис. 3. Зависимость величины ФПЭ  $\Delta\sigma$  от времени деформации. 1, 3 – избыток  $\beta$ -дислокаций; 2, 4 – избыток  $\alpha$ -дислокаций. Ось изгиба: 1, 2 –  $\langle 1210 \rangle$ ; 3, 4 –  $\langle 1100 \rangle$ .

Заметно также, что эта разница была больше, когда ось изгиба совпадала с направлением  $(\bar{1}210)$ . Мы наблюдали также гистерезисную петлю в величине ФПЭ, когда в одном и том же образце создавался сначала избыток  $\alpha$ -, а затем  $\beta$ -дислокаций.

## 2. Метод измерения длины пробега головных дислокаций

В этом методе поверхности  $(\bar{1}100)$  и  $(\bar{1}210)$ , освобожденные от наклепанного слоя, укальзывались корундовой пирамидкой один раз в темноте и один раз при освещении лазером ЛГ-55, затем поверхности протравлялись и замерялись длины пробега головных дислокаций в лучах розеток. Укол индентором проводился на установке ПМТ-3. Нагрузка на инденторе менялась от 1 до 20 г. Укол проводился при комнатной температуре. Плотность ростовых дислокаций лежала в пределах  $10^2 \div 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Характерные розетки после укола плоскости  $(\bar{1}210)$  в темноте (1) и на свету (2) показаны на рис. 4.

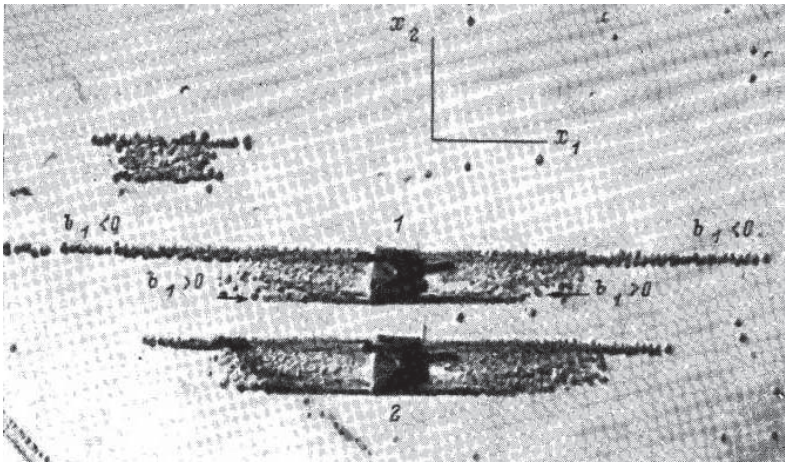


Рис. 4. Дислокационные розетки на плоскости  $(\bar{1}210)$ .

Разгоном головных дислокаций в лучах розетки, под действием известных напряжений была определена проекция вектора бургерса  $b_1$ . На рис. 4 единичный вектор линии дислокации направлен на нас. Ось  $Ox_2$  направлена в сторону S-поверхности  $(0001)$ . Все дислокации с плоскостью скольжения  $(0001)$ , за исключением чисто винтовых, с  $b_1 < 0$  являются  $\beta$ -дислокациями, а с  $b_1 > 0$  –  $\alpha$ -дислокациями. При прочих равных условиях длина пробега головных дислокаций  $L$  может служить мерой подвижности. Если предположить, что головные дислокации в лучах розеток не являются чисто винтовыми, то результаты, представленные на рис. 5, 6, согласуются с результатами, полученными методом создания избытка дислокаций одного типа: ФПЭ имеет большую величину на  $\beta$ - чем на  $\alpha$ -дислокациях, причем эта разница для дислокаций, выходящих на плоскость  $(\bar{1}210)$ , оказалась больше, чем для дислокаций, выходящих на плоскость  $(\bar{1}100)$ .

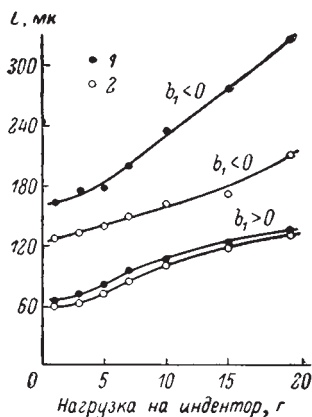


Рис. 5. Длина пробега головных дислокаций в розетках  $L$  на плоскости  $(\bar{1}210)$ .  
1 – в темноте, 2 – на свету.

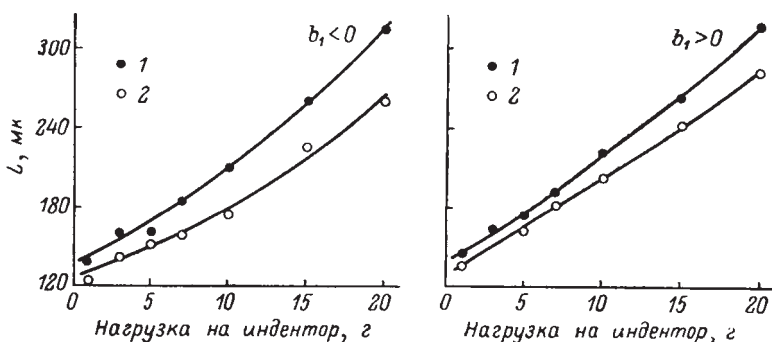


Рис. 6. Длина пробега головных дислокаций в розетках  $L$  на плоскости  $(\bar{1}100)$ .  
1, 2 – то же, что на рис. 5.

Таким образом, исследования, проведенные двумя различными методами, дают согласующийся результат: фотостопоры сильнее препятствуют движению  $\beta$ -, чем  $\alpha$ -дислокаций. Нам кажется, что этот результат является существенным для дальнейшей расшифровки механизма ФПЭ. Можно полагать, что он является экспериментальным свидетельством различия зарядов  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций в сульфиде кадмия.

### Литература

1. Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко. ЖЭТФ, 63, 1735, 1972.
2. Y.A. Osipyan, I.S. Smirnova. Phys. Stat. Sol., 30, 19, 1968.
3. Ю.А. Осипьян, Ф.А. Федяев, С.А. Шевченко. ЖЭТФ, 54, 1706, 1968.
4. E.P. Warekois, M.C. Lavaine, A.N. Mariane, H.C. Gatos. J. Appl. Phys., 37, 2203, 1966.

С. А. Ерофеева, Ю. А. Осипьян

## ПОДВИЖНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ С РЕШЕТКОЙ СФАЛЕРИТА\*

Приведены результаты экспериментального исследования подвижности индивидуальных  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций в монокристаллах антимонида индия и арсенида галлия.

В нелегированных кристаллах InSb и GaAs измерена скорость дислокаций в зависимости от напряжения и температуры и найдена энергия активации движения. На базе полученных данных сделана оценка величины пайерлсовских напряжений в этих кристаллах.

Изучено влияние электрически активных примесей (теллур, цинк, германий) на подвижность дислокаций в InSb. Обнаружены сильные отличия во влиянии введенной примеси на подвижность  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций, а также свидетельства того, что находящаяся в кристалле заряженная примесь влияет и на зарождение двойных перегибов, и на распространение их вдоль дислокации.

Развитие физики пластичности кристаллов поставило в качестве одной из первоочередных задач детальное изучение микропроцессов, связанных с движением отдельных дислокаций и их взаимодействием с различными структурными дефектами. Исследование всех факторов, влияющих на подвижность дислокаций, позволит выделить механизмы, определяющие в данных условиях пластические свойства кристаллических тел. В настоящее время такие исследования наиболее успешно проводятся для двух классов объектов: для кристаллов с низкими барьерами Пайерлса (щелочно-галоидные кристаллы и некоторые плотноупакованные металлы), в которых подвижность дислокаций лимитируется концентрацией и состоянием примесей и других точечных дефектов, и для кристаллов с наиболее высокими барьерами Пайерлса (атомарные алмазоподобные полупроводники – Si и Ge), в которых подвижность дислокаций определяется высоким сопротивлением самой кристаллической решетки. Менее изученными остаются кристаллы, занимающие в такой систематике промежуточное положение, в частности полупроводниковые соединения  $A_3B_5$ . Наличие в решетке сфалерита двух видов атомов (элементов III и V групп), обладающих разной валентностью, приводит к особенностям структуры дислокаций, возникающих

\* ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 3. – С. 772–776.



при пластической деформации. Свойства дислокаций с краевой компонентой должны зависеть не только от ориентации (направления вектора Бюргера), но и от того, из каких атомов состоит край экстраплоскости. Различия в подвижности  $\alpha$ -дислокаций (экстраплоскость оканчивается рядом атомов III группы) и  $\beta$ -дислокаций (экстраплоскость оканчивается рядом атомов V группы) еще более вероятны в свете экспериментальных данных [1, 2] и недавних теоретических исследований [3], показывающих сильное электростатическое взаимодействие дислокаций и заряженных центров (электрически активных примесей). В этой связи исследование подвижности дислокаций в кристаллах с решеткой сфалерита представляет несомненный интерес. Однако в предыдущих немногочисленных работах по изучению подвижности дислокаций в кристаллах  $A_3B_5$  дислокации либо не идентифицировались [4], либо полученные о них сведения [5–7] были недостаточны для выяснения протекающих процессов. В частности, до сих пор не проводилось исследования влияния легирования на подвижность отдельных дислокаций в этих веществах. В настоящей работе получены экспериментальные данные по подвижности  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций в InSb и GaAs. Особое внимание уделено изучению влияния заряженных примесей на скорость движения индивидуальных дислокаций в антимониде индия.

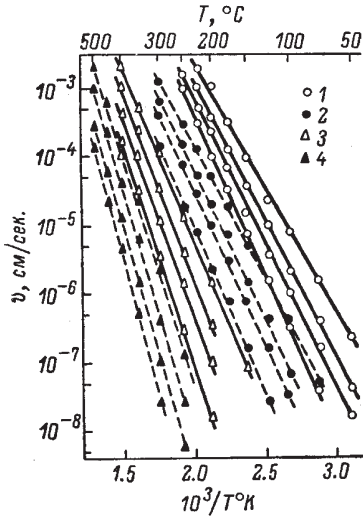
## 1. Методика эксперимента

Измерение скоростей движения индивидуальных дислокаций осуществлялось с помощью метода многократного избирательного травления. Приготовление образцов и введение дислокаций проводилось аналогично описанному в [6]. Рентгенографические исследования дислокаций, зарождающихся от царапины на поверхности (111), показали, что в кристаллах InSb и GaAs вектор Бюргера дислокационных полупетель, как правило, расположен параллельно поверхности образца, т. е. выходящие на поверхность боковые плечи полупетель, за которыми в эксперименте велось наблюдение, являются  $60^\circ$ -дислокациями. Идентифицирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций возможно из рассмотрения решетки кристалла, содержащей дислокационную полупетлю с известным вектором Бюргера, и картины травления поверхностей (111) и (112). При высоких температурах мы наблюдали самопроизвольное стягивание маленьких полупетель вследствие линейного напряжения дислокаций. Чтобы исключить влияние этого фактора, при введении дислокации разгонялись на большие расстояния (300–400 мк), а при последующих испытаниях к образцу прикладывалась небольшая стабилизирующая нагрузка ( $\sim 0.1$  кг/мм<sup>2</sup>).

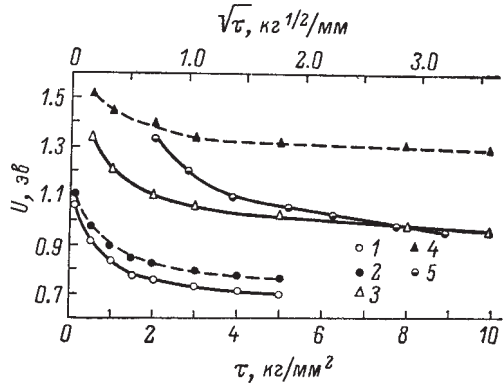
## 2. Результаты экспериментов

В нашей предыдущей работе [6] были измерены скорости движения индивидуальных  $60^\circ$ -х  $\alpha$ -дислокаций в зависимости от температуры и напряжения в монокристаллах нелегированного антимонида индия  $n$ -типа с концентрацией носителей  $2 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> (при 77° К).





**Рис. 1.** Зависимость скорости движения  $\alpha$ -дислокаций (сплошные линии) и  $\beta$ -дислокаций (штриховые линии) от температуры в нелегированных монокристаллах InSb (1, 2) и GaAs (3, 4). Данные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций получены при постоянных касательных напряжениях  $\tau = 3.0, 1.5, 1.0, 0.5$  кг/мм<sup>2</sup> (InSb) и  $5.0, 3.0, 1.0, 0.5$  кг/мм<sup>2</sup> (GaAs) – прямые справа налево на графике



**Рис. 2.** Энергия активации движения  $\alpha$ -дислокаций (сплошные линии) и  $\beta$ -дислокаций (штриховые линии) в нелегированных монокристаллах InSb (1, 2) и GaAs (3, 4) как функция  $U(\tau)$  и  $U(\sqrt{\tau})$  в GaAs (5)

В данной работе измерены скорости  $\beta$ -дислокаций в нелегированном InSb, скорости  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций в легированном InSb *n*- и *p*-типа и в нелегированном GaAs. Концентрация донорной примеси (Te) варьировалась от  $1.6 \cdot 10^{14}$  до  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, акцепторной (Zn, Ge) – от  $8 \cdot 10^{14}$  до  $4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Оказалось, что закономерности движения дислокаций в чистых монокристаллах InSb и GaAs аналогичны: одинаковый ход изменения скорости с температурой и напряжением. Температурная зависимость скорости  $\lg v(1/T)$  (рис. 1) имеет вид прямых линий, наклон которых связан с величиной приложенных напряжений. Значения энергий активации  $U$ , найденных по наклону таких прямых, представлены на рис. 2: в области малых напряжений  $\tau$  энергия активации  $U$  сильно уменьшается с ростом  $\tau$ , тогда как при высоких напряжениях (начиная примерно с 1–2 кг/мм<sup>2</sup>) имеет место слабая линейная зависимость  $U(\tau)$ . Такая же зависимость  $v(T)$  и  $U(\tau)$  характерна для легированного антимонида индия, но присутствие электрически активных примесей заметно изменяет величины скорости движения дислокаций и энергии активации движения, причем влияние примесей на подвижность  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций оказывается различным. Изменение скорости дислокаций с концентрацией примеси  $c$  иллюстрирует рис. 3. Скорость  $\alpha$ -дислокаций возрастает по мере легирования донорной примесью (Te), легирование Ge (акцептор) в исследованных концентрациях приводит к уменьшению скорости, тогда как другая акцепторная примесь

(Zn) при высоких концентрациях сильно увеличивает скорость. Характерно, что зависимость  $v(c)$  для  $\beta$ -дислокаций почти всегда имеет противоположный характер изменения. Сильно отличается для  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций также и зависимость энергии активации  $U$  от концентрации электрически активных примесей  $c$  (рис. 4).

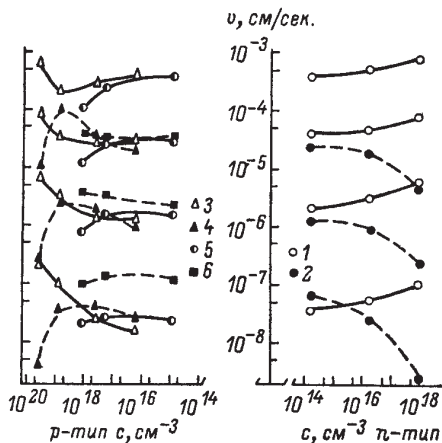


Рис. 3. Зависимость скорости движения  $\alpha$ -дислокаций (сплошные линии) и  $\beta$ -дислокаций (штриховые линии) от концентрации донорной (Te) и акцепторных (Zn, Ge) примесей в InSb ( $\tau=1.5$  кг/мм<sup>2</sup>). Здесь и на рис. 4: 1, 2 – Te; 3, 4 – Zn; 5, 6 – Ge

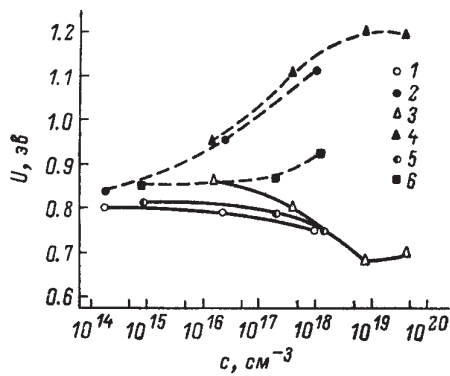


Рис. 4. Зависимость энергии активации движения  $\alpha$ -дислокаций (сплошные линии) и  $\beta$ -дислокаций (штриховые линии) от концентрации примеси в InSb ( $\tau=1.5$  кг/мм<sup>2</sup>)

### 3. Обсуждение результатов

Полученные в работе экспериментальные данные, так же как и результаты предыдущих измерений [5–7], свидетельствуют о термоактивируемом характере движения дислокаций в кристаллах InSb и GaAs в области исследованных температур и напряжений. В аналитической форме результаты можно описать выражением

$$v = v_0 \exp \left\{ - \frac{U(\tau)}{kT} \right\},$$

в котором предэкспоненциальный множитель  $v_0$  имеет разную величину для  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций и зависит от содержания в кристалле заряженной примеси; энергия активации движения дислокаций  $U$  является функцией приложенного напряжения. В модели двойных перегибов функция  $U(\tau)$  определяется зависимостью от напряжения энергии активации образования двойного перегиба критического размера  $U_{gn}$ . В области малых напряжений  $U_{gn} = 2U_0 - 2\beta\sqrt{\tau}$  [8, 9], где  $U_0$  – энергия одного перегиба;  $\beta$  – параметр, определяющий взаимодей-

ствии двух составляющих пару перегибов. При этом остается неясным, соответствует ли экспериментально найденная энергия активации движения дислокаций энергии активации образования устойчивого двойного перегиба ( $U = U_{gn}$  – случай одиночного двойного перегиба на дислокационной линии) или половине этой энергии ( $U = U_{gn}/2$  – случай аннигилирующих перегибов). Поэтому первоначально из графика  $U(\sqrt{\tau})$  (на рис. 2 в качестве примера приведена такая зависимость для  $\alpha$ -дислокаций в GaAs) было найдено по два значения  $U_0$  для  $60^\circ$ -х  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций в InSb и GaAs, по которым аналогично тому, как сделано в [9], оценивалась величина напряжения Пайерлса  $\tau_p$ . Проведенный анализ показал, что полученные экспериментальные данные лучше согласуются с известным в теории случаем аннигилирующих перегибов  $U = U_{gn}/2$ . Вычисление величины  $\tau_p$  по формуле [10]

$$U_0 = \frac{2E_0a}{\pi} \left( \frac{2\tau_p ab}{\pi E_0} \right)^{1/2},$$

где  $E_0$  – линейная энергия дислокации,  $a$  – минимальное расстояние между долинами потенциального рельефа,  $b$  – модуль вектора Бюргерса, привело к значениям  $\tau_p = 85$  и  $100$  кг/мм<sup>2</sup> соответственно для  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций в InSb и  $140$  и  $170$  кг/мм<sup>2</sup> в GaAs. Эти величины значительно меньше значения  $\tau_p \sim 600$  кг/мм<sup>2</sup>, полученного аналогичным расчетом для  $60^\circ$ -х дислокаций в Si [9]. Столь сильное отличие в величине  $\tau_p$  для кристаллов типа  $A_3B_5$  и атомарных ковалентных полупроводников может обуславливать основные различия в подвижности дислокаций, в частности различия в зависимости функции  $U(\tau)$ , которая в кристаллах InSb и GaAs выражена более сильно.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют результаты исследования влияния легирования электрически активными примесями на подвижность  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций. Представленные на графике (рис. 3) зависимости  $\nu(c)$ , снятые для разных температур при  $\tau = 1.5$  кг/мм<sup>2</sup> в InSb, нельзя однозначно связать с изменением при легировании энергии активации движения дислокаций (рис. 4). Это свидетельствует о влиянии заряженной примеси не только на зарождение двойных перегибов (что выражается в изменении энергии активации  $U$ ), но и на скорость их движения вдоль дислокации (что обуславливает изменение предэкспоненциального множителя  $\nu_0$  в выражении для функции  $\nu(T, \tau)$ ). Почти прямо противоположное изменение с легированием энергии активации движения  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций может быть связано с отличиями их электрических свойств. Поскольку атомы In и Sb имеют разную валентность, то можно ожидать, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокации оказываются по-разному или даже противоположно заряженными и их электростатическое взаимодействие с заряженными центрами сильно отличается. К сожалению, мы не имеем достаточно данных, чтобы развить такой подход, однако в целом полученные результаты подтверждают имеющиеся сведения [1–3] о влиянии электростатического взаимодействия дислокаций и заряженных примесей на пластичность полупроводниковых кристаллов.

По-видимому, еще более сложный характер взаимодействия дислокаций с примесными атомами имеет место при самом низком уровне внешних напряжений ( $\tau < 1.5$  кг/мм<sup>2</sup>). Как следует из теории пайерлсовского механизма,

построенной с учетом точечных дефектов [11–12], взаимодействие движущейся дислокации с точками торможения при малых напряжениях должно приводить к дополнительному увеличению энергии активации, что согласуется с нашими данными (см. рис. 2). В согласии с этой теорией в области малых  $\tau$  скорость дислокаций  $v \sim \exp(-const / \tau)$ . Однако многообразие протекающих при этом процессов (влияние заряженной примеси на зарождение двойных перегибов, влияние точечных дефектов на скорость распространения перегибов вдоль дислокации), а также неясность природы дефектов (примесные атомы, вакансии, заряженные комплексы, концентрация которых зависит от содержания электрически активной примеси) пока еще не позволяют провести строгой интерпретации полученных результатов.

В заключение отметим, что описанные выше экспериментальные данные по влиянию заряженных примесей качественно не согласуются с результатами работ [13–15], в которых изучались макроскопические параметры пластической деформации легированных кристаллов GaAs и InSb. В этих работах обнаружено упрочняющее действие донорных примесей и разупрочняющее – акцепторных. Расхождения могут быть связаны, как уже указывалось в [2], с тем, что макропластичность кристаллов зависит не только от подвижности дислокаций, но и от их размножения в процессе деформирования. Кроме того, влияние заряженной примеси на скорость дислокаций зависит от температуры испытания, а в кристаллах с решеткой сфалерита, как следует из наших данных, – еще и от типа дислокации. Все это требует большой осторожности при сравнении экспериментальных данных, полученных при различных условиях.

Авторы выражают благодарность Э.В. Суворову и В.И. Половинкиной за проведение рентгеновских исследований, а В.Н. Ерофееву за полезное обсуждение.

### Литература

1. A.R. Chaudhuri, J.R. Patel. Phys. Rev., **143**, 601, 1966.
2. V.N. Erofeev, V.I. Nikitenko, V.B. Osvenskii. Phys. Stat. Sol., **35**, 79, 1969.
3. Б.В. Петухов, В.Л. Покровский. ФТТ, **13**, 3679, 1971.
4. A.R. Chaudhuri, J.R. Patel, L.G. Rubin. J. Appl. Phys., **33**, 2736, 1962.
5. M. Mihara, T. Ninomija. J. Phys. Soc. Japan, **5**, 247, 1964.
6. Ю.А. Осипьян, С.А. Ерофеева. ФТТ, **11**, 770, 1969.
7. H. Steinhardt, S. Schafer. Acta Met., **19**, 65, 1971.
8. А.П. Казанцев, В.Л. Покровский. ЖЭТФ, **58**, 677, 1970.
9. В.Н. Ерофеев, В.И. Никитенко. ЖЭТФ, **60**, 1780, 1971.
10. P. Guyot, J. E. Dorn. - Canad. J. Phys., **45**, 983, 1967.
11. V. Celli, N.M. Kabler, T. Ninomija, R. Thomson. Phys. Rev., **131**, 58, 1963.
12. В.В. Рыбин, А.И. Орлов. ФТТ, **11**, 3251, 3605, 1969.
13. Н.П. Сажин, М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский, О.Г. Столяров. ФТТ, **8**, 1539, 1966.
14. В.Б. Освенский, М.Г. Мильвидский, О.Г. Столяров. Кристаллография, **13**, 831, 1968.
15. И.Н. Шершакова, В.Б. Освенский, О.Г. Столяров. Изв. АН СССР, Неорг. Матер., **6**, 457, 1970.

Ю.А.Осипьян, С.А.Шевченко

## О ДИСЛОКАЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГЕРМАНИЯ\*

Экспериментально исследована температурная зависимость удельного сопротивления пластически деформированного *p*-германия в диапазоне 4,2–300К и обнаружена электропроводность, связываемая с проводимостью по дислокационным линиям.

При изучении влияния дислокаций на электрические свойства *p*-германия нами наблюдалась аномалия в температурном ходе подвижности носителей тока [1, 2]. Оказалось, что при  $T < 80$  К подвижность дырок, движущихся перпендикулярно дислокациям, уменьшается с увеличением плотности дислокаций  $N_D$ . При этом в образцах с  $N_D \approx 1 \cdot 10^6 \div 1 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup> в температурной зависимости подвижности дырок существует глубокий минимум при  $T = 16$  К [1]. В образцах с плотностью дислокаций большей чем  $10^7$  см<sup>-2</sup> падение холловской подвижности с температурой начиналось при еще более высоких температурах [2] и было более резким. Наряду с этим ЭДС Холла также начинала сильно уменьшаться с понижением температуры, а при  $T \leq 30$ К эффект Холла в этих образцах практически исчезал, т. е. при используемых нами методах ЭДС Холла измерить было нельзя.

В этой связи мы предприняли попытку более подробного изучения электрических свойств *p*-германия с большой концентрацией дислокаций. Ниже приведены результаты измерений, выполненных в интервале температур 4,2–300К. На рис. 1 представлена температурная зависимость удельного сопротивления контрольного и деформированных образцов в диапазоне температур 4,2–100К. То, что в контрольном образце (разностная концентрация мелких примесей  $3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, а полная –  $3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>) в интервале 50–20К удельное сопротивление  $\rho$  очень слабо зависит от температуры, связано с тем, что небольшое уменьшение концентрации дырок компенсируется увеличением их подвижности при понижении температуры. При  $T < 20$ К сопротивление растет экспоненциально за счет вымораживания свободных носителей. При малых степенях деформации изгибом (плотность дислокаций  $N_D \leq 1 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>) электросопротивление растет для всех температур при  $T < 80$ К, как за счет уменьшения концентрации

\* Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Т. 20, вып.11. – С. 709–712.

носителей, так и за счет уменьшения их подвижности [1]. Эти данные получены для образцов, для которых наблюдался описанный в [1] минимум подвижности, и показаны на рис. 1 тонкими линиями (образцы 2–4). В образцах 5 ÷ 8, деформированных сжатием на большие степени по методике описанной в [2], при  $T = 730\text{--}750$  °С, после резкого увеличения удельного сопротивления при  $80\text{K} \leq T \leq 25\text{K}$  с энергией активации  $\xi_1 = 0,03\text{--}0,07$  эв наблюдается переход к довольно слабой температурной зависимости сопротивления при  $T \leq 25\text{K}$  с энергией активации  $\xi_2$ . Наблюдаемые нами значения  $\xi_2$  меньше 10 эв. Поэтому для всего интервала температур  $4,2 \div 100\text{K}$  электропроводность  $\sigma(T)$  сильно деформированных образцов 5 ÷ 8 можно записать в виде

$$\sigma(T) = \sigma_1(\xi_1, T) + \sigma_2(\xi_2, T)$$

Исследование зависимости ЭДС Холла и удельного сопротивления от напряженности магнитного поля показали, что проводимость  $\sigma_1$  во всех образцах по-прежнему обусловлена свободными носителями – дырками. Характерно, что  $\rho_1(T)$  и  $\xi_1$  возрастают с увеличением степени деформации, однако, рост абсолютного значения  $\xi_1$  происходит только до значения 0,07 эв.

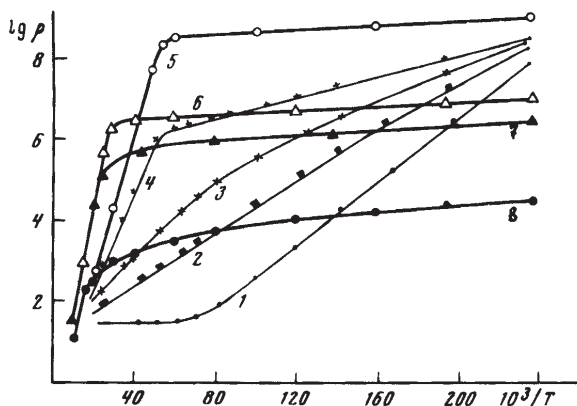


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления контрольного (1) и деформированных (2–8) образцов р-германия. В образцах 2–4 плотность дислокаций равна соответственно  $5 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>,  $7 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup> и  $1 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>. Степень деформации образцов 5–8 соответственно 1, 3, 6 и 20 %

Возникновение проводимости  $\sigma_2$ , характеризуемой низкой энергией активации  $\xi_2$ , ограничивает экспоненциальный рост удельного сопротивления образцов при понижении температуры. Для этого состояния образцов характерны следующие черты: 1) ЭДС Холла не наблюдается, 2) сопротивление образцов не возрастает в магнитном поле, 3) электрическая проводимость возрастает при увеличении степени деформации от  $10^{-9}$  ом·см ( $\epsilon = 1\%$ ) до  $10^{-4}$  ом·см ( $\epsilon = 20\%$ ), 4) вольт-амперные характеристики имеют сверхлинейные участки.

Из рис. 2, отражающем зависимость  $\rho_2$  от напряженности электрического поля  $E$ , видно, что энергия активации  $\xi_2$  уменьшается при увеличении тока  $I$

через образец и при  $I = 10^{-7}$  а ( $E \approx 60$  в/см) активационный характер проводимости  $\sigma_2$  исчезает.

Оценки и контрольные эксперименты показывают, что описанные особенности  $\sigma_2$  не могут быть вызваны: а) нагревом образцов в электрическом поле; б) инъекцией свободных носителей с контактов; в) влиянием изменения состояния поверхности образцов; г) прыжковой проводимостью по примесям.

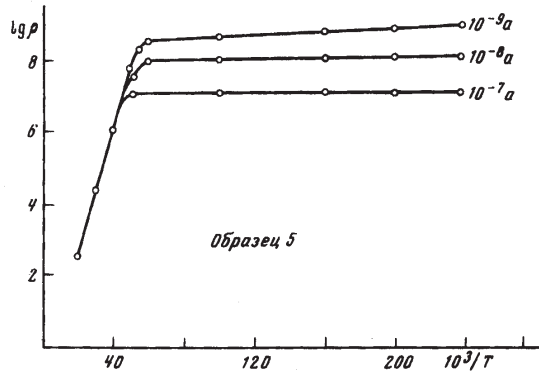


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления образца 5 при различных значениях электрического тока через образец

На основании приведенных данных мы считаем возможным полагать, что наблюдаемые особенности электрических свойств пластически деформированного германия связаны с наличием специфической электрической проводимости по дислокационным линиям и могут свидетельствовать о наличии одной или нескольких дислокационных зон в энергетическом спектре носителей тока.

Авторы благодарны Э.И. Рашба за обсуждения результатов, а Н.Г. Мартыненко и М.Г. Дубининой за помощь в измерениях.

### Литература

1. Ю.А.Осипьян. С.А.Шевченко. Письма в ЖЭТФ, 18, 256, 1973.
2. Ю.А.Осипьян. С.А.Шевченко. ЖЭТФ, 65, 698, 1973.



С.И. Бредихин, Ю.А. Осипьян, С.З. Шмурак

## ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА СТИМУЛИРОВАННОЕ ДЕФОРМАЦИЕЙ СВЕЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ZnS\*

Обнаружено влияние освещения на стимулированное деформацией свечение кристаллов ZnS. Исследованы спектральные и температурные характеристики процесса. Показано, что освещение образца в полосах поглощения активатора (Cu, Mn) приводит к уменьшению числа всплесков в единицу времени ( $N$ ), в то время как свет, соответствующий зона-зонному поглощению ( $\lambda \sim 340$  нм), увеличивает  $N$ . Обсуждаются возможные механизмы влияния освещения на стимулированную деформацией люминесценцию.

Исследования последних лет показали, что фотопластический эффект в полупроводниках, первоначально открытый на кристаллах сульфида кадмия [1-3], наблюдается практически на всех соединениях из группы  $A^{II}B^{VI}$ . Таким образом, в настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что освещение фотопроводников оказывает существенное влияние на их пластическую деформацию. В то же время, вслед за щелочногалоидными кристаллами на ZnS удалось наблюдать свечение, стимулированное движущимися при деформации дислокациями [4].

При сопоставлении этих двух явлений в одних и тех же кристаллах возникло естественное предположение, что освещение, вызывающее фотопластический эффект, может оказывать влияние также и на характер стимулируемой деформацией люминесценции. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке данного предположения.

Исследовались легированные медью и марганцем монокристаллы  $ZnS^{**}$ , выращенные из расплава по методу Бриджмена. Образцы размером  $2 \times 2 \times 4$  мм<sup>3</sup> были ориентированы так, чтобы активная при деформации плоскость скольжения (0001) располагалась под углом, близким к  $45^\circ$  по отношению к максимальному деформирующему напряжению. Нагружение кристалла прямоугольными импульсами механического напряжения длительностью  $0,2 \div 20$  сек осуществлялось при помощи электромагнитного устройства, описанного ранее [5].

---

\* ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, вып. 2. – С. 750–755.

\*\* Образцы ZnS:Mn были любезно предоставлены А.И. Рыскиным, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

Свечение регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-106 и осциллографом С1-37. Спектральная ширина щели при освещении кристалла светом от источника через монохроматор варьировалась от 10 до 100 Å. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа типа ДКСШ-200. Для устранения влияния возбуждающего света на фотоумножитель, регистрирующий свечение, стимулированное деформацией, применялись полосовые фильтры.

### Результаты эксперимента

Характер стимулированного деформацией свечения в кристаллах ZnS оказался иным, чем в щелочногалоидных кристаллах [5, 6]. Нагружение окрашенных щелочногалоидных кристаллов прямоугольным импульсом механического напряжения, амплитуда которого меньше предела упругости ( $\sigma_y$ ), сопровождается отдельной вспышкой свечения длительностью  $\sim 0,1$  сек. При напряжениях, больших предела упругости, свечение ионных кристаллов стационарно, т. е. наблюдается в течение всего времени нагружения.

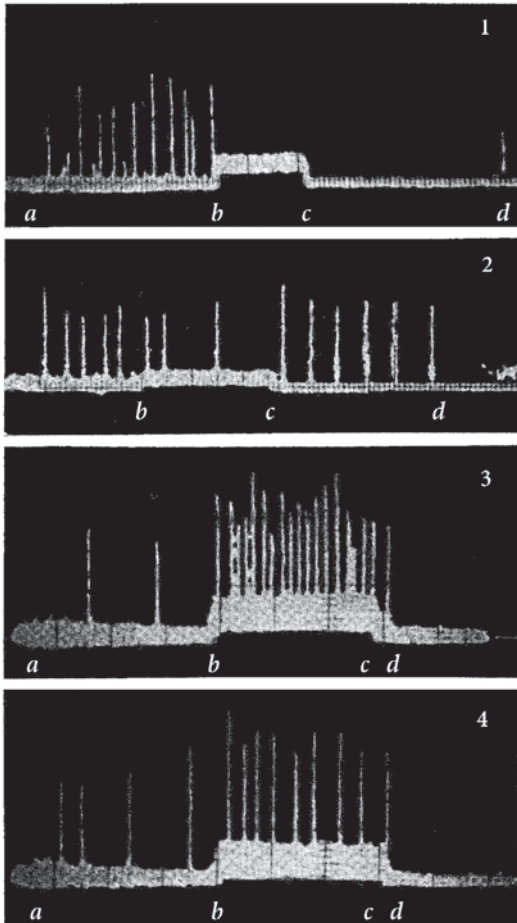


Рис. 1. Осциллограммы, иллюстрирующие влияние освещения на стимулируемые деформацией вспышки свечения в кристалле ZnS:Cu.

1 и 2 – длина волны возбуждающего света  $\lambda=360$  нм, интенсивность света  $J_1 > J_2$ ;  
 3 и 4 –  $\lambda=340$  нм,  $J_3 > J_4$ .  
 a и d – моменты нагружения и разгрузки кристалла,  
 b и c – моменты включения и выключения света.  
 Масштаб 1 см = 1 сек;  $T=340$  К

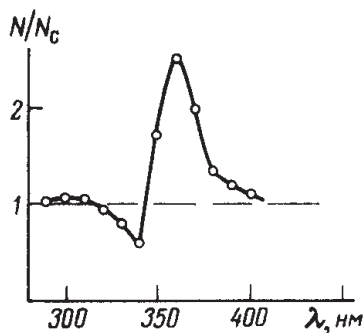


Рис. 2. Зависимость отношения  $N/N_c$  от длины волны возбуждающего света в кристалле ZnS:Cu

Нагружение кристаллов ZnS прямоугольным импульсом механического напряжения сопровождается свечением только при напряжениях, больших предела упругости. При этом возникает серия всплесков свечения (рис. 1). Каждая серия может быть охарактеризована числом всплесков, средним расстоянием между ними в шкале времени и амплитудой. Длительность каждого отдельного всплеска оказалась порядка 100 нсек.

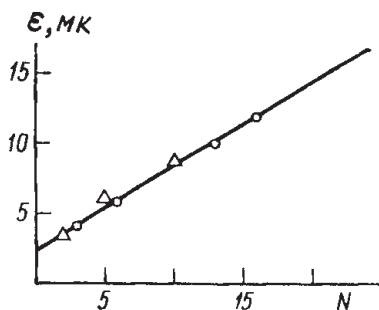


Рис. 3. Остаточная деформация  $\varepsilon$  кристалла ZnS:Cu как функция числа всплесков свечения. Экспериментальные данные, полученные при освещении кристалла светом (○) и без освещения (△)

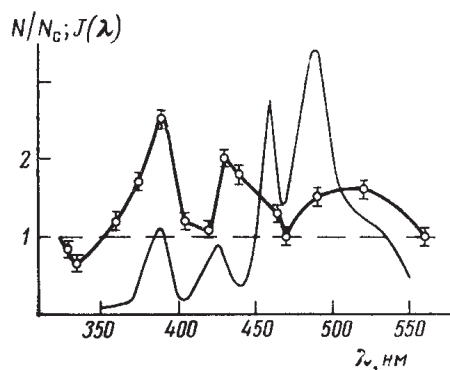


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции  $Mn^{2+}$ -центра (тонкая линия) и отношения  $N/N_c$  (жирная линия) в кристалле ZnS:Mn

В большинстве случаев амплитуды всплесков оказываются близкими и тогда свечение можно приближенно характеризовать числом всплесков в единицу времени –  $N$ . Основным экспериментальный факт, полученный в настоящей работе, состоит в том, что освещение кристалла меняет величину  $N$ , причем характер этого изменения различен в разных спектральных областях (рис. 1, а и б). На рис. 2 показана зависимость отношения  $N/N_c$  ( $N_c$  – число всплесков свечения в единицу времени при освещении кристалла светом определенной

длины волны,  $N$  – соответствующее число всплесков в темноте) от длины волны  $\lambda$  падающего на образец света. Эти данные получены для кристалла ZnS:Cu. Для повышения точности отношение  $N/N_c$  определялось усреднением десяти измерений. Из рис. 2 видно, что кривая  $N/N_c=f(\lambda)$  имеет две явно выраженные области с минимумом при длине волны 340 нм и максимумом при 360 нм. В области длин волн порядка 340 нм освещение приводит к увеличению числа всплесков, а при  $\lambda \sim 360$  нм наблюдается их уменьшение.

Отношение  $N/N_c$  сильно зависит от интенсивности падающего на кристалл света. Увеличение интенсивности света с  $\lambda_{\max}=360$  нм приводит к полному исчезновению всплесков свечения. Если освещение выключить, продолжая нагружение кристалла, то всплески возникнут снова лишь спустя некоторое время –  $\tau_{\text{зад}}$ , величина которого зависит от интенсивности освещения (рис. 1, а). Одновременно со свечением измерялась также остаточная деформация образца. Эксперименты проводились в темноте, а также при различной интенсивности падающего света с длиной волны 340 и 360 нм. Оказалось (рис. 3), что число всплесков свечения и остаточная деформация при всех значениях интенсивностей падающего света связаны линейно. Спектральная зависимость отношения  $N/N_c$ , полученная при исследовании кристалла ZnS:Mn, представлена на рис. 4. Сопоставляя кривые  $N/N_c=f(\lambda)$  для кристаллов сульфида цинка, легированных медью и марганцем (рис. 2 и 4), легко заметить, что положения их минимумов совпадают, а вместо максимума 360 нм, характерного для образца ZnS:Cu, в кристалле ZnS:Mn появляется по крайней мере три других максимума  $\lambda_{\max}$ , приблизительно равных 390, 430 и 520 нм.

На рис. 4 приведен также спектр возбуждения внутрицентральной люминесценции  $Mn^{2+}$ , полученный для тех же образцов. Сравнение этих кривых на рис. 4 показывает, что между максимумами в спектрах возбуждения фотолюминесценции и максимумами на зависимости  $N/N_c=f(\lambda)$  есть соответствие.

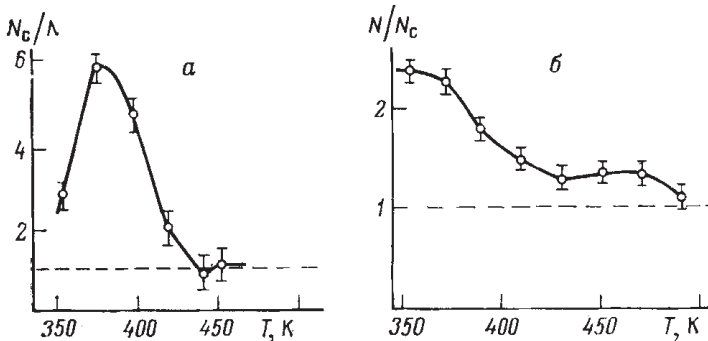


Рис. 5. Температурные зависимости относительного изменения числа всплесков свечения при освещении кристалла ZnS:Cu светом с  $\lambda=340$  нм (а) и  $\lambda=360$  нм (б)

Температурные зависимости отношения числа всплесков свечения при освещении и без него в кристаллах ZnS:Cu представлены на рис. 5. Зависимость  $N/N_c=f(T)$  (рис. 5, б) получена при освещении кристалла светом с длиной волны

360 нм, что соответствует максимуму на спектральной зависимости  $N/N_c=f(\lambda)$ , представленной на рис. 2. Отношение  $N/N_c$  монотонно уменьшается с повышением температуры, при  $T=500$  К освещение не изменяет числа всплесков люминесценции.

Иной вид имеет зависимость  $N_c/N$ , полученная при освещении кристалла светом с  $\lambda=340$  нм (рис. 5, а), что соответствует минимуму на спектральной зависимости  $N/N_c=f(\lambda)$ . Отношение  $N_c/N$  вначале существенно увеличивается с повышением температуры, при  $T\approx 380$  К достигает максимума, затем резко падает и при температуре 430 К равняется единице.

### Обсуждение результатов

Полученные ранее [4] результаты достаточно убедительно свидетельствуют о том, что всплески свечения, возникающие при приложении к кристаллу ZnS импульса механического напряжения, имеют дислокационную природу. Каждый всплеск свечения формируется большим числом дислокаций, образующих полосу скольжения. Число всплесков свечения в единицу времени ( $N$ ) увеличивается с ростом внешнего напряжения ( $\sigma$ ), что соответствует увеличению интенсивности протекающей деформации (движения и размножения дислокаций).

В рамках этих представлений основной результат, полученный в настоящей работе, – спектральная зависимость подавления свечения находится в хорошем качественном согласии с данными по фотопластическому эффекту в ZnS [7].

Освещение пластически деформируемого кристалла светом приводит к увеличению сопротивления пластической деформации – фотоупрочнению. Основной максимум на спектральной зависимости фотоупрочнения кристаллов ZnS (Cu) лежит в той же области. Это означает, что свет с такой длиной волны максимально тормозит движение дислокаций, порождая на пути их движения фотостопоры.

В соответствии с дислокационной моделью возникновения всплесков свечения в ZnS [4], упрочнение должно приводить к уменьшению интенсивности свечения. Именно это и наблюдается в эксперименте (рис. 2). Максимум отношения  $N/N_c$ , что соответствует минимуму свечения при данной длине волны, лежит в том же спектральном диапазоне (~360 нм), что и максимум фотопластического эффекта.

Обсуждая полученные в настоящей работе результаты, следует, прежде всего, обратить внимание на то, что изменение числа всплесков свечения при освещении деформируемого кристалла не есть следствие влияния света на люминесцирующие при деформации центры, а является выражением изменения при освещении характеристик движения и размножения дислокаций. Это следует в первую очередь из того, что число всплесков свечения в единицу времени, искусственно изменяемое при освещении кристалла светом различного спектрального состава, связано линейно с непосредственно измеряемой остаточной деформацией кристалла (рис. 3).

По данным различных авторов, исследовавших поглощение, люминесценцию, а также фотоэлектрические свойства кристаллов ZnS:Cu [8, 9], следует,

что при освещении их светом с  $\lambda_{\max} \sim 360$  нм возникают ионизированные  $\text{Cu}^{2+}$ -центры. В то же время нет единой точки зрения относительно влияния света в полосах примесного поглощения на  $\text{Mn}^{2+}$ -центры в  $\text{ZnS:Mn}$ . Согласно данным Бейба [10], освещение  $\text{ZnS:Mn}$  во всех полосах поглощения иона  $\text{Mn}^{2+}$  не приводит к увеличению фотопроводимости, а значит не сопровождается ионизацией  $\text{Mn}^{2+}$ . Наряду с этим, по мнению Борисенко и Коджеспирова [11], при освещении кристалла в коротковолновых полосах примесного поглощения ( $\lambda_{\max}$  390 и 430 нм) ион марганца переводится в возбужденное состояние  $(\text{Mn}^{2+})^*$  с последующей тепловой ионизацией при  $T \geq 300$  К.

Образующиеся при ионизации активатора фотоэлектроны либо вновь захватываются ионизированными ионами активатора, либо другими центрами (назовем их для общности  $X^+$ ). В частности, по данным Кюри, Пренера и Тайтла [9] в  $\text{ZnS:Cu}$  центрами  $X^+$  могут быть комплексы типа «ион меди + вакансия серы».

В таблице сведены конечные состояния центров при возбуждении кристалла  $\text{ZnS}$  в различных полосах примесного поглощения.

Кристалл	Длина волны света (нм)	Центры	Фотопроводимость	Литература
$\text{ZnS:Cu}$	360	$\text{Cu}^{2+}, X$	+	[8, 9]
$\text{ZnS:Mn}$	390, 430	$\text{Mn}^{2+}, X$	+	[11]
	390, 430	$(\text{Mn}^{2+})^*$	-	[10]
	465, 490, 530	$(\text{Mn}^{2+})^*$	-	[10, 11]

Коротковолновые максимумы на спектральных кривых  $N/N_c(\lambda)$  для кристаллов  $\text{ZnS:Mn}$  ( $\lambda_{\max} = 390$  и  $430$  нм) и  $\text{ZnS:Cu}$  ( $\lambda_{\max} \sim 360$  нм) совпадают с соответствующими полосами поглощения в активированных кристаллах. В длинноволновой области соответствие между максимумами примесного поглощения иона марганца и подавления свечения в  $\text{ZnS:Mn}$  выражено менее явно (рис. 4). Таким образом, видно, что уменьшение числа всплесков свечения происходит при освещении кристалла в спектральной области, где наблюдается примесное поглощение.

Фотопластический эффект в  $\text{ZnS:Mn}$  специально не исследовался, однако данные по  $\text{ZnS:Al}$  показывают наличие «примесного эффекта» [7].

Касаясь вопроса о природе фотостопоров, оказывающих влияние на процессы движения и размножения дислокаций и приводящих к уменьшению числа всплесков свечения, можно предположить, что возникающие при освещении соответствующей длиной волны центры (см. таблицу) как раз и могут явиться фотостопорами. Можно указать на возможность торможения дислокаций возбужденными примесными центрами  $(\text{Mn}^{2+})^*$ , возникающими при освещении  $\text{ZnS:Mn}$  в длинноволновых полосах поглощения марганца.

Следует обратить внимание на соотношения между амплитудами максимумов в спектрах внутрицентральной люминесценции и в зависимости  $N/N_c = f(\lambda)$ . В спектре возбуждения внутрицентральной люминесценции амплитуды коротковолновых максимумов (390 и 430 нм) примерно в три раза меньше длинноволновых. Обратное соотношение наблюдается для зависимости  $N/N_c = f(\lambda)$  (рис. 4). Это может свидетельствовать о том, что наиболее эффективным для уменьше-

ния числа всплесков свечения оказывается освещение кристалла ZnS:Mn, стимулирующее образование (согласно [11]) ионизованных  $Mn^{3+}$ -центров.

Температурную зависимость отношения  $N/N_c$  можно объяснить увеличением с повышением температуры термически активируемого преодоления фотостопоров движущимися дислокациями.

Таким образом, мы приходим к следующему механизму наблюдаемых явлений. Движущиеся под действием внешней силы дислокации стимулируют в ходе пластической деформации специфическое свечение. Под действием дополнительного освещения в кристалле возникают фотостопоры, затрудняющие движение дислокаций и приводящие к фотоупрочнению – фотопластическому эффекту. В соответствии с этим под действием света частично или полностью подавляется также и стимулированное деформацией свечение. Как величина фотопластического эффекта, так и эффективность подавления свечения  $N/N_c$  зависят от длины волны света, его интенсивности и температуры. Это связано с эффективностью образования и перезарядки соответствующих локальных центров, являющихся фотостопорами для дислокаций.

В заключение остановимся на минимумах в зависимости  $N/N_c(\lambda)$ , лежащих при длине волны  $\sim 340$  нм (см. рис. 2 и 4).

При освещении кристалла светом с  $\lambda_{\max} = 340$  нм происходит увеличение числа всплесков свечения в единицу времени, т. е. разупрочнение кристалла. Коэффициент поглощения ZnS при длине волны 340 нм в исследованной области температур равен нескольким тысячам  $см^{-1}$ , значит, глубина проникновения света с длиной волны 340 нм равна нескольким микронам. Поэтому, скорее всего, разупрочнение кристалла осуществляется благодаря облегчению работы поверхностных источников дислокаций при освещении. В пользу этого предположения свидетельствует также то, что спектральная характеристика разупрочнения одинакова в кристаллах с различными активаторами (ZnS:Cu и ZnS:Mn) (рис. 2 и 4).

### Литература

1. Ю. А. Осипьян, И. Б. Савченко. Письма в ЖЭТФ, **7**, 130, 1968.
2. Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко, ЖЭТФ, **63**, 1735, 1972.
3. Ю. А. Осипьян, М. Ш. Шихсаидов. ФТТ, **12**, 3711, 1973.
4. С. И. Бредихин, С. З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ, **19**, 709, 1974.
5. С. З. Шмурак, М. Б. Элиашберг. ФТТ, **9**, 1818, 1967.
6. Ф. Д. Сенчуков, С. З. Шмурак. ФТТ, **12**, 9, 1970.
7. Ю. А. Осипьян, В. Ф. Петренко, М. Ш. Шихсаидов. Письма в ЖЭТФ, **20**, 363, 1974.
8. К. А. Калдер, А. Ф. Малышева. Тр. ИФА АН ЭССР, **30**, 68, 1964.
9. Д. Кюри, Д. С. Пренер, Р. С. Тайтл. В сб. Физика и химия соединений  $A^{IV}B^{VI}$ , «Мир», 1970.
10. R. H. Vube. Phys. Rev., **90**, 70, 1953.
11. Н. Д. Борисенко, Ф. Ф. Коджеспиров. ФТП, **5**, 139, 1971.



Б.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян

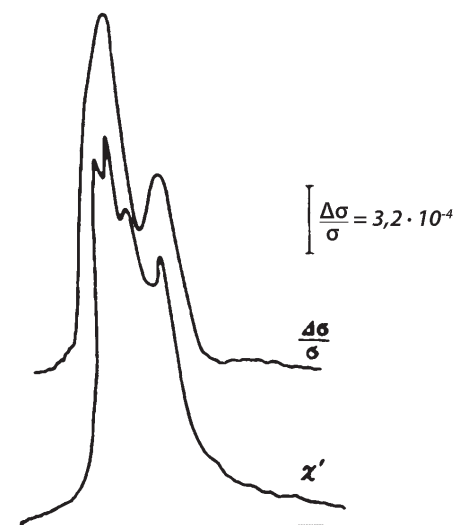
## ВЛИЯНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ НА ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ\*

В работе обнаружен эффект уменьшения проводимости кристаллов кремния при насыщении сигнала ЭПР дислокаций. В области гелиевых температур величина эффекта пропорциональна  $T^{-0,75}$ . Обнаруженное явление связывается с зависимостью взаимодействия свободных носителей заряда с дислокациями от спинового состояния дислокаций и самих носителей.

Ранее нами наблюдался электронный спиновый резонанс на системе дислокаций, введенных пластической деформацией в чистый кремний, в котором до деформации отсутствовали в измеримой концентрации всякие парамагнитные центры [1]. В дальнейшем на температурной зависимости характеристик дислокационного сигнала ЭПР была обнаружена особенность в окрестности 50 К, наличие которой мы связывали, предположительно, с магнитным фазовым переходом в дислокационной спиновой системе [2]. В недавней работе [3], где изучалась температурная зависимость холловской подвижности носителей тока в кремнии с дислокациями в этом же температурном интервале наблюдался минимум подвижности. В свете предыдущих результатов этот минимум можно было связать с резким увеличением рассеяния на флуктуациях магнитного момента дислокационной спиновой системы в районе фазового перехода. В этой связи возник вопрос о том, возможно ли прямым образом в эксперименте наблюдать вклад в рассеяние носителей тока, связанный с состоянием спиновой дислокационной системы. Подобная попытка была нами проделана и результаты приводятся в настоящем сообщении. Магнитное состояние дислокаций изменялось путем насыщения дислокационного сигнала ЭПР СВЧ полем [4–9]. Исследовались образцы кремния р-типа с размером  $2 \times 2,5 \times 8$  мм<sup>3</sup>, деформированные при 700 °С по методике, описанной в [1, 2]. Образцы имели концентрацию электрически активной примеси не более  $10^{12} \div 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Исследуемый образец помещался на дно прямоугольного резонатора ( $H_{102}$ ). Измерения

\* Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 21, вып. 12. – С. 708–711.

проводились на частоте 9200 МГц в интервале 4,2–1,4 К. Внешнее поле  $H_0$  прикладывалось перпендикулярно как СВЧ полю  $H_1$ , так и постоянному току, протекающему через образец. Поскольку концентрация носителей тока при этих температурах мала (сопротивление  $10^{12} \div 10^{13}$  ом) для создания некоторого количества носителей тока в образце использовалась слабая ИК подсветка.



**Рис. 1.** Запись спектра  $\Delta\sigma/\sigma$  и сигнала ЭПР ( $\chi'$ ) от дислокаций.  $T = 1,4\text{К}$ ,  $\sigma$  образца  $\sim 10^{-9}\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . По оси абсцисс – магнитное поле.  $g$  – фактор  $\sim 2,0$ . Ширина линий 25 э

Для этого в резонатор помещалась миниатюрная лампочка накаливания, на которую подавалось напряжение, составляющее 5÷10 % от ее номинального напряжения питания. Излучение лампочки соответствовало излучению черного тела с максимумом на длинах волн 3÷4 мк. Перед лампочкой ставился фильтр в виде пластинки кремния толщиной ~2 мм, который поглощал коротковолновую часть излучения. Удельное сопротивление образцов в используемом диапазоне подсветок и температур менялось в диапазоне  $2 \cdot 10^8 \div 10^{10}$  ом·см, концентрация носителей не превышала  $10^8$  см<sup>-3</sup>. Через образец пропускался ток  $10^{-9} \div 10^{-10}$  а. Напряжение на потенциальных контактах и ток через образец измерялись электрометром с входным сопротивлением  $10^{14}$  ом. Измерения проводились следующим образом: магнитное поле разворачивалось медленно в диапазоне 3060÷3260 э. При каждом значении поля (шаг 0,2 э) замерялась проводимость образца при включенной и выключенной СВЧ мощности и находилась разность этих величин  $\Delta\sigma$ . После чего строилась зависимость величины  $\Delta\sigma/\sigma$  от значений «статического» магнитного поля. Процедура измерения была полностью автоматизирована путем подключения электрометра к ЭВМ. Такая методика позволяла преодолеть трудности, связанные с выделением  $\Delta\sigma/\sigma$  на фоне сильного магнетосопротивления образца, а также с дрейфами, и улучшить отношение сигнал/шум за счет машинного усреднения большого числа измерений. Основной результат, который мы сообщаем в настоящей работе состоит в том, что при переходе дислокацион-

ной спиновой системы через резонанс наблюдается отчетливый рост электрического сопротивления, причем форма изменения  $\Delta\sigma/\sigma$  при развертке магнитного поля совпадает с формой линии дислокационного сигнала ЭПР.

Эти данные представлены на рис. 1. Спектр  $\Delta\sigma/\sigma$  уширен по сравнению со спектром ЭПР ( $\chi'$ ), так как он записан при СВЧ мощности, соответствующей насыщению спиновой системы. На рис. 2 приведена зависимость величины  $\Delta\sigma/\sigma$  от интенсивности сигнала ЭПР для четырех образцов с разной концентрацией дислокационных спинов. На рис. 3 приведена зависимость величины эффекта от температуры. Оказалось, что в области 1,4÷4,2 К для дислокаций  $\Delta\sigma/\sigma \sim T^{-0,75}$ . В случае взаимодействия носителей с парамагнитными центрами можно ожидать  $\Delta\sigma/\sigma \sim T^{-2}$ , так как в сечение взаимодействия будет входить произведение спиновых поляризаций для центров и для носителей тока [9]. Таким образом, слабая зависимость  $\Delta\sigma/\sigma(T)$  в случае дислокаций может быть связана с упорядочением спинов на дислокациях. Мы предполагаем этот вопрос в дальнейшем изучить более подробно.

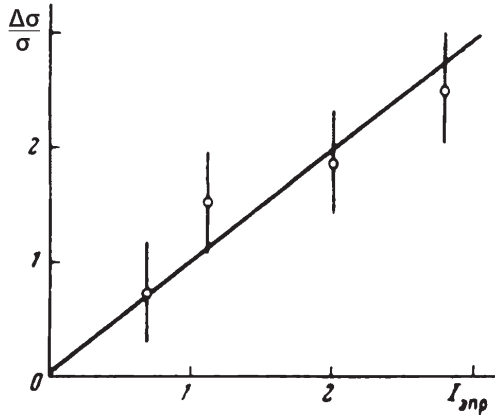


Рис. 2. Зависимость сигнала  $\Delta\sigma/\sigma$  в условных единицах от плотности дислокаций.  $T=1,4\text{К}$

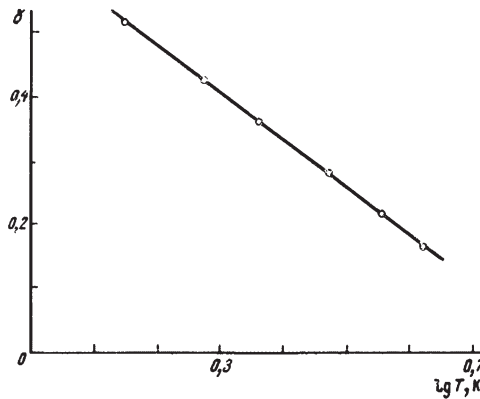


Рис. 3. Зависимость величины  $\delta = \lg(\Delta\sigma/\sigma) + 3$  от  $\lg T, \text{К}$ . Наклон кривой соответствует  $\Delta\sigma/\sigma \sim T^{-0,75}$

В заключение отметим, что нагрев носителей тока СВЧ мощностью (при мощностях не превышающих  $10^{-2}$  Вт) пренебрежимо мал и кроме того этот нагрев приводит к увеличению проводимости образцов, тогда как при прохождении через дислокационный резонанс наблюдается уменьшение проводимости.

### Литература

1. В.А. Гражулис, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, **60**, 1150, 1971.
2. С.В. Броуде, В.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, **66**, 1469, 1974.
3. В.А. Гражулис, В.Ю. Мухина, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, **68**, вып. 6, 1975.
4. R. Maxwell, A. Honig. Phys. Rev. Lett., **17**, 188, 1966.
5. G. Lampel. Phys. Rev., Lett., **20**, 491, 1968.
6. L. Lepine. Phys. Rev., **В6**, 436, 1972.
7. K. Morigaki, M. Onda. J. of Phys. So c. Japan, **36**, 1049, 1974.
8. A. Honig. Phys. Rev., Lett., **17**, 186, 1966.
9. G. Toth. Ph. D. Thesis Universite de Paris, 1972.

Г.А. Ермаков, Е.В. Коровкин, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов

## ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ОСВЕЩЕНИЯ НА ПЛАСТИЧЕСКУЮ ДЕФОРМАЦИЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИИ А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup>\*

При исследовании влияния импульсного освещения на пластические свойства монокристаллов А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> был обнаружен «эффект последействия», выражающийся в росте деформирующего напряжения после выключения света. Явление объясняется образованием под действием света долгоживущих возбуждений, приводящих к торможению дислокаций.

С помощью эффекта последействия на монокристаллах ZnSe было установлено, что время жизни этих центров при 100° С около 30 сек., а энергия активации процесса их термического разрушения равна 0.15±0.03 эв.

Исследования последних лет показали, что изменение состояния электронной подсистемы полупроводников группы А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> приводит к существенному изменению условий движения дислокаций. Это проявляется в том, что при освещении кристаллов светом на стадии пластической деформации наблюдается существенное изменение деформирующего напряжения – фотопластический эффект (ФПЭ) [1, 2].

При исследовании изменений пластических свойств кристаллов CdS под действием света было обнаружено, что при импульсном освещении наблюдается «эффект последействия». Сущность данного явления заключается в следующем. Включение света на стадии пластической деформации приводит к увеличению деформирующего напряжения, однако при быстром выключении света деформирующее напряжение продолжает по-прежнему расти, достигая некоторого максимального значения  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$ , и лишь после этого самопроизвольно уменьшается до первоначального значения (рис. 1). Интервал времени последействия ( $t_3 - t_2$ ) может более чем на два порядка превышать длительность импульса света ( $t_2 - t_1$ ).

### 1. Методика эксперимента

«Эффект последействия» наблюдался на кристаллах четырех полупроводниковых соединений из группы А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> (ZnS, ZnSe, CdS, GdSe). Наиболее

\* ФТТ. – 1975. – Т. 17, вып. 8. – С. 2364–2367.

детальное исследование проводилось на монокристаллах CdS со структурой вюрцита и ZnSe со структурой сфалерита. Темновая подвижность электронов была порядка  $10 \text{ см}^2/\text{в.сек.}$ , а их темновая концентрация порядка  $10^8 \text{ см}^{-3}$ . Образцы CdS размерами  $2 \times 2, 5 \times 5 \text{ мм}$  вырезались так, чтобы активной плоскостью скольжения была базисная плоскость (0001), а продольная ось образца совпадала с направлением  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ . Кристаллы подвергались одноосному сжатию вдоль продольной оси со скоростью деформирования от 5–100 мкм/мин. при температуре  $100^\circ \text{ С}$ . В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-200, свет от которой, проходя через монохроматор и систему линз, фокусировался на образец. Для получения импульсов света использовался затвор фотоаппарата. Длительность импульсов менялась от 1/60 до 100 сек. Одновременно на шлейфовом осциллографе 8LS-1 производилась запись сигнала фотопроводимости.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Ниже приводятся результаты по исследованию влияния импульсного освещения на пластические и одновременно измеряемые фотоэлектрические свойства. Освещение кристалла на участке пластической деформации импульсом света приводит, как уже было сказано, к «эффекту последействия». Что касается фотопроводимости (ФП), то для исследованных нами кристаллов подъем и спад импульса ФП при употребляемых длительностях импульсов света практически совпадает с моментом включения и выключения импульса света (рис. 1). Таким образом, несмотря на то, что при выключении света проводимость практически спадает до первоначального значения, деформирующее напряжение продолжает расти до величины  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$ .

На рис. 2 представлены результаты по зависимости  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  и фототока  $I_{\text{ф}}$  от величины длительности импульса света. Видно, что на кривой «эффекта последействия» отчетливо наблюдается два участка: участок быстрого нарастания эффекта (от нуля до  $\tau_1$ ), который по времени совпадает со временем выхода ФП на стационарный режим, и участок медленного возрастания (от  $\tau_1$  до  $\tau_2$ ) эффекта, на котором величина ФП не изменяется. Время последействия (интервал  $t_3 - t_2$  на рис. 1) уменьшается при увеличении длительности импульса света. При достаточно большой длительности импульса, когда ФПЭ выходит на стационарный режим, время последействия равно нулю. На рис. 3 представлена зависимость величины  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  (рис. 1) от интенсивности света. Из рис. видно, что эта зависимость близка к  $\Delta\sigma \sim \sqrt{I}$ . Если основываться на центральной модели ФПЭ и проэкстраполировать по экспоненте кривую спада  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  к моменту выключения света (штриховая кривая на рис. 1), то можно получить величину  $\Delta\sigma^*$ , соответствующую концентрации образованных светом крепящихся дислокаций центров (или концентрации носителей на дислокации в момент выключения света). Зависимость величины  $\Delta\sigma^*$  от интенсивности света также оказалась близка к корневой, т. е.  $\Delta\sigma^* \sim \sqrt{I}$ .

Для объяснения «эффекта последействия» можно предположить следующий механизм. Включение света приводит к созданию некоторой концентрации тормозящих дислокации центров, которая экспоненциально убывает

после выключения света. Каждой концентрации центров соответствует определенное деформирующее напряжение.

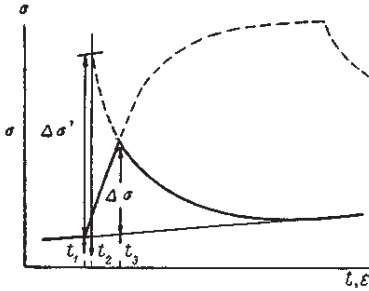


Рис. 1. Эффект последействия  $\Delta\sigma$

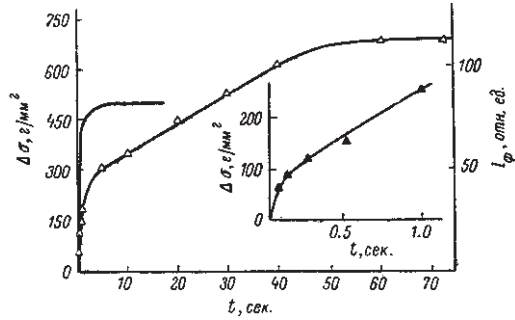


Рис. 2. Зависимость  $\Delta\sigma$  и фототока ( $I_\phi$ ) от длительности импульса света CdS

Однако изменение деформирующего напряжения не в состоянии следить за изменением концентрации центров. Скорость этого изменения ( $\Delta\sigma_{\text{макс}}$ ) зависит от скорости деформирования и пластических свойств образца. Поэтому в случае достаточно большого времени жизни центров рост напряжения будет продолжаться и после выключения света, так как медленно убывающая концентрация центров еще долго будет не соответствовать достигнутому деформирующему напряжению. Этот рост прекратится, когда наступит соответствие между деформирующим напряжением и имеющейся в данный момент концентрацией центров, после чего деформирующее напряжение будет уменьшаться вместе с дальнейшим уменьшением концентрации центров.

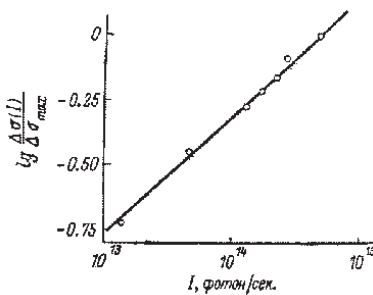


Рис. 3. Зависимость «эффекта последействия» от интенсивности света.  
T=100 °C, ZnSe

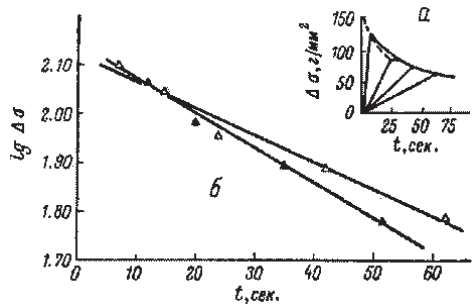


Рис. 4. Зависимость «эффекта последействия» от скорости деформирования, ZnSe: T=100 °C

Увеличение скорости деформирования должно приводить к более быстрому достижению соответствия между деформирующим напряжением



и концентрацией центров, в результате чего время последействия ( $t_3 - t_2$ ) должно уменьшиться, а величина ФПЭ ( $\Delta\sigma_{\text{макс}}$ ) увеличиться. Проведенный эксперимент (рис. 4, а) подтвердил это предположение. Если совместить начало координат для всех кривых, снятых при разных скоростях деформирования, то экстремальные точки этих кривых обозначают кривую, соответствующую изменению концентрации закрепляющих центров. На рис. 4, б представлена эта кривая, построенная в полулогарифмических координатах для монокристалла ZnSe. Видно, что эта кривая является экспонентой с характеристическим временем около 60–70 сек. Следовательно, на основе результатов по скоростной зависимости и зависимости  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  от интенсивности света, имеем, что время жизни центров закрепления в монокристаллах ZnSe около 30 сек. при  $T=100^\circ\text{C}$ .

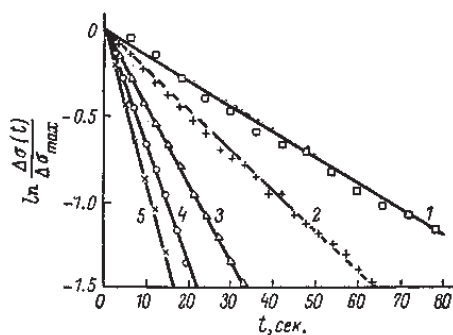


Рис. 5. Зависимость спада  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  от температуры ZnSe.  $T, ^\circ\text{C}$ : 57 (1), 80 (2), 114 (3), 140 (4), 202 (5)

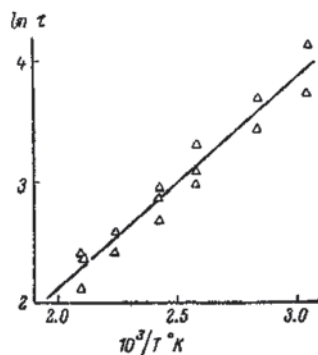


Рис. 6. Зависимость характерного времени жизни «центра закрепления» от температуры ZnSe

На рис. 5 представлена зависимость спада  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  от температуры. Видно, что спад  $\Delta\sigma_{\text{макс}}$  хорошо описывается одной экспонентой, характерное время которой сильно зависит от температуры ( $\tau_1 \approx 5$  сек. при  $T = 200^\circ\text{C}$  и  $\tau_2 \sim 40$  сек. при  $T = 57^\circ\text{C}$  с учетом зависимости  $\Delta\sigma \sim \sqrt{T}$ ), т. е. центры (или носители заряда на дислокации), ответственные за ФПЭ, термически разрушаемы. На рис. 6 приведена зависимость характерного времени  $\tau$  от температуры, позволяющая определить энергию активации процесса их термического разрушения ( $E = 0.15 \pm 0.03$  эв).

## Литература

- [1] Ю.А. Осипьян, И. Б. Савченко. Письма ЖЭТФ, 7, 130, 1968.
- [2] Ю.А. Осипьян, М. Ш. Шихсаидов. ФТТ, 15, 3711, 1973.

**Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко**  
**ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ**  
**НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ТОКИ В ZnS\***

Ранее нами были проведены измерения, позволяющие определить заряд дислокаций в ZnS [1]. Развитые в той работе экспериментальные методы позволяют исследовать влияние освещения на величину дислокационного заряда. Наряду с самостоятельным интересом к влиянию освещения на заряд дислокаций эта информация весьма полезна для понимания природы фотопластического эффекта (ФПЭ) [2–4]. В настоящей работе величина заряда дислокаций определялась по величине деформационных токов. Этот метод подробно описан в [1]. Ориентация и размеры образцов ZnS, а также режимы деформации аналогичны описанным в работе [1]. Использовались индиевые контакты, наносимые на образец ультразвуковым паяльником.

По величине дислокационного тока, проходящего через последовательно включенный с освещенным образцом гальванометр, можно рассчитать заряд дислокационной линии. При наблюдении стационарных дислокационных токов

$$I_d = I(1 + R_{вх} / R_{об}), \quad (1)$$

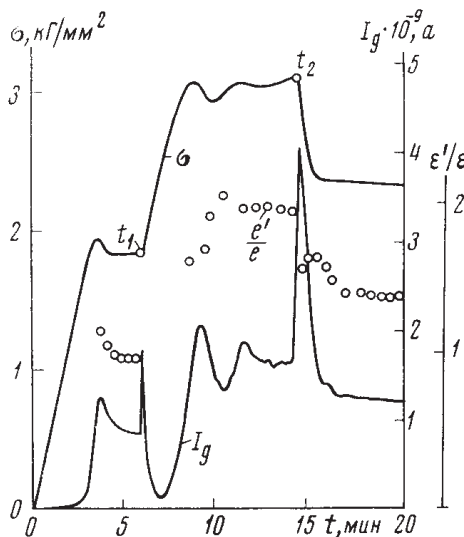
где  $I$  – ток через гальванометр, подключенный к контактам на поверхностях образца,  $R_{вх}$  – входное сопротивление гальванометра и  $R_{об}$  – сопротивление образца. Для того чтобы  $I_d$  слабо отличалось от измеряемого тока  $I$ , необходимо, чтобы  $R_{вх} \ll R_{об}$ . В наших экспериментах  $R_{вх} = 10^6$  ом,  $R_{об} \geq 3 \cdot 10^8$  ом. Так, что  $I_d \approx I$ .

Кроме того, при освещении может происходить экранирование свободными фотоносителями тока заряда дислокационной линии. В этом случае заряд, переносимый дислокацией, равен сумме экранирующего и дислокационного зарядов. Для характерного в наших экспериментах светового удельного сопротивления ZnS  $\rho = 3 \cdot 10^8$  ом, радиус экранирования свободными носителями  $R_d \sim 10^{-2}$  см. В то же время уже на начальной стадии пластической деформации ( $\varepsilon_n \approx 1-2\%$ ) плотность дислокаций достигает величины  $\geq 10^8$  см<sup>-2</sup>, т. е. расстояние между дислокациями ( $l \leq 10^{-4}$  см  $\ll R_d$ ). К тому же концентрация

\* ДАН СССР. – 1976. – Т. 226, № 4. – С. 803–805.

свободных фотоносителей  $n \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$  много меньше суммарного заряда дислокационных линий, выраженного в единицах заряда электрона  $e$ ,  $Q/e \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Эти оценки показывают, что в нашем случае можно пренебречь экранированием дислокационной линии свободными фотоэлектронами.

На рис. 1 изображено влияние света на деформирующее напряжение  $\sigma$ , дислокационный ток  $I_d$  и относительный заряд дислокаций  $e'/e$ . Диаграмма деформации демонстрирует типичный ФПЭ: увеличение  $\sigma$  при включении света и уменьшение при выключении. Интересно, что после выключения освещения  $\sigma$  не уменьшается до темнового уровня, т. е. наблюдается остаточный ФПЭ. Дислокационный ток при включении света сначала резко нарастает, затем уменьшается. Последнее связано с уменьшением скорости пластической деформации  $\dot{\epsilon}_n$ . Ток  $I_d$  вновь увеличивается при возникновении пластического течения на свету. Начальный выброс на кривой тока при включении освещения связан с нестационарной фото-э.д.с., которая исчезает за времена 10–15 сек. Чтобы избавиться от нее, достаточно выдержать образец на свету до деформации в течение минуты. Осцилляции тока  $I_d$  на свету вызваны изменением  $\dot{\epsilon}_n$  [1]. Резкий рост  $I_d$  после выключения света связан с увеличением  $\dot{\epsilon}_n$ . После выключения света  $I_d$  остается больше темновой величины. Как видно из рис. 1, заряд дислокаций при освещении увеличивается примерно в два раза и также не достигает темновой величины после выключения света.  $I_d$  как на свету, так и в темноте [1] оказывается пропорциональным скорости пластической деформации  $\dot{\epsilon}_n$ . Это говорит о том, что  $I_d$  как на свету, так и в темноте определяется движением дислокации.



**Рис. 1.** Изменение деформации (верхняя кривая), дислокационного тока  $I_d$  (нижняя кривая) и заряда  $e$  отрезка дислокационной линии длиной  $3,82 \text{ \AA}$  (постоянная решетки), отнесенного к заряду электрона  $e$ .  $t_1$  – включение света с длиной волны  $\lambda = 4150 \text{ \AA}$ ,  $t_2$  – выключение света;  $T = 370^\circ \text{ K}$ ,  $\dot{\epsilon}_n = 10 \text{ мкм/мин}$ . Размеры образца  $5 \times 4 \times 1,5 \text{ мм}^3$

На рис. 2 изображено влияние внешнего электрического поля на деформирующее напряжение  $\sigma$  в освещенном и неосвещенном образцах ZnS. Как видно из этого рисунка, внешнее электрическое поле вызывает большее разупрочнение в освещенном образце, что свидетельствует об увеличении заряда дислокаций при освещении. Величины зарядов дислокаций, вычисленные по методу измерения скачков разупрочнения и по методу измерения величины дислокационных токов [1] совпадают как в освещенных, так и в неосвещенных образцах.

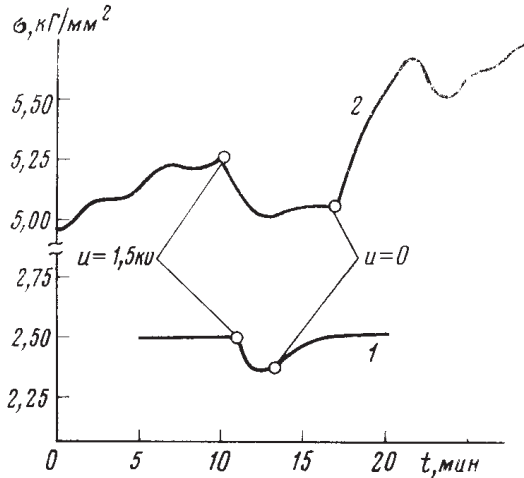


Рис. 2. Влияние электрического поля на диаграмму деформации в неосвещенном (1) и освещенном (2) образцах ZnS. ( $T = 300$  °К,  $\lambda = 4150$  Å)

Таким образом, освещение увеличивает заряд дислокаций в ZnS. Этот результат кажется нам неожиданным, поскольку в фотопроводниках многозарядные центры (какими являются дислокации), как правило, при освещении уменьшают свой заряд за счет эффективного захвата фотоносителей противоположного знака.

Интересная информация была получена при исследовании образцов, вырезанных из различных слитков. Образцы вырезались из трех монокристаллических слитков разной степени чистоты, выращенных из нелегированной шихты по методу Бриджмена. Два из этих слитков содержали большую концентрацию примесей, что привело к наличию бледно-зеленой окраски. Для образцов, вырезанных из этих слитков, описанное увеличение  $e'/e$  при освещении наблюдалось во всем интервале исследованных температур 20–200° С. В образцах, вырезанных из наиболее чистого третьего слитка, при температурах 20–70° С  $e'/e$  при освещении практически не изменялось. И только при  $T \geq 100$ ° С наблюдалось явное увеличение  $e'/e$  при освещении. Однако это увеличение не превышало 40% от темновой величины  $e'/e$ . ФПЭ на образцах из этого слитка также был примерно в два раза меньше ФПЭ для образцов из двух других слитков. Темновое значение  $e'/e \approx 1,5$  для чистого слитка против 1,1 для двух других

( $T = 20^\circ \text{C}$ ). Эти факты можно интерпретировать следующим образом: заряженные дислокации при своем движении обмениваются электронами и дырками с точечными дефектами, так что в результате устанавливается некоторое стационарное значение дислокационного заряда. Это значение зависит как от концентрации точечных дефектов (отсюда различие  $e'/e$  в чистых и «грязных» монокристаллах), так и от зарядового состояния этих дефектов (отсюда различие в  $e'/e$  на свету и в темноте, когда точечные дефекты перезаряжаются за счет захвата неравновесных фотоносителей).

Предположение об обмене зарядами между точечными дефектами и движущимися дислокациями в соединениях  $A^{IV}B^{VI}$  подтверждается также экспериментальным наблюдением увеличения скорости рекомбинации в CdS при движении дислокаций [5].

В заключение авторы выражают благодарность М.П. Кулакову за предоставленные слитки ZnS.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, *ЖЭТФ*, т. 69, 1362 (1975).
2. Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко, *Письма ЖЭТФ*, т. 7, 130 (1968).
3. Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, *ЖЭТФ*, т. 63, 1735 (1972).
4. Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, М.Ш. Шихсаидов, *Письма ЖЭТФ*, т. 20, 363 (1974).
5. В.Ф. Петренко, *Канд. дисс.*, М., 1974.

Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов

## ОДНОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ФОТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА МОНОКРИСТАЛЛАХ CdS и ZnSe\*

Проведены одновременные исследования зависимости фотопроводимости (ФП) и фотопластического эффекта (ФПЭ) в монокристаллах CdS от длины волны, поляризации и интенсивности света и влияния на указанные явления дополнительной ИК подсветки. Изучены температурные зависимости ФП и ФПЭ в CdS и ZnSe. Для объяснения наблюдаемых различий в поведении ФП и ФПЭ предложена модель, учитывающая то, что фотоны с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны, возбуждают преимущественно придислокационные области кристалла.

На основе предположения о концентрации энергии оптического возбуждения в окрестности дислокаций получены оценки фотоупрочнения, согласующиеся по порядку величины с экспериментальными данными.

Как известно, освещение кристаллов типа  $A^{II}B^{VI}$  видимым светом на стадии пластической деформации вызывает существенное изменение деформирующего напряжения – ФПЭ [1, 2]. Для объяснения ФПЭ предполагалось, что освещение кристалла приводит к изменению зарядового состояния локального центра в запрещенной зоне, в результате чего изменяется взаимодействие дислокации с указанным центром [3, 4, 5]. Однако при интерпретации ФПЭ в этих работах не учитывалось влияние дислокаций на процессы оптической генерации и рекомбинации электронно-дырочных пар, в то же время, как показывают ранее полученные данные, последнее может быть весьма значительным [6–8].

Естественно предположить, что фотоупрочнение определяется взаимодействиями, происходящими вблизи дислокаций, а ФП обусловлена в основном генерацией электронно-дырочных пар в неискаженной части кристалла. Поэтому можно ожидать, что одновременные исследования ФП и ФПЭ дадут информацию о том, насколько существенно различаются процессы оптического возбуждения в объеме и в придислокационных областях кристалла.

Методика эксперимента и краткие характеристики кристаллов CdS и ZnSe были описаны ранее в работах [2, 8].

\* ФТТ. – 1976. – Т. 18. – С. 1587.

При исследовании спектральной зависимости ФП и ФПЭ в CdS с узкой спектральной щелью порядка  $10 \text{ \AA}$  было обнаружено, что начало длинноволнового спада ФПЭ сдвинуто относительно ФП на  $200 \text{ \AA}$  в длинноволновую сторону (рис. 1).

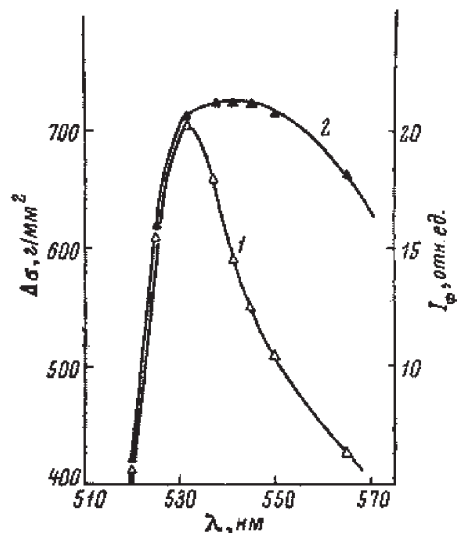


Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости (1) и фотопластического эффекта (2) в CdS

На рис. 2, а показаны примеры записи ФП (нижняя кривая) и ФПЭ (верхняя кривая) во времени при изменении длины волны и поляризации на начальной стадии деформации. На спектральной зависимости степени поляризации ФП и ФПЭ, вычисленной как отношение разности измеряемых величин в поляризациях параллельно и перпендикулярно оси С к их сумме, видно (рис. 2, а и б), что на длине волны  $537 \text{ нм}$  поляризационные зависимости имеют противоположные знаки. Подобного рода различия ФП и ФПЭ особенно заметны на начальной стадии деформации, и по мере увеличения степени деформации они сглаживаются.

Спектральная и поляризационная зависимости снимались при постоянно включенном свете, изменялись по отдельности либо длина волны, либо положение поляризатора. Темновое деформирующее напряжение регистрировалось в начале и в конце каждой серии измерений. Таким образом надежно регистрировалась разница в величинах ФПЭ для разных длин волн или поляризаций. Порядок следования длин волн варьировался в широких пределах.

На рис. 3 приведены зависимости ФП и ФПЭ от потока фотонов. Несмотря на то, что при более высоких интенсивностях ФПЭ выходит на насыщение, ФП во всем интервале интенсивностей меняется линейно.

На рис. 4 показана реакция ФП и ФПЭ, возбуждаемых светом с длиной волны  $540 \text{ нм}$ , на дополнительную ИК подсветку с длиной волны  $1.03 \text{ мкм}$  в разные моменты времени и при разных интенсивностях возбуждающего света. Как видно из рисунка, ФП и ФПЭ по-разному реагируют на включение ИК света.



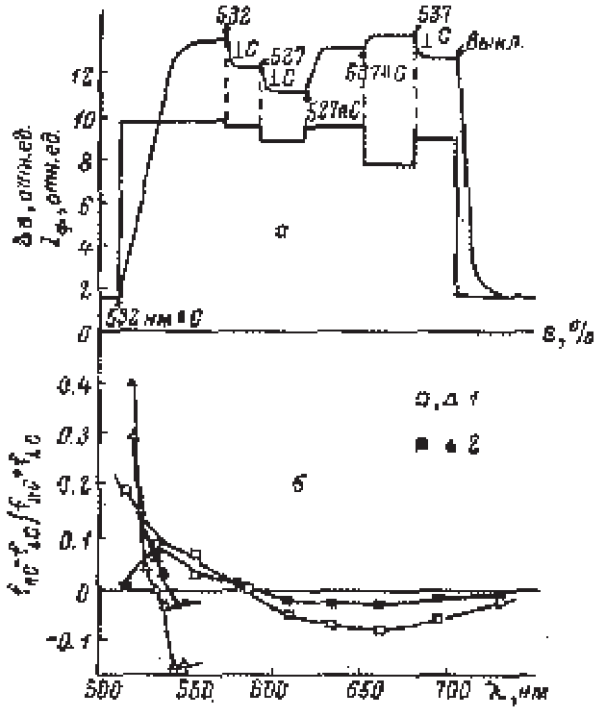


Рис. 2. Зависимость фотопроводимости (1) и фотоэластического эффекта (2) от поляризации света. а – запись во времени, б – спектральная характеристика

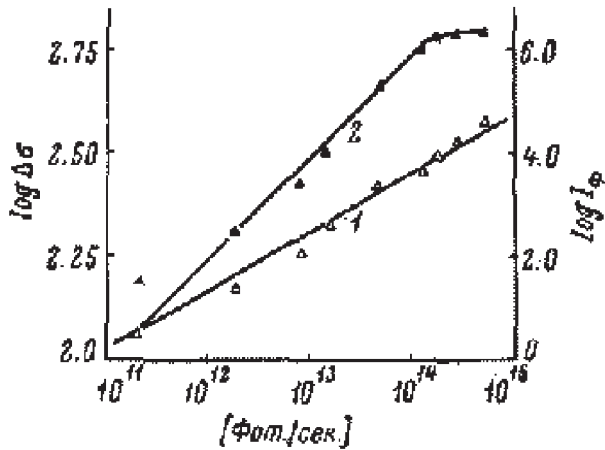


Рис. 3. Зависимость фотопроводимости (1) и фотоэластического эффекта (2) от интенсивности света. Величина  $\Delta\sigma$  и  $I_\phi$  отложены в разном масштабе

Известно, что температурные зависимости ФП CdS и ZnSe заметно различаются главным образом ввиду разницы в энергетическом положении г-центров, определяющих фоточувствительность (в CdS – 1.1 эв под валентной зоной, в ZnSe – 0.6 эв) [9, 10]. В этой связи представляло интерес сравнить температурные зависимости ФПЭ в указанных кристаллах. Как показано на рис. 5, ФПЭ в кристаллах CdS спадает при более низких температурах, чем ФП, а в ZnSe – наоборот. Температурный ход ФПЭ для этих материалов практически одинаков.

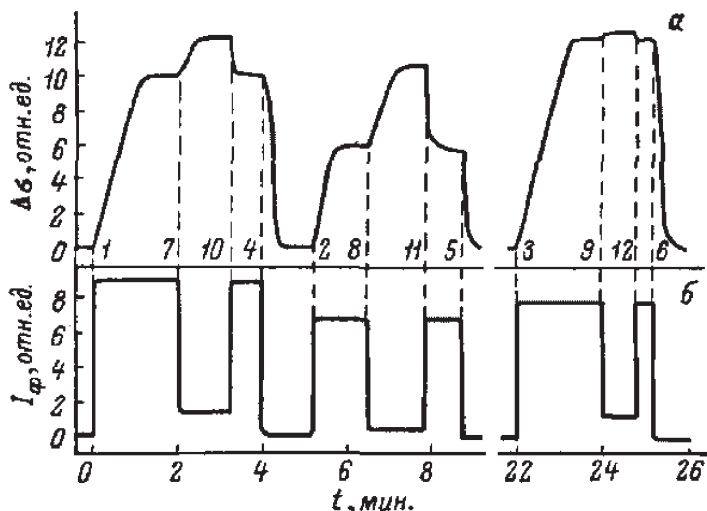


Рис. 4. Влияние дополнительной ИК подсветки на фотопроводимость (б) и фотоупругий эффект (а) с учетом зависимости от степени деформации. 1, 2, 3 и 4, 5, 6 – включение и выключение света с  $\lambda \sim 540$  нм. 7, 8, 9 и 10, 11, 12 – включение и выключение ИК света с  $\lambda \sim 1.03$  мкм. Интенсивность ПК света постоянна при разных интенсивностях первичного света ( $\lambda \approx 540$  нм)

На исследованных в настоящей работе кристаллах CdS до деформации порядка 6% наблюдался рост величины ФПЭ со степенью деформации, и по мере дальнейшей деформации фотоупругие начала уменьшались. Максимальная величина ФПЭ составляла при  $\epsilon = 6\%$  приблизительно 200% от начальной. При этом следует отметить, что ФП с увеличением степени деформации быстро падала [8].

Сдвиг длинноволнового спада ФПЭ в красную сторону относительно ФП на величину порядка 0.2 эв можно объяснить понижением пороговой энергии возбуждения электронно-дырочных пар вблизи дислокаций. В пользу такого предположения свидетельствует уширение в красную сторону края поглощения CdS в результате деформации [6, 7].

В простейшем приближении (без учета локализованных дислокационных состояний) изменения электронной структуры в окрестности дислокаций вызваны двумя факторами: деформацией решетки и электрическими полями, которые могут достигать большой величины ( $10^7$  в/см на расстоянии  $30\text{\AA}$  от дис-

локации [11, 12]). Деформация решетки может вызвать локальное уменьшение запрещенной зоны, а электрическое поле, создавая наклон зон, понижает порог поглощения фотонов за счет туннелирования электронов и дырок, возбужденных фотонами с дефицитом энергии, из виртуальных состояний в запрещенной зоне в разрешенные состояния (эффект Франца-Келдыша) [13].

При таком механизме генерации электронно-дырочных пар электрон и дырка оказываются разделенными электрическим барьером, препятствующим их рекомбинации, вследствие чего время жизни возбуждений может значительно превышать время жизни фотоносителей в неискаженной части кристалла. Возможно, что большие времена жизни фотовозбуждений, ответственных за ФПЭ (порядка 30 сек.) [14], обусловлены таким механизмом генерации.

Тот факт, что степень поляризации ФПЭ меньше чем степень поляризации ФП, также является аргументом в пользу преимущественной генерации определяющих ФПЭ фотовозбуждений в придислокационных областях, где поляризационная анизотропия оптических переходов изменена сильными искажениями решетки. В частности, в окрестности дислокации может по расчетам [11, 12] существовать сильное пьезоэлектрическое поле, направленное под малым углом к оси *C*. Такое поле сглаживает разницу в положении края поглощения для поляризаций параллельно и перпендикулярно оси *C* [15].

Опираясь на законы спадания дислокационных полей и деформаций [11], а также на значения деформационного потенциала CdS [16] и выражения для смещения края поглощения в электрическом поле [17], можно оценить радиус цилиндрической области вокруг дислокации, внутри которой возможно поглощение фотонов с указанным выше дефицитом энергии  $\sim 0.2$  эВ (определенным по началу спада ФПЭ и эффекту последействия [14]). Такие оценки дают величину порядка 50–100 Å.

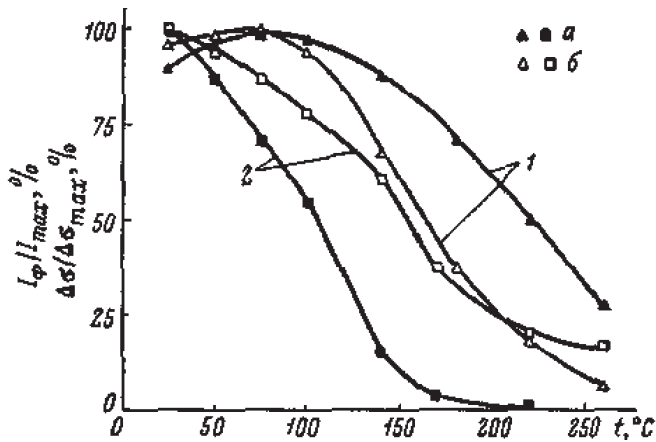


Рис. 5. Температурная зависимость фотопроводимости (а) и фотопластического эффекта (б) на монокристаллах CdS (1) и ZnSe (2)

Среднее расстояние между дислокациями при типичной для наших исследований плотности дислокаций  $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$  на два порядка выше. Следовательно, генерация электронных возбуждений фотонами с указанным дефицитом энергии происходит преимущественно в узких цилиндрических областях вокруг дислокаций с суммарным объемом на несколько порядков меньше полного объема кристалла. Иными словами, дислокации могут концентрировать на себе энергию оптического возбуждения, чем можно объяснить как заметное упрочнение при сравнительно слабом потоке фотонов  $10^{11} \text{ сек.}^{-1}$ , так и насыщение ФПЭ при потоке фотонов  $\sim 10^{14} \text{ сек.}^{-1}$ .

Возрастание ФПЭ в условиях ИК гашения ФП (рис. 4) так же, как и различие в поведении температурной зависимости ФП и ФПЭ на кристаллах CdS и ZnSe (рис. 5), можно объяснить тем, что генерация и рекомбинация электронных возбуждений в неискаженной области кристалла и у дислокаций происходит по-разному.

Созданные вокруг дислокаций «облака» фотовозбуждений могут влиять на их движение несколькими способами. Так, при указанном выше времени жизни возбуждения, увлекаемого движущейся дислокацией, становится вероятным отрыв его от дислокации, например, при встрече с центром захвата электрона или дырки. Ввиду того, что энергия электронно-дырочной пары, рожденной по механизму Франца–Келдыша, меньше соответствующей величины в неискаженной области на дефицит энергии создавшего пару фотона [13, 17], то переход пары от дислокации в неискаженную область потребует дополнительной энергии порядка указанного дефицита (т. е. 0.2 эВ для максимума ФПЭ). Простые расчеты показывают, что для увеличения нагрузки на 1 кг достаточен отрыв от дислокаций  $10^{13}$ – $10^{14}$  пар в секунду, что согласуется с вышеприведенными данными, если считать, что большинство создаваемых на дислокациях указанным способом возбуждений рекомбинирует после отрыва от них.

При увлечении же дислокацией созданных светом электронов и дырок на нее за счет инерции частиц должна действовать тормозящая сила, которую мы оценили, как произведение суммарного импульса, сообщаемого дислокации ускоряемым частицам, на число актов рассеяния одной частицы за 1 сек. (при подвижности электронов  $\sim 100 \text{ см}^2/\text{в-сек.}$  эта величина близка к  $10^{14} \text{ сек.}^{-1}$ ). Если допустить, что мгновенная скорость дислокации и число фотовозбуждений на единицу ее длины достигают соответственно  $10^5 \text{ см/сек.}$  и  $10^8 \text{ см}^{-1}$ , то вычисленная таким образом сила торможения будет эквивалентна напряжению  $\sim 0.4 \text{ кг/мм}^2$ .

Не исключено также, что в освещаемом кристалле при встрече дислокации с центром захвата носителей тока будет возникать обменное взаимодействие между неспаренными носителями центра и дислокацией, дающее дополнительный вклад в фотоупрочнение.

В рамках изложенных здесь представлений упомянутое выше возрастание ФПЭ со степенью деформации можно объяснить размножением дефектов решетки, что приводит к увеличению частоты столкновений дислокаций с дефектами.

## Литература

1. Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко. Письма ЖЭТФ, 7, 130, 1968.
2. Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов. ФТТ, 15, 3711, 1973.
3. Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко, И.Б. Савченко. Письма ЖЭТФ, 13, 622, 1971.
4. Ю.А. Осипьян, В.Ф. Петренко. ЖЭТФ, 63, 1735, 1972.
5. L. Carlsson, Ch. Svensson. J. Appl. Phys., 41, 1653, 1970.
6. Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян. ФТТ, 14, 3694, 1972.
7. А.В. Баженов, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман. ФТТ, 13, 3190, 1971.
8. В.В. Бердник, Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко, М.Ш. Шихсаидов. Сб. «Эффекты памяти и проводимости в неоднородных полупроводниках», 12. Киев, 1974.
9. А. Роуз. Основы теории фотопроводимости. М., 1966.
10. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962.
11. И. С. Смирнова. ФТТ, 15, 3212, 1973.
12. L. Merten. Zs. Naturforsch., 19a, 1161, 1961.
13. Л.В. Келдыш. ЖЭТФ, 7, 788, 1958; W. Franz. Zs. Naturforsch., 13a, 484, 1958.
14. Г.А. Ермаков, Е.В. Коровкин, Ю.А. Осипьян, М.Ш. Шихсаидов. ФТТ, 17, 2364, 1975.
15. E.S. Kohn, M. Lampert. Phys. Rev. B, 4, 4479, 1971.
16. Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1972.
17. Ж. Панков. Оптические свойства полупроводников. М., 1974.

А.В. Баженов, Ю.А. Осипьян и Э.А. Штейнман

## ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В СЕЛЕНИДЕ КАДМИЯ С ДИСЛОКАЦИЯМИ\*

При исследовании пластически деформированных кристаллов CdSe нами было обнаружено, что введение полярных дислокаций в кристалл приводит к появлению в спектре люминесценции новой линии, максимум которой соответствует энергии 0,96 эВ при  $T = 77^\circ \text{K}$  [1]. В отличие от излучательных переходов электрона на глубокие уровни, образованные точечными дефектами кристалла, данная линия в значительной степени поляризована. Преимущественная поляризация наблюдается в компоненте E, параллельной вектору сдвига кристалла. Введение неполярных дислокаций в кристалл не приводило к появлению линии. Эти результаты в совокупности с исследованием спектров термостимулированной проводимости позволили нам предположить, что новая линия связана с излучательным переходом электрона из зоны проводимости либо из состояний, близких ко дну зоны проводимости, на оборванные связи дислокации.

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение природы дислокационной линии 0,96 эВ. В настоящее время существует ряд теоретических и экспериментальных работ, в которых показано, что одним из эффективных методов исследования природы излучательных переходов является изучение кинетических характеристик перехода. В данной работе исследуются релаксационные свойства глубокой дислокационной люминесценции.

### 1. Экспериментальная часть

#### *Методика эксперимента*

В работе использовались образцы селенида кадмия с удельным сопротивлением  $10^6$  и  $10^{10}$  ом·см при  $T = 300^\circ \text{K}$ . Начальная плотность дислокаций

---

\* Известия Академии наук СССР. Серия физическая. – 1976. – Т. 40, № 11. – С. 2306–2309.

не превышала  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Дислокации вводились в кристалл с помощью пластического деформирования сжатием при  $T = 373^\circ \text{ К}$ . Как и в [1], образцы ориентировались таким образом, чтобы при пластическом течении работала либо система скольжения  $\{0001\}\langle 12\bar{1}0 \rangle$ , либо  $\{12\bar{1}0\}\langle 0001 \rangle + \{0001\}\langle 12\bar{1}0 \rangle$ . Измерения проводились на образцах со степенью деформации порядка 3%. При этом плотность введенных дислокаций была больше  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , как показали результаты химического травления.

Люминесценция возбуждалась с помощью рубинового лазера, работающего в режиме модулированной добротности с частотой 0,5 гц. Так как измерения проводились при  $T = 77^\circ \text{ К}$ , возбуждение люминесценции было близким к объемному. Излучение кристалла регистрировалось фотодиодом (ФД) 9Э111 и с помощью стробоскопической системы сигнал записывался на самописце с логарифмическим входом. Ширина стробимпульса во всех экспериментах составляла  $10^{-8} \text{ сек}$ .

На рис. 1 представлены спектры люминесценции контрольного и пластически деформированного образцов в диапазоне от 0,4 до 0,5 эв. Пунктирной линией изображен спектр люминесценции контрольного образца, снятый в максимуме импульса люминесценции. Линия 1,3 эв в литературе известна как *K*-центровая люминесценция. На низкоэнергетическом крыле *K*-линии в виде ступеньки проявилась *R*-центровая люминесценция. Линия 0,8 эв также упоминается в литературе, однако природа ее в настоящее время не изучена.

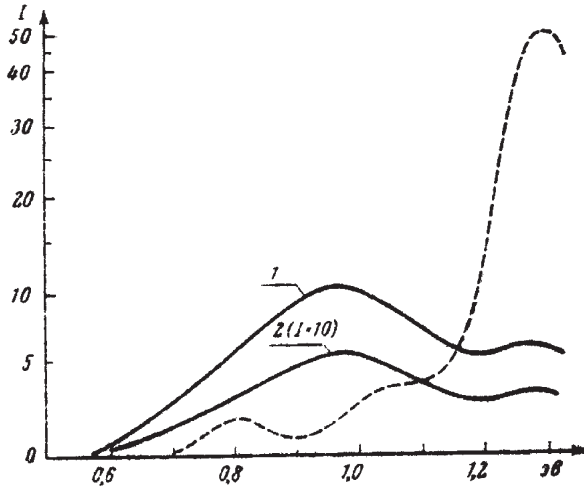


Рис. 1. Спектр люминесценции контрольного и пластически деформированного образцов селенида кадмия. ( $I$  — интенсивность люминесценции в относительных единицах)

При введении полярных дислокаций в кристалл спектр люминесценции радикально меняется. Сплошной кривой 1 показан спектр люминесценции пластически деформированного образца. Из рисунка видно, что в кристалле с дислокациями наблюдается значительное уменьшение интенсивности лю-



минесценции, характерной для недеформированного кристалла, и появляется новая широкая линия с максимумом на  $0,96 \text{ эв}$ . Сплошная кривая 2, представленная в увеличенном в 10 раз масштабе, изображает спектр люминесценции того же пластически деформированного образца, однако в отличие от кривой 1, снятой в максимуме импульса люминесценции, во втором случае стробимпульс смещен во времени на  $0,160 \text{ мксек}$  относительно максимума кривой спада импульса люминесценции. Значительная ширина линии люминесценции, а также погрешности эксперимента затрудняют точное определенно спектрального положения максимума линии. Анализ кривых 1 и 2 позволяет сказать, что с точностью  $0,020 \text{ эв}$  снятые с задержкой во времени спектры новой люминесценции дают одинаковое спектральное положение максимума линии.

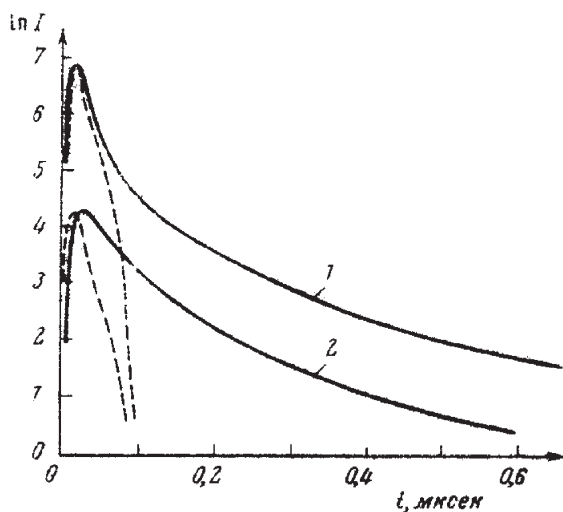


Рис. 2. Кинетика дислокационной люминесценции ( $T = 77^\circ \text{ K}$ )

На рис. 2 показаны кривые спада импульса дислокационной люминесценции при разных интенсивностях возбуждающего лазерного импульса. Пунктирная кривая изображает форму и положение во времени импульса лазера. Ширина лазерного импульса, определенная по ширине на полувысоте сигнала. Заметим, что форма спада импульса люминесценции не зависела от того, анализировалась ли люминесценция с помощью монохроматора на разных длинах волн в пределах дислокационной линии или же кинетика люминесценции изучалась в интегральном варианте. Из рисунка видно, что при высокой интенсивности возбуждения (кривая 1) максимум импульса лазера и максимум импульса люминесценции совпадают во времени и форма спада люминесценции на начальном этапе слабо отличается от формы лазерного импульса. Однако со временем скорость рекомбинации уменьшается, и если в разные моменты времени приближенно описать кривую спада экспоненциальной зависимостью, то получим набор характерных времен спада от  $0,3 \text{ мксек}$  в момент  $t = 0,6 \text{ мксек}$  до  $0,025 \text{ мксек}$  на начальном участке спада. Скорость спада импульса лазера

на начальном участке определяется временем 0,020 мксек. При уменьшении интенсивности возбуждающего люминесценцию импульса лазера постепенно исчезает быстрая компонента спада импульса люминесценции и при интенсивности возбуждающего света, в 18 раз меньшей максимальной (кривая 2), характерное время спада на начальном этапе составляет 0,07 мксек. Кроме того, при слабой интенсивности возбуждения наблюдается запаздывание импульса люминесценции относительно лазерного импульса. По приближенным оценкам запаздывание составляет 0,02 мксек. Возможно, запаздывание импульса люминесценции связано с влиянием уровней прилипания.

В заключение заметим, что интенсивность дислокационной люминесценции не менялась при изменении температуры образца от 4,2 до 100° К.

## 2. Обсуждение результатов

В настоящее время имеется большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных исследованию природы излучательных переходов в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . Остановившись на излучательных переходах, связанных с глубокими уровнями, можно, по-видимому, предполагать возможность существования внутрицентрового перехода, перехода между донорно-акцепторными парами либо рекомбинацию зона – уровень.

Полученные в работе экспериментальные результаты показывают, что дислокационная линия люминесценции не может быть объяснена внутрицентровым переходом, так как характерным признаком внутрицентрового перехода является экспоненциальная зависимость кривой спада импульса люминесценции [2].

Анализ приведенных выше экспериментальных данных также позволяет предположить, что в пределах нашей экспериментальной точности дислокационная люминесценция не может быть объяснена механизмом донорно-акцепторной рекомбинации. Об этом можно судить на основании следующих экспериментальных фактов.

Во-первых, форма спада импульса люминесценции не зависела от способа регистрации. Как в интегральном варианте, так и при исследовании кинетики люминесценции с помощью светосильного монохроматора на разных длинах волн в пределах дислокационной линии были получены одинаковые кривые спада. В последнем случае спектральная ширина щели не превышала 0,001 эв.

Во-вторых, спектральное положение максимума линии люминесценции оставалось равным 0,96 эв в случае задержанного во времени спектра (рис. 1, кривая 2). Точность определения положения максимума кривой 2 равна 0,020 эв. Однако в нашем случае, по-видимому, можно было бы ожидать характерное для донорно-акцепторной рекомбинации [3] смещение, превышающее 0,020 эв. Так как интенсивность люминесценции не меняется при увеличении температуры от 4.2 до 100° К, возможное состояние донора должно быть достаточно глубоким. Как показывают приближенные оценки, кулоновское взаимодействие между донором и акцептором в таком случае должно давать поправку в энергию излучаемого кванта, превышающую погрешность эксперимента.

Мы полагаем, что неэкспоненциальный спад импульса люминесценции и отсутствие спектрального смещения максимума дислокационной линии при анализе спектров в разные моменты времени относительно максимума импульса люминесценции могут быть объяснены в модели рекомбинации зова – уровень [3].

В заключение заметим, что не исключена возможность существования не отдельного глубокого дислокационного уровня, а дислокационной зоны, если волновые функции электронов оборванных связей перекрываются. В таком случае появляется возможность зона-зонной рекомбинации, что не противоречит полученным в работе экспериментальным результатам.

### Литература

1. Баженов А.В., Осипьян Ю.А., Штейнман Э.А., Физ. твердого тела, 18, вып 4, 933 (1976).
2. Антонов-Романовский В.В., Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. «Наука», М., 1966, стр. 15.
3. Colbow K., Phys. Rev., 4, 742 (1966).

В.А. Гражулис, В.В. Кведер, В.Ю. Мухина, Ю.А. Осипьян

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ В КРЕМНИИ\*

При исследовании кристаллов кремния Р-типа ( $10^{13}$  атомов/см<sup>3</sup> бора), содержащих дислокации, в интервале температур  $T \leq 150\text{K}$  обнаружено резкое увеличение высокочастотной проводимости  $\sigma(\omega)$  кристаллов на частотах  $f = 9,5 \cdot 10^9$  гц и  $f = 3,3 \cdot 10^{10}$  гц по сравнению с проводимостью на постоянном токе  $\sigma(0)$ . Отношение  $\sigma(\omega)/\sigma(0) > 10^7$ . Проводимость  $\sigma(\omega)$  слабо зависит от температуры и увеличивается с ростом частоты, в то время как  $\sigma(0)$  экспоненциально зависит от температуры с энергией активации  $E_o = 0,44\text{эв}$ . В работе делается вывод о том, что аномально большая высокочастотная проводимость деформированных кристаллов обусловлена проводимостью вдоль дислокаций.

Исследование свойств проводящих одномерных систем [1] к которым, по-видимому, можно отнести и дислокации в ковалентных кристаллах [2, 3] представляет значительный интерес. В случае дислокаций с краевыми компонентами проводимость вдоль ядер может реализоваться как за счет захваченных носителей, так и за счет электронов оборванных связей. Характер проводимости будет существенно зависеть от вида энергетического спектра [4], а также от нарушений трансляционной симметрии вдоль дислокаций, причем можно ожидать существенного различия в проводимости на постоянном токе и при высокой частоте [5].

Ниже сообщаются экспериментальные результаты, иллюстрирующие резкое увеличение СВЧ проводимости  $\sigma(\omega)$  слабо легированных кристаллов кремния, содержащих дислокации, по сравнению с проводимостью тех же кристаллов при  $\omega = 0$ , а также особенности поведения  $\sigma(\omega)$  при изменении температуры. Методика приготовления образцов и измерения  $\sigma(0)$  и эффекта Холла описаны нами ранее [4]. Для того, чтобы можно было наблюдать проводимость непосредственно по дислокациям и исключить вклад прыжковой проводимости по примесям в данной работе исследовался чистый монокристаллический кремний, содержащий  $\sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup> атомов бора (рис. 1).

Образцы деформировались двусторонним сжатием при напряжении  $\tau \approx 9,6$  кг/мм<sup>3</sup> и температуре 700 °С. Величина деформации в сильно

\* Письма в ЖЭТФ. – 1976. – Т. 24, вып. 3. – С. 164–166.

деформированных кристаллах достигала 4 %; плотность дислокаций, оцененная по интенсивности сигнала ЭПР [3, 6], в деформированных образцах менялась в диапазоне  $5 \cdot 10^7 \div 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Измерения  $\sigma(\omega)$  проводились на частотах  $f = 9,5 \cdot 10^9 \text{ Гц}$  и  $3,3 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$ . Проводимость определялась по изменению добротности СВЧ резонатора при внесении в него образца. Считалось, что проводимость пропорциональна СВЧ потерям в образце. Использовались как медные, так и сверхпроводящий (ниобиевый) резонаторы. Последний вакуумировался, а температура образца, приклеенного на сапфировый стержень, пропущенный через отверстие в дне резонатора, менялась при помощи нагревателя, имеющегося на наружном конце сапфирового стержня. Добротность измерялась по полуширине резонансной кривой резонатора. При этом использовалась система аналогичная [7], дающая узкие (шириной  $\sim 5 \text{ кГц}$ ) метки частоты. При низких добротностях измерения проводились по коэффициенту связи резонатора, при высоких ( $\geq 5 \cdot 10^4$ ) – по времени затухания колебаний в резонаторе после импульса СВЧ генератора.

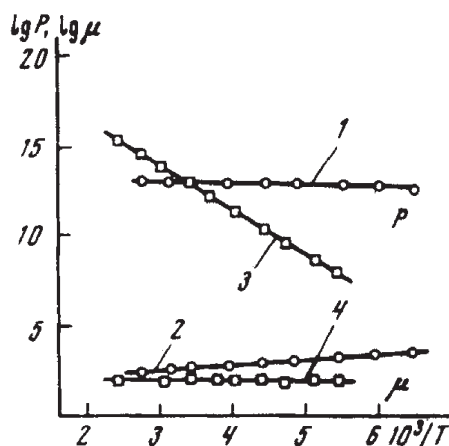


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок ( $P$ ) и их подвижности в исходном образце —  $\circ$  и в деформированном с деформацией 1.6% —  $\square$

На рис. 1 показаны температурные зависимости концентрации и подвижности носителей для исходного и деформированного образцов. В образце с дислокациями концентрация носителей в валентной зоне зависит от температуры экспоненциально с энергией активации  $E_0 = 0,44 \text{ эВ}$ , причем при температурах ниже  $100\text{ К}$  она становится  $< 10^8 \text{ см}^{-3}$ . На рис. 2 приведены температурные зависимости удельной проводимости для образца с дислокациями и для исходного образца, определённой как при постоянном токе так и на частоте  $9,5 \text{ ГГц}$ . Как видно из рисунка, удельная проводимость деформированного образца на частоте  $9,5 \text{ ГГц}$  более чем на семь порядков превышает удельную проводимость этого же образца по постоянному току, в то время как для исходного кристалла эти проводимости совпадают. Обращает на себя внимание тот факт, что в области температур  $T < 100\text{ К}$  СВЧ проводимость

$\sigma(\omega)$  слабо зависит от температуры, но при  $T = 30 \div 40$  К наблюдается довольно резкое уменьшение величины  $\sigma(\omega)$ . При  $T < 30$  К проводимость  $\sigma(\omega)$  падает экспоненциально с энергией активации  $E_\omega \leq 5$  мэВ.

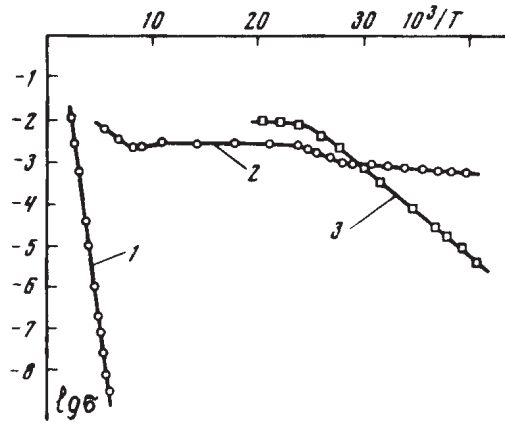


Рис. 2. Зависимость проводимости от температуры: 3 –  $\sigma(0)$  и  $\sigma(\omega)$  частота 9,3 Гц, 1 –  $\sigma(0)$  – проводимость на постоянном токе образца с деформацией 1,6%, 2 – проводимость  $\sigma(\omega)$  того же образца (1,6 % деформация) на частоте 9,3 Гц

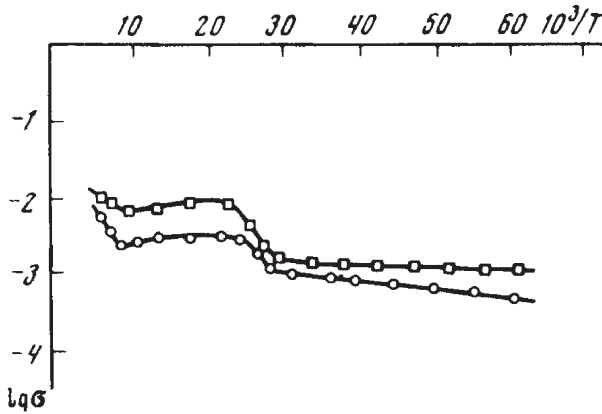


Рис. 3. Зависимость проводимости  $\sigma(\omega)$  от температуры, образца с деформацией 1,9 %:  $\circ$  – частота 9,3 Гц,  $\square$  – частота 33 Гц

На рис. 3 приведены зависимости  $\sigma(\omega)$  на частотах 9,5 и 35 Гц для образца с дислокациями. Проводимость  $\sigma(\omega)$  увеличивается с ростом частоты, кроме того заметно уменьшение  $E_\omega$  с увеличением  $\omega$ .

Следует подчеркнуть, что отмеченная выше область резкого уменьшения  $\sigma(\omega)$  находится примерно в той же области температур ( $30 \div 40$  К), где наблюдается минимум подвижности свободных носителей в деформированных образцах кремния с сильным легированием [4], а также имеет место отклонение

от закона Кюри температурной зависимости магнитной восприимчивости дислокационной спиновой системы и аномальное поведение времен спиновой релаксации [3].

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что обнаруженная высокая СВЧ проводимость в деформированных кристаллах кремния связана с проводимостью вдоль ядер дислокаций. Вопрос о возникновении сопутствующих дефектов и выборе оптимального режима введения дислокаций нами был исследован ранее [3, 4, 6]. Здесь лишь укажем, что отжиг исследованных образцов при  $T = 500$  °С не приводит к существенному изменению параметров исследованных кристаллов, отсутствует также эффект старения образцов.

В дальнейшем мы предполагаем изучить обнаруженное явление более подробно.

### Литература

1. Л.Н. Булаевский. УФН, 115, 263, 1975.
2. Г. Матаре. Электроника дефектов в полупроводниках, М., изд. Мир, 1974.
3. С.В. Броуде, В.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, 66, 1469, 1974.
4. В.А. Гражулис, В.А. Мухина, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко. ЖЭТФ, 68, 2149, 1975.
5. М. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., изд. Мир, 1974 г.
6. В.А. Гражулис, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, 58, 1259, 1970.
7. В.В. Кведер, Л.А.Прозорова. Письма в ЖЭТФ, 19, 683, 1974.



Ю.А. Осипьян, В.И. Талъянский, А.А. Харламов, С.А. Шевченко

## СВЧ ПРОВОДИМОСТЬ ГЕРМАНИЯ *n*-ТИПА С ДИСЛОКАЦИЯМИ\*

Исследуется СВЧ проводимость монокристаллов германия *n*-типа с дислокациями. Изучались образцы германия с различной плотностью дислокаций и с различной концентрацией примесей. Измерения проводились при температурах от 4,2 до 100 К. Установлено, что введение дислокаций в монокристаллы германия *n*-типа приводит к появлению заметной проводимости в СВЧ диапазоне и к уменьшению проводимости на постоянном токе в низкотемпературной области. Обнаружено существенное отличие температурных зависимостей СВЧ проводимости германия *n*-типа от германия *p*-типа с дислокациями. Обсуждаются возможные механизмы проводимости.

### 1. Введение

Впервые проводимость пластически деформированных кремния и германия в СВЧ диапазоне изучалась в работах [1-3]. В этих работах было обнаружено, что в результате пластической деформации СВЧ проводимость кремния [1, 3] и германия *p*-типа [2] резко возрастает в области низких температур. Предполагалось [1-3], что наблюдаемая СВЧ проводимость связана с движением носителей заряда вдоль ядер дислокаций. В пользу такого предположения говорило то обстоятельство, что СВЧ проводимость наблюдалась в образцах с большой плотностью дислокаций, когда, казалось бы, все электроны (дырки) должны перейти с доноров (акцепторов) на дислокации. В условиях, когда все носители тока находятся на дислокациях, наиболее естественным механизмом для объяснения СВЧ проводимости представляется дислокационный механизм. Другим возможным механизмом СВЧ проводимости может явиться прыжковая проводимость по примесям [4]. Этот механизм обсуждался в [2] и мы снова обсудим его ниже. В настоящей работе мы исследовали СВЧ проводимость германия *n*-типа. Оказалось, что существуют качественные отличия в поведении СВЧ проводимости деформированного германия *n*- и *p*-типов.

\* ЖЭТФ. - 1979. - Т. 76, вып. 5. - С. 1655-1660.

## 2. Экспериментальная методика

Измерения проводились на образцах германия *n*-типа (легированных сурьмой) с разностной концентрацией доноров  $N_d$ , равной  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Деформация и приготовление образцов описаны в [2]. Электропроводность и эффект Холла на постоянном токе в интервале температур 4,2–300 К и проводимость в СВЧ диапазоне ( $f = 9 \cdot 10^9 \text{ Гц}$ ) в температурном интервале 4,2–100 К измерялись так же, как и ранее [2].

В настоящей работе мы столкнулись с необходимостью исследовать образцы с меньшей, чем в [2], проводимостью. Чтобы поднять чувствительность установки, мы несколько изменили методику измерения наиболее высокоомных образцов. Исследуемый образец помещался в проходной резонатор, работающий на моде  $E_{010}$ , и на экране осциллографа наблюдалась резонансная кривая. Затем образец вынимался и в резонатор вдвигался сапфировый стержень до такого положения, пока частота резонатора не принимала прежнего значения. После этого калиброванным аттенуатором измерялось изменение коэффициента пропускания резонатора при замещении образца сапфировым стержнем.

Кроме того, мы измеряли ширину полосы резонатора с сапфиром. Ширина полосы резонатора с образцом подсчитывалась по формуле  $\Delta f = 10^{\Delta/20} \Delta f_0$ , где  $\Delta f$  – изменение коэффициента пропускания в децибеллах и  $\Delta f_0$  – полоса резонатора с образцом. Проводимость образца вычислялась по формуле (см. [5])

$$\sigma^{-1} = \frac{5.9 \cdot 10^{11} V_{\text{обр}}}{V_{\text{рез}} (\Delta f - \Delta f_0)} [\text{Ом} \cdot \text{см}]$$

Здесь  $V_{\text{рез}}$  – объем резонатора,  $V_{\text{обр}}$  – объем образца. Для измерения проводимости наиболее высокоомных образцов при  $T = 4,2 \text{ К}$ , кроме медного, использовался сверхпроводящий ниобиевый резонатор с добротностью  $\sim 10^5$ . Эти меры позволили нам промерять образцы с удельным сопротивлением  $\rho \leq 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты измерений приведены на рис. 1–3. Буква *n* у номера образца означает, что измерения проведены на постоянном токе; звездочка указывает, что по результатам измерения эффекта Холла на постоянном токе образец является перекомпенсированным (т. е. перешел в *p*-тип после пластической деформации).

Основные результаты состоят в следующем:

1. В низкотемпературной области (4–7 К) СВЧ проводимость ряда деформированных образцов на много порядков превышает как проводимость этих же образцов на постоянном токе, так и СВЧ проводимость недеформированных образцов (рис. 1, кривые 1, 2; рис. 2, кривая 1; рис. 3, кривые 1–3). В дальнейшем для краткости будем называть СВЧ проводимость деформированных образцов в диапазоне 4–7 К дислокационной проводимостью (ДП).

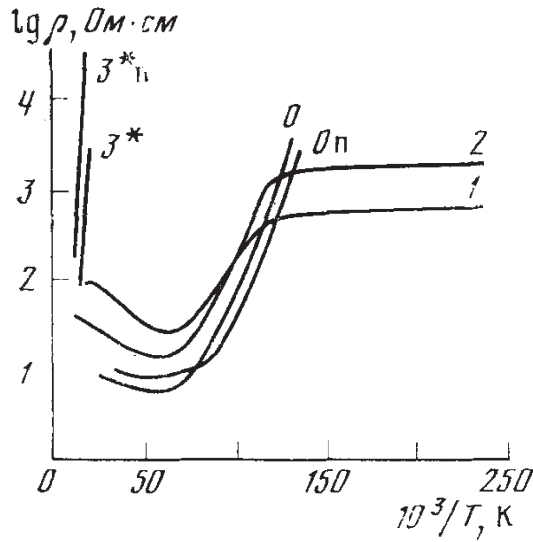


Рис. 1. Температурные зависимости удельного СВЧ сопротивления образцов с концентрацией химических доноров  $N_D = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и различными плотностями дислокаций: кривая 0 – без дислокаций; 1 –  $N_D = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ ; 2 –  $N_D = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $N_D = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$

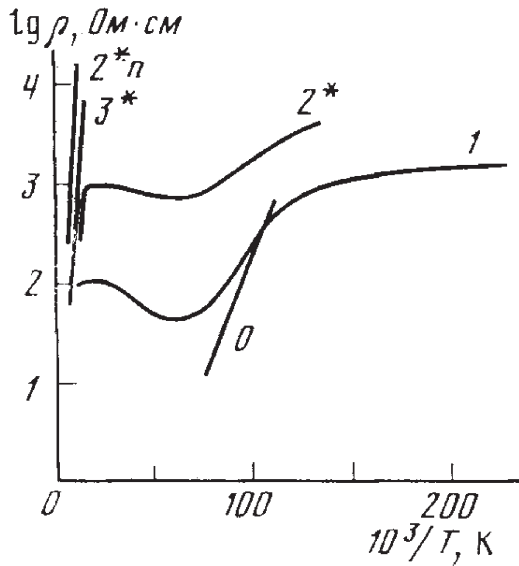


Рис. 2. Температурные зависимости удельного СВЧ сопротивления образцов с концентрацией химических доноров  $N_D = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и различными плотностями дислокаций: кривая 0 – без дислокаций; 1 –  $N_D = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ; 2\* –  $N_D = 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ; 3\* –  $N_D = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$

2. ДП характеризуется слабой температурной зависимостью, причем с повышением температуры ДП увеличивается. Аналогичная температурная зависимость СВЧ проводимости наблюдалась также в деформированном германии  $p$ -типа при относительно небольших плотностях дислокаций [2].

3. ДП уменьшается при увеличении плотности дислокаций  $N_D$ , и при достаточно больших  $N_D$  исчезает, т. е. становится меньше  $10^{-4}$  Ом-см; при этом изменяется качественный ход температурной зависимости сопротивлений на постоянном токе и СВЧ во всем интервале температур (100–4,2 К). Зависимость ДП от плотности дислокаций существенным образом отличается от таковой в деформированном германии  $p$ -типа, где ДП увеличивалась с ростом  $N_D$  и не исчезала при достаточно больших  $N_D$ .

4. Указанные выше особенности ДП наблюдались в образцах из трех различных слитков, т. е. они не зависят от разностной концентрации доноров (диапазон изменения которой, правда, не очень большой) и от неконтролируемых особенностей различных слитков.

Обсудим сначала зависимость СВЧ проводимости образцов от температуры. В исходных кристаллах без дислокаций проводимость связана с движением электронов в зоне проводимости. Величина проводимости определяется произведением подвижности электронов на их концентрацию. Сопротивление таких образцов имеет характерный минимум в районе 20 К (кривые 0, 0п на рис. 1). Понижение сопротивления при увеличении температуры от 4,2 К происходит за счет возбуждения электронов с доноров в зону проводимости, а дальнейший рост при  $T > 20$  К – за счет уменьшения подвижности свободных электронов.

Рассмотрим теперь кристаллы с дислокациями. Известно, что дислокации в кристаллах германия  $n$ -типа действуют как акцепторы [6]. Максимальное количество электронов, которое дислокация может захватить у доноров, определяется максимальным коэффициентом заполнения  $f$ . Для германия  $n$ -типа при  $T \sim 4,2$  К  $f \approx 0,1$  [6]. Если концентрация дислокаций равна  $N_D$ , то концентрация электронов, захваченных на дислокации, будет равна  $c^{-1}fN_D$ , где  $c$  – расстояние между оборванными связями в ядре дислокации. При малой плотности дислокаций, такой, что  $c^{-1}fN_D < N_D$  ( $N_D$  – концентрация химических доноров), в объеме кристалла остаются нейтральные доноры. При повышении температуры электроны с этих доноров возбуждаются в зону проводимости. Сопротивление на постоянном токе полностью определяется этими электронами и также имеет характерный минимум в районе 20 К. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость сопротивления на постоянном токе образца 1п ( $N_D = 2 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ ,  $N_D = 2 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ).

Температурная зависимость сопротивления в СВЧ диапазоне образцов с малыми плотностями дислокаций ( $c^{-1}fN_D < N_D$ ) выглядит иначе (кривые 1, 2 на рис. 1; 1 на рис. 2; 1–4 на рис. 3). Сопротивление этих образцов также проходит через минимум при 20 К, однако при дальнейшем понижении температуры ( $T < 7$  К) сопротивление остается почти неизменным. Это приводит к тому, что сопротивление в СВЧ диапазоне даже при очень низких температурах оказывается небольшим, а проводимость – сравнительно высокой. Это и есть тот температурный интервал, в котором доминирует ДП.

Неожиданным оказалось то обстоятельство, что с ростом  $N_D$  величина ДП уменьшается (кривые 1–4 на рис. 3). Очевидно, что существует область  $N_D$  ( $\sim 10^5$  см<sup>-2</sup>), в которой ДП растет с ростом  $N_D$ . Это следует из того факта, что проводимость образцов без дислокаций чрезвычайно мала при  $T \sim 4$  К. Однако нам пока не удалось изготовить образцы с малыми  $N_D$  и достаточно однородным распределением дислокаций. При достаточно больших  $ND$  (таких, что  $c^{-1}fN_D < N_D$ ) дислокации оказываются способными захватить больше электронов, чем их имеется на донорах, и кристалл изменяет тип проводимости (становится перекомпенсированным). В таких образцах при повышении температуры электроны из валентной зоны забрасываются на дислокационные уровни и возникшие в валентной зоне дырки ответственны за проводимость как на постоянном токе, так и в СВЧ диапазоне (кривые 3\*, 3\* на рис. 1). Наклон кривых определяется глубиной залегания дислокационного уровня, которая равна  $\sim 0,1$  эВ от потолка валентной зоны. В этих образцах мы не обнаружили ДП.

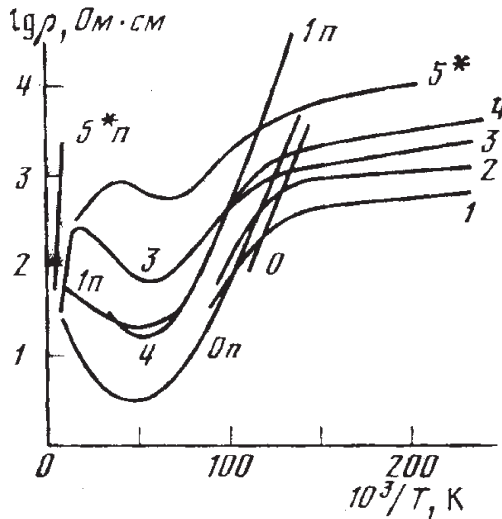


Рис. 3. Температурные зависимости удельного СВЧ сопротивления образцов с концентрацией химических доноров  $N_D = 2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> и различными плотностями дислокаций: кривая 0 – без дислокаций; 1 –  $N_D = 2 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>; 2 –  $N_D = 6 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>; 3 –  $N_D = 9 \cdot 10^6$  см<sup>-2</sup>; 4 –  $N_D = 1 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>; 5\* –  $N_D = 2 \cdot 10^7$  см<sup>-2</sup>

В промежуточной области, когда  $N_D$  незначительно превышает величину, необходимую для перекомпенсации образца ( $c^{-1}fN_D < N_D$ ), наблюдается следующая картина. Измерения на постоянном токе показывают, что образец уже перекомпенсирован, т. е. обладает дырочным типом проводимости. В то же время температурная зависимость сопротивления в СВЧ диапазоне обнаруживает характерный минимум и наблюдается ДП. Так, например, измерения эффекта Холла и электропроводности на постоянном токе показали, что образцы являются перекомпенсированными (кривые 5\*, 6\* на рис. 3 и 3\*

на рис. 2). В качестве иллюстрации приведены температурные зависимости сопротивления на постоянном токе образцов:  $2^*n$  на рис. 2 и  $5^*n$  на рис. 3. Эти же зависимости в СВЧ диапазоне выглядят иначе – см. кривые  $2^*$  на рис. 2 и  $5^*$  на рис. 3. На наш взгляд, эти результаты свидетельствуют о том, что после пластической деформации образец становится неоднородным. Это происходит либо в результате неоднородного распределения дислокаций в объеме образца, либо в результате перераспределения химических доноров в процессе пластической деформации. Возможно, что в действительности имеют место оба механизма.

Неоднородность в распределении доноров и (или) дислокаций может привести к тому, что весь кристалл окажется разбитым на области, причем в одних областях уже произошла перекомпенсация, а в других нет.

Ясно, что такое разбиение образца наиболее вероятно, если  $N_D$  незначительно превышает величину, необходимую для перекомпенсации образца в условиях строго однородного распределения доноров и дислокаций. Разбиение образца на области приведет к тому, что результаты измерений проводимости образца на постоянном токе и СВЧ будут отличаться, даже если пренебречь возможной дисперсией проводимости. При СВЧ измерениях вносят вклад все области образца, причем доминирует вклад низкоомных областей. Поэтому кривые  $2^*$  на рис. 2 и  $5^*$  на рис. 3 можно объяснить следующим образом. В интервале  $T < 6$  К доминирует ДП. При повышении температуры сначала становятся проводящими области  $n$ -типа, в которых перекомпенсация не произошла. Электроны этих областей возбуждаются в зону проводимости с мелких донорных уровней и обуславливают проводимость образца. Наконец, когда температура образца достигает 100 К, в проводимость начинают вносить вклад перекомпенсированные области  $p$ -типа. В этих областях проводимость осуществляется дырками, возбуждающимися в валентную зону с глубоких дислокационных уровней.

При измерениях на постоянном токе сопротивление определяется наиболее высокоомными участками цепи тока. По-видимому, протекание тока от контакта к контакту в обсуждаемых образцах (кривые  $2^*$  на рис. 2 и  $5^*$  на рис. 3) осуществлялось по перекомпенсированным областям  $p$ -типа, а области  $n$ -типа при таких измерениях остаются незамеченными.

Если встать на эту точку зрения, то подводя итог, можно сказать, что ДП наблюдается только в недокомпенсированных образцах или в неоднородных образцах с недокомпенсированными областями.

Обсудим теперь возможные механизмы ДП. Как уже отмечено в [2], наиболее вероятными механизмами ДП являются прыжковая проводимость по примесям и проводимость вдоль ядра дислокации. Согласно первой модели при пластической деформации образуются локальные скопления примесей (доноров в данном случае); так как прыжковая проводимость чрезвычайно чувствительна к концентрации примесей [4], то такие скопления могли бы объяснить ДП. Однако совершенно не ясно, как в рамках этой модели объяснить результаты измерений проводимости германия  $p$ -типа [2]. Вторая модель, которая нам представляется наиболее реальной, последовательно объясняет эксперименты по германию  $p$ -типа [2]. Однако чтобы в рамках

этой модели объяснить настоящие результаты, необходимо предположить, что спектр носителей тока на дислокации состоит из нескольких зон, причем нужно сделать определенные предположения относительно подвижностей носителей в этих зонах. Предлагаемой схемой, объясняющей с единой точки зрения результаты измерений германия *n*- и *p*-типов, является трехзонная схема (рис. 4). Предположим, что электронный спектр дислокации состоит из трех зон. Пусть первая зона полностью заполнена, когда дислокация нейтральна, а вторая и третья зоны пустые. Необходимым нам предположением является предположение о том, что подвижность носителей во второй зоне пренебрежимо мала по сравнению с подвижностями в первой и третьей зонах. В такой модели все результаты находят последовательное объяснение. В частности, если дислокация вводится в кристалл *p*-типа, то часть электронов уходит из первой дислокационной зоны на химические акцепторы, и наблюдаемую в этом случае СВЧ проводимость можно объяснить движением дырок в первой зоне.

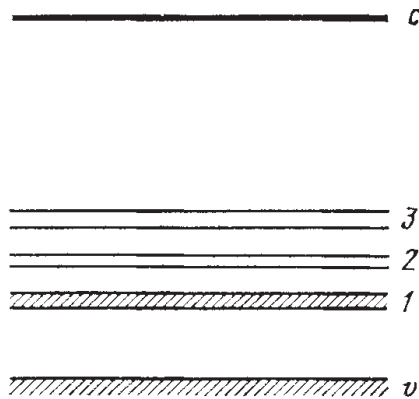


Рис. 4. Предполагаемая энергетическая схема дислокаций в германии

Рассмотрим теперь дислокацию в кристалле *n*-типа. Если дислокаций мало (степень малости определяется концентрацией химических доноров), то электроны, перешедшие на дислокацию с доноров, будут находиться и во второй и в третьей зонах, и проводимость в этом случае связана с движением электронов в третьей зоне. При увеличении числа дислокаций все добавочные электроны будут находиться во второй зоне и проводимость наблюдаться не будет. Подобная же трехзонная схема дислокационных зон объясняет также результаты по ДП кремния [1,3].

Имеющиеся в настоящее время в нашем распоряжении экспериментальные данные не позволяют пока еще сделать однозначный вывод о механизме ДП. В то же время ясно, что вопрос о том, существует ли проводимость вдоль ядра дислокации или нет, представляет большой интерес. Поэтому мы предполагаем дальнейшее экспериментальное изучение ДП. Перспективным,



по-видимому, может явиться изучение образцов с более совершенной дислокационной структурой и легированных глубокими донорами. Такое легирование должно исключить механизм прыжковой проводимости. Если же наблюдаемая СВЧ проводимость связана с движением электронов вдоль ядер дислокаций, то ее величина не должна зависеть от типа центров, поставляющих электроны на дислокацию.

### Литература

1. В.А. Гражулис, В.В. Кведер, В.Ю. Мухина, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, Письма, **24**, 164, 1976.
2. Ю.А. Осипьян, В.И. Тальянский, С.А. Шевченко, ЖЭТФ, **72**, 1543, 1977.
3. V.A. Grazhulis, V.V. Kveder, V.Yu. Mukhina. Phys. Stat. Sol., a, **44**, 107, 1977.
4. Б.И. Шкловский. ФТП, **6**, 1197, 1972.
5. А.А. Брандт. Исследование диэлектриков на СВЧ, Физматгиз, 1963.
6. W.T. Read, Jr. Phil. Mag., **45**, 775, 1954.

Yu. A. OSIPYAN, V. F. PETRENKO, G. K. STRUKOVA, I. I. KHODOS

## ELECTRON-MICROSCOPIC STUDY OF DISLOCATION STRUCTURE IN DEFORMED SINGLE CRYSTALS OF CDS\*

The dislocation structure formed in the uniaxial compression of CdS single crystals oriented for single slip on  $\{0001\}$  and  $\{01\bar{1}0\}$  planes is studied using transmission electron microscopy (TEM). Burgers vectors are shown to belong to  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ . The predominance of long segments of screw dislocations as well as a high density of dislocation loops of small sizes are observed. The correlation between the results obtained and a series of important physical properties of CdS crystals is discussed.

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена дислокационная структура, формирующаяся при одноосном сжатии монокристаллов CdS, ориентированных на одиночное скольжение по плоскостям  $\{0001\}$  и  $\{01\bar{1}0\}$ . Показано, что векторы Бюргерса всех исследованных дислокаций принадлежат к типу  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Отмечается преобладание протяженных участков винтовых дислокаций, а также высокая плотность дислокационных петель малых размеров. Обсуждается взаимосвязь полученных результатов с рядом важных физических свойств кристаллов CdS.

### 1. Introduction

At present it is beyond doubt that dislocations greatly affect such important physical properties of semiconductors as the concentration and mobility of current carriers, optical absorption spectra, lifetimes of non-equilibrium carriers, magnetic properties, etc. All this along with an interest in mechanical properties of semiconductors has greatly stimulated intensive electron-microscopic investigations on dislocations in semiconductors in the past two decades.

Cadmium sulphide is a material in which the interaction between the electronic and the dislocation subsystems in the crystal is anomalously great. This interaction shows up in the influence of dislocations on the electronic crystal spectrum that brings about changes in the absorption spectrum [1], photoluminescence [2], and cathodoluminescence [3], great changes of conductivity and photoconductivity [4, 5] up to the appearance of quasi-one-dimensional conductivity in strongly deformed specimens [6]. It also produces variations in plasticity under illumination (photoplastic

\* Phys. Stat. Sol. (a). – 1980. – Vol. 57. – P. 477–482.

effect) [7,8], the appearance of dislocation currents during the deformation procedure [9], and the effect of dislocation motion on the photo- and electric conductivity [5].

A paradoxical situation has arisen at the present moment. There are about a hundred of works in the literature devoted to the effect of dislocations on the physical properties of CdS, but no study of dislocation structure in deformed single crystals using direct techniques. Only a few papers are known using methods of X-ray topography [10, 11] and electron microscopy [12, 13], all of them referring only to grown-in dislocations in thin films produced by condensation from the gas phase. We believe this to be due to difficulties in the preparation of thin films from bulk crystals of CdS for electron microscopy. No information whether it is possible to prepare them is available in the literature. Using a chemical polisher [14] devised at the Solid State Physics Institute of the USSR Academy of Sciences we succeeded in producing CdS thin films from bulk specimens.

In order to gain some insight into the mechanism of physical phenomena associated with dislocations in CdS, the study of the following aspects is of great importance:

1. The types of dislocations generated in the course of plastic deformation and the ratio between densities of dislocations of different types, since the number and type of dangling bonds giving rise to their electrical properties differ in the cores of perfect and partial dislocations of different types [15, 16].
2. The mechanism of dislocation motion. The predominance, for example, of linear dislocations oriented along directions with minimum indices speaks in favour of the presence of high Peierls' barriers.
3. The intensity of point defect multiplication. It is essential for understanding both the mechanism of dislocation motion and the effect of plastic deformation on electrical and optical properties. The present paper is an attempt to answer these questions.

## 2. Experimental

Specimens with dimensions  $6.0 \times 3.5 \times 3.0 \text{ mm}^3$  were cut out of CdS single crystals grown from the melt under pressure. They had a specific resistivity of 1 to  $10 \text{ } \Omega \text{ cm}$  and a grown-in dislocation density of  $10^2$  to  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ . Before being strained the specimens were polished mechanically and chemically in a  $\text{CrO}_3 + \text{HCl}$  solution. The chemical polishing was employed to remove a surface layer ( $\approx 0.1 \text{ mm}$  thick) with a high dislocation density produced during the mechanical treatment [14]. Specimens were deformed at room temperature in uniaxial compression at a steady speed of  $10 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ . Fig. 1 a, b give their orientation. In case of orientation for basal slip (Fig. 1 a) two perfect Burgers vectors of  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  type make an angle of  $30^\circ$  with the projection of shear stress on the slip plane. In case of prismatic slip (Fig. 1b) this projection coincides with one perfect Burgers vector of  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  type and perpendicular to the vector  $c = \langle 0001 \rangle$  of the wurtzite lattice.

The specimens were examined using a JEM-150 electron microscope. For this purpose the deformed samples were cut into slices  $0.8 \text{ mm}$  thick parallel to the basal plane (0001) and the prismatic plane (01 $\bar{1}$ 0) in the cases of basal and prismatic slip, respectively. Then these slices were ground and polished to a thickness of  $0.4 \text{ mm}$  and thinned by chemical polishing as described in [14]. This is as follows: the plates

were placed in a PTFE holder with holes 1.5 mm in diameter on two opposite sides. The specimen was then polished on two opposite sides until small holes developed in it. After this the foils were immediately washed in an aqueous solution of  $\text{CrO}_3$  and three times in distilled water to reduce the contamination of their surfaces. Only fresh foils were used for electron-microscopic study because on exposure to air they rather quickly became covered with a thick coating of oxide.

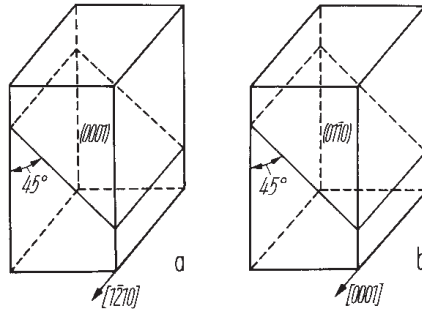


Fig. 1. Scheme of shape and orientation of the samples studied

The study of the dislocation structure involved the determination of the Burgers vectors  $\mathbf{b}$  and the line directions  $\mathbf{u}$  of dislocations. Burgers vectors were defined by using the criterion  $\mathbf{g}\mathbf{b} = \mathbf{0}$ , where  $\mathbf{g}$  is the diffraction vector of the operating reflection.

### 3. Results

The study of the structure in specimens deformed by basal glide has revealed the following. Dislocations are distributed inhomogeneously. At small deformation (2 to 4%) dislocations belong to one (Fig. 2 to 4) or two (Fig. 5) glide systems in every element of the crystal volume. The dislocations are straight (Fig. 2), cusps being observed in them fairly often (Fig. 3 to 5). In most cases the dislocations, being straight on the whole, are close to the screw orientation, but one can also observe fairly long segments of dislocations with different orientations.

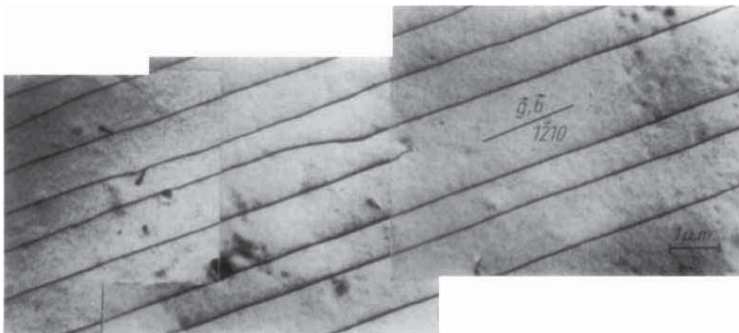


Fig. 2. Long segments of screw dislocations in CdS.  $\mathbf{b} = [1\bar{2}10]$

Fig. 2 exhibits a region of a CdS crystal with straight dislocations of the same slip system. The direction of the dislocations coincides with the crystallographic direction  $[1\bar{2}10]$  to a fairly high accuracy. Since the dislocations are invisible at  $g = [\bar{1}010]$ , their Burgers vector  $b = [1\bar{2}10]$ . Hence the dislocations in question are screws.

All dislocations in Fig. 3 and 4 have the same Burgers vector  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ , but most dislocation segments in Fig. 4 feature an edge component of the Burgers vector as a predominant one.



Fig. 3. Examples of numerous cusps in the dislocations predominantly of screw character associated with visible obstacles.  
 $b = 1/3 [11\bar{2}0]$

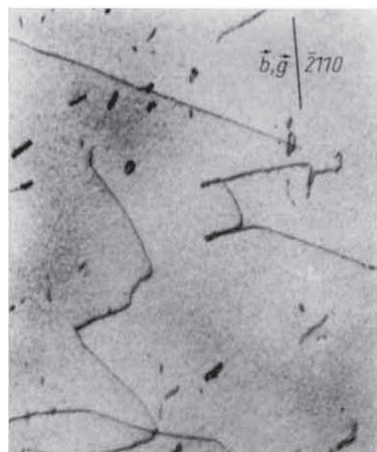


Fig. 4. Dislocations with a predominant edge component.  $b = 1/3 [2\bar{1}10]$

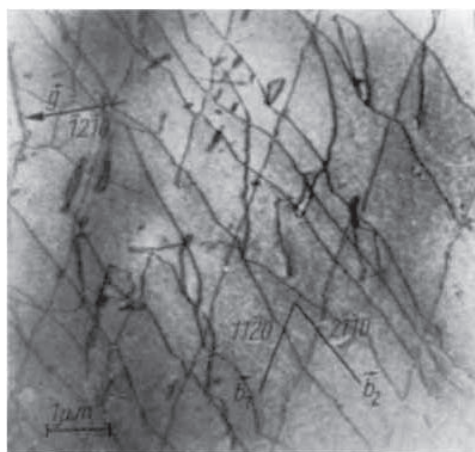


Fig. 5. Dislocations of two families with a predominant screw component.  
 $b_1 = 1/3 [11\bar{2}0]$ ,  $b_2 = 1/3 [2\bar{1}10]$

The dislocation structure in Fig. 5 is formed by two families of dislocations located along the  $[\bar{2}110]$  and  $[11\bar{2}0]$  directions. On the whole the dislocations are of screw orientation.

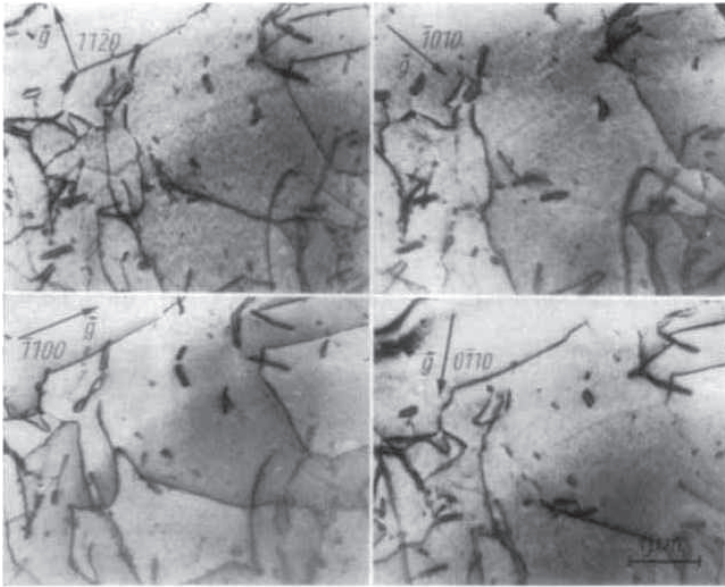


Fig. 6. Image of the foil region containing dislocations of three families.  
 $b_1 = 1/3 [11\bar{2}0]$ ,  $b_2 = 1/3 [1\bar{2}10]$ ,  $b_3 = 1/3 [\bar{2}110]$ ;  $\epsilon = 10\%$

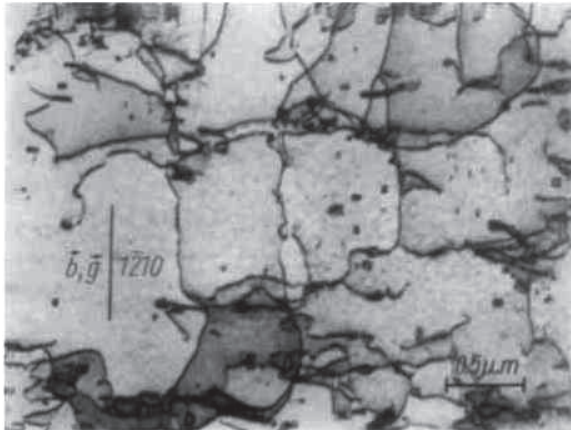


Fig. 7. Dislocations in the sample deformed by prismatic slip.  $b = 1/3 [1\bar{2}10]$ ;  $\epsilon = 5\%$

At deformations of  $\epsilon \approx 10\%$  the dislocation density increases, the structure becomes less regular and dislocation tangles appear. The relative number and length of screw dislocation segments decrease and the number of mixed dislocation segments

increases. A typical observation now shows the presence of regions with a defect structure formed by three families of dislocations, each of them having one of the three Burgers vectors  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Fig. 6 displays a picture of such a structure at different operating reflections permitting Burgers vectors of all the three dislocation families to be defined.

The study of dislocations in foils deformed by a prismatic slip with a normal  $[01\bar{1}0]$  (Fig. 7) revealed that the condition  $\mathbf{g}\mathbf{b} = \mathbf{0}$  is fulfilled when  $\mathbf{g} = \langle 0002 \rangle$ . Hence the Burgers vectors of these dislocations lie in the basal plane and the prismatic plane of type  $(01\bar{1}0)$  at the same time, i.e. they belong to  $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Screw dislocations and those close to screw orientation predominate and some loops are also present. Dislocations with  $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$  have not been observed. This fact can be due to the geometry of the deformation of the specimens (see Fig. 1b).

#### 4. Discussion

1. One of the basic parameters determining the physical properties of a dislocation is the linear density of the dislocation electrical charge  $q$ , forming in the course of filling dangling bonds of the dislocation core with electrons. This density was estimated for the case of CdS by measuring dislocation currents [9]. For the calculation of  $q$  using values of dislocation current and plastic deformation rate the magnitude of the Burgers vector of the dislocations must be known. The Burgers vectors determined in the present paper confirm the validity of the choice of the values of  $|\mathbf{b}|$  in [9] used to calculate  $q$  for both basal and prismatic slip.
2. An important question concerning the mechanism of dislocation movement is the type of barrier that has to be overcome (e.g. point obstacles, viscous drag, Peierls' potential, etc.). This is especially relevant to the photoplastic effect observed in all  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$  compounds [17] and primarily found in CdS [17]. As mentioned above a predominance of straight dislocations oriented along simple crystallographic directions is observed at small deformations. This points to the effect of Peierls potential on both dislocation distribution and motion in CdS crystals. It is shown in [8] that the activation volume  $\gamma$  has rather small values  $\approx 30b^3$ , and this also suggests that the motion is controlled by the thermally activated overcoming of Peierls barriers. The change in dislocation mobility under illumination may then be due to a change in height of these barriers.
3. A marked predominance of screws indicates that edge components of dislocation loops possess a greater mobility than screw ones. This should be taken into account when constructing any model of the photoplastic effect.
4. All the Burgers vectors observed are vectors of perfect dislocations; independent slip of partials as occurs in ZnS [18, 19] has not been revealed. Accounting for the resolution of the dislocation images in strong-beam conditions ( $\approx 100 \text{ \AA}$ ) it can be concluded that any splitting of dislocations in CdS does not exceed this amount.
5. The presence of numerous small dislocation loops in specimens deformed by both basal and prismatic slip can be due to point defect oversaturation of crystals during deformation. A rough estimation of the point defect concentration in CdS samples deformed to  $\varepsilon \approx 10\%$  gives values up to  $10^{16}$  to  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (assuming the formation of dislocation loops by point defect coagulation). This high concentration



of point defects may have more effect upon the electrical and optical properties of CdS crystal than dislocations, and should not be neglected in studies of properties of this kind.

### References

1. N. V. Klassen and Yu. A. Osipyan, *Fiz. tverd. Tela* 14, 3694 (1972).
2. A. V. Bazhenov, Yu. A. Osipyan, and E. A. Steinman, *Fiz. tverd. Tela* 13, 3190 (1971).
3. V. D. Negrii and Yu. A. Osipyan, *Fiz. tverd. Tela* 20, 744 (1978).
4. V. V. Berdnik, N. V. Klassen, Yu. A. Osipyan, S. A. Shevchenko, and M. S. Shikhsaidov, in: *Effekti pamyati i fotoprovodimosti v neodnorodnykh poluprovodnikakh*, Naukova Dumka, Kiev 1974 (p. 12).
5. V. F. Petrenko, Dissertation, Inst. Phys. Problems, Acad. Sci. USSR, Moscow 1974.
6. C. Elbaum, *Phys. Rev. Letters* 32, 7 (1974).
7. Yu. A. Osipyan and I. B. Savchenko, *Zh. eksper. teor. Fiz., Pisma* 7, 130 (1968).
8. Yu. A. Osipyan and V. F. Petrenko, *Zh. eksper. teor. Fiz.* 75, 296 (1978).
9. A. V. Zaretskii, Yu. A. Osipyan, V. F. Petrenko, and G. K. Strukova, *Fiz. tverd. Tela* 19, 418 (1977).
10. W. Möhling, *J. Crystal Growth* 1, 115 (1967).
11. W. Möhling and H. Peibst, *phys. stat. sol.* 12, 145 (1965).
12. W. Möhling and J. Heydenreich, *phys. stat. sol.* 7, 165 (1964).
13. V. S. Babinchuk and V. V. Serdyuk, *Fiz. tverd. Tela* 10, 645 (1968).
14. Yu. A. Osipyan and G. K. Strukova, *Avtorskoe svidetelstvo* No. 428485, USSR.
15. Yu. A. Osipyan and I. S. Smirnova, *phys. stat. sol.* 30, 19 (1968).
16. Yu. A. Osipyan and I. S. Smirnova, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 1521 (1971).
17. C. N. Ahlquist, M. J. Carroll, and P. Stroempl, *J. Phys. Chem. Solids* 33, 337 (1972).
18. B. A. Abdikamalov, M. P. Kulakov, V. Sh. Shekhtman, and S. Z. Shmurak, *Fiz. tverd. Tela* 17, 3463 (1975).
19. A. F. Gurov, M. P. Kulakov, V. M. Polovov, and S. Z. Shmurak, *Fiz. tverd. Tela* 18, 3706 (1976).

В.Я. Емелин, Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян

## ДИФРАКЦИЯ И АНОМАЛЬНОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ СВЕТА В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ\*

Исследована дифракция света на квазипериодической системе полос скольжения в пластически деформированном CdS. В области дислокационного поглощения (560 нм) обнаружено увеличение пропускания, объясняемое проявлением эффекта Бормана в видимой части спектра.

При изучении дислокационной структуры пластически деформированных кристаллов CdS поляризационно-оптическим методом [1] было замечено, что можно реализовать ситуацию, когда дислокации сгруппированы в полосы скольжения (ПС), распределение которых близко к периодическому. В динамической теории дифракции рентгеновских лучей в периодической структуре [2] известны такие явления, как образование периодического волнового поля и аномальное прохождение (эффект Бормана [3]), которые возникают при выполнении условия Вульфа – Брэгга  $2d\sin\Theta = m\lambda$  ( $d$  – период между отражающими плоскостями,  $\Theta$  – угол между направлением распространения падающей волны и отражающей плоскостью,  $\lambda$  – длина волны,  $m$  – целое число). Описываемые ниже эксперименты показывают, что аналогичные эффекты наблюдаются при распространении света в пластически деформированных кристаллах CdS.

Образцы CdS подвергались пластической деформации сжатием на несколько процентов по призматическим плоскостям скольжения типа  $\{10\bar{1}0\}$  [4]. При этом возникала характерная ступенька в спектре пропускания, наблюдаемая в области 560 нм при поляризации света параллельно ПС [5]. Образцы после деформации механически полировались. Полосы скольжения были перпендикулярны лицевым граням с точностью до нескольких градусов.

Свет от монохроматора преобразовывался в параллельный пучок и, пройдя через поляроид, падал на лицевую грань кристалла. Образец устанавливался

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 33, вып. 6. – С. 329–332.

на поворотном столике гониометра, что позволяло плавно менять угол между волновым вектором света и ПС.

Основные результаты эксперимента следующие. 1) В ряде образцов распределение интенсивности света на выходной грани кристалла имело вид полос, параллельных ПС, причем контрастность картины зависела от угла падения света  $\varphi$  на лицевую грань. На фотографии (рис. 1) показано распределение интенсивности на выходной грани образца толщиной 7 мм ( $\lambda = 633$  нм). Видна мелкопериодная модуляция интенсивности с периодом около 4 мкм, на которую наложены биения более крупного масштаба. Мелкопериодная модуляция была видна только в двух угловых положениях кристалла, при отклонении от этих углов она исчезала. Указанные угловые положения зависели от длины волны, в частности, на 560 нм они составляли 0 и 9°. 2) В спектральной области 560 нм при поляризации света параллельно ПС наблюдались также изменения интегрального пропускания света образцом при изменении угла  $\varphi$ . Спектры пропускания для четырех значений угла  $\varphi$  показаны на рис. 2. Видно, что на углах 3°20' и 13°40' в спектре пропускания наблюдается характерная ступенька, отсутствующая на углах 0°10' и 9°10'. При изменении  $\varphi$  происходил плавный переход от одного вида спектра к другому. Характерно, что ступенька в пропускании отсутствует на тех углах  $\varphi$ , когда на выходной грани появляется мелкопериодная модуляция интенсивности. В качестве параметра, характеризующего изменения в спектре пропускания, был выбран тангенс угла наклона касательной ( $\text{tg } \alpha$ ) в точке 560 нм (рис. 2). На рис. 3 приведена зависимость  $\text{tg } \alpha$  от  $\varphi$ . В двух угловых положениях  $\text{tg } \alpha$  имеет максимумы, соответствующие увеличению пропускания образца.

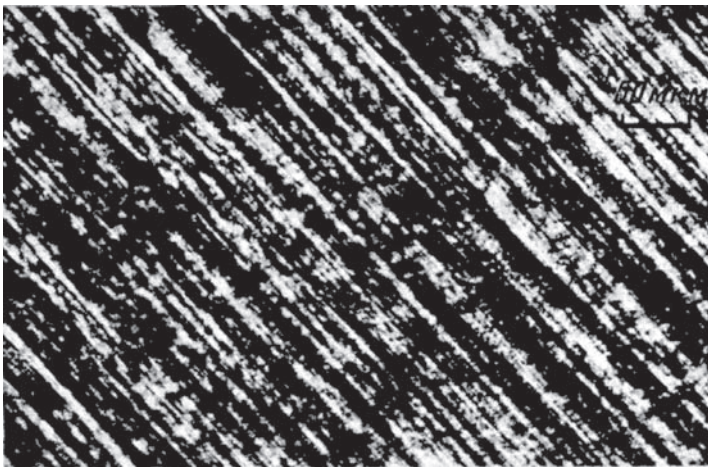


Рис. 1. Мелкопериодная модуляция интенсивности на выходной грани кристалла, наблюдаемая с помощью микроскопа

Два положения кристалла (разделенные угловым расстоянием  $\Delta\varphi = 9^\circ$ ), в которых возникает мелкопериодная модуляция интенсивности, отвечают, видимо, двум симметричным брэгговским отражениям первого порядка. В этом

случае угол Брэгга  $\Theta = \Delta\varphi/2 = \pm 4,5^\circ$  соответствует периоду дифракционной картины  $d = 4$  мкм (для  $\lambda = 560$  нм). Это соответствие позволяет утверждать, что, аналогично случаю рентгеновских волн, в пластически деформированных кристаллах за счет многократного рассеяния света на квазипериодической системе ПС при выполнении условия Вульфа - Брэгга образуются две системы стоячих волн, которые и дают мелкопериодную модуляцию интенсивности. Если поляризация и длина волны света соответствуют дислокационному поглощению, на брэгговских углах должно наблюдаться аномальное прохождение, так как одна стоячая волна имеет пучности поля между ПС, где плотность дислокаций понижена, что объясняет результаты, приведенные на рис. 2 и рис. 3. В оптическом диапазоне аналог эффекта Бормана наблюдался также на голографических решетках [6, 7].

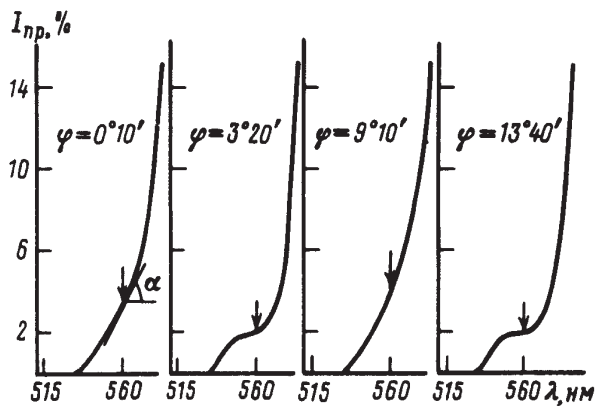


Рис. 2. Изменения спектра пропускания в зависимости от  $\varphi$ .  $I_{пр}$  – пропускание в процентах

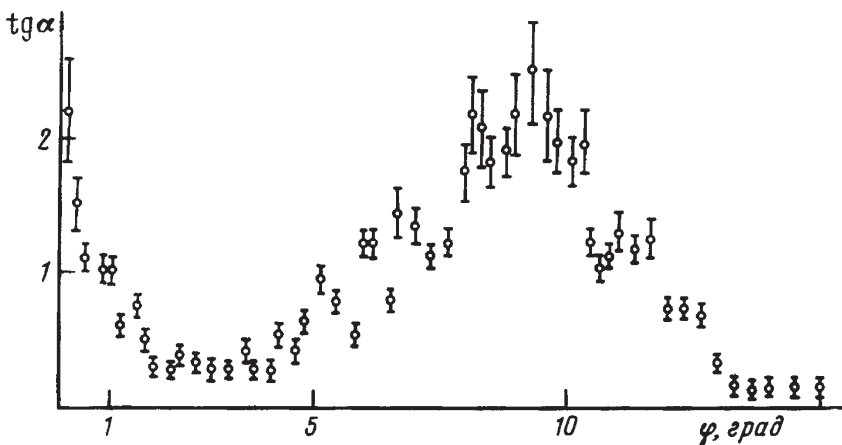


Рис. 3. Зависимость  $\text{tg } \alpha$  от  $\varphi$

Таким образом, дислокационная структура пластически деформированного CdS оказывается достаточно периодичной для того, чтобы возникали периодическое распределение волнового поля и аномальное прохождение электромагнитных волн видимого диапазона.

Авторы благодарны В.В. Аристову за полезное обсуждение результатов работы.

### Литература

1. Н.В. Классен, Л.Л. Красильникова, Ю.А. Осипьян. ФТТ, 17, 1118, 1975.
2. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., изд. МГУ, 1978.
3. Bormann. Z.Phys., 127, 297, 1950.
4. Yu.A. Osipyan, I.S. Smirnova. Phys. Stat. Sol., 30, 19, 1968.
5. Н.В. Классен, Ю.А. Осипьян. ФТТ, 14, 3694, 1972.
6. V.V. Aristov, V.Sh. Shekhtman, V.B. Timofeev. Phys. Lett., 28A, 10, 700, 1969.
7. E.N. Leith, J. Upatnieks, A. Kozma, J. Marks, N. Massey. Appl. Opt., 5, 1303, 1966.

М.Н. Золотухин, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян

## К ВОПРОСУ ОБ ОТЖИГЕ ДИСЛОКАЦИОННОГО СИГНАЛА ЭПР В КРЕМНИИ\*

Изучается кинетика отжига дислокационного сигнала ЭПР (Д-центров) в кремнии. Исчезновение сигнала ЭПР от дислокаций при отжиге связывается с процессами перестройки ядер частичных дислокаций, сопровождающимися попарным замыканием оборванных связей в состояние  $S=0$ . Величина энергетического барьера для процесса перестройки составляет  $\sim 2$  эВ. Обнаружен остаточный неотжигающийся сигнал ЭПР в сильно деформированных кристаллах кремния. Он имеет форму изотропной линии шириной  $\sim 7,5$  Э с  $g$ -фактором  $g \approx 2,006$ . Предполагается, что соответствующие центры ЭПР (О-центры) аналогичны центрам ЭПР в аморфном кремнии.

### 1. Введение

Многочисленными исследованиями показано, что пластическая деформация монокристаллов кремния при  $T \leq 700^\circ \text{C}$  приводит к возникновению в образцах неких центров, дающих сигнал ЭПР и называемых Д-центрами (см., например, [1–4]). Совокупность имеющихся данных позволяет полагать, что Д-центры являются оборванными химическими связями атомов кремния в ядрах дислокаций. В первых же исследованиях [1] было показано, что Д-центры эффективно отжигаются при  $T \geq 650^\circ \text{C}$ , однако причины и механизм отжига Д-центров до настоящего времени не выяснены.

Цель настоящей работы – более детальное изучение кинетики отжига дислокационного сигнала ЭПР и анализ возможных механизмов отжига.

### 2. Методика и образцы

Использовались образцы монокристаллического кремния  $p$ -типа, содержащие  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  атомов бора. Образцы были выращены бестигельной зонной плавкой в вакууме и содержали не более  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов кислорода. Образцы

---

\* ЖЭТФ. – 1981. – Т. 81, вып. 1(7). – С. 299–307.

пластически деформировались одноосным сжатием вдоль  $\langle 110 \rangle$  или  $\langle 123 \rangle$  в атмосфере аргона при 650–700° С. После деформации со всех граней образца сошлифовывался слой не менее 0,3 мм, затем они химически полировались в смеси HF:7HNO<sub>3</sub>. Методика приготовления образцов была аналогична используемой ранее [3].

Отжиг образцов проводился при температуре 720–780° С в атмосфере аргона. При этом образец в кварцевой ампуле помещался в массивную печь с заданной температурой и после определенной выдержки извлекался из печи и остывал до комнатной температуры. Сигнал ЭПР регистрировался на спектрометре с рабочей частотой 9200 МГц.

Большая часть измерений была сделана при  $T=130$  К. При этом использовалась модуляция магнитного поля с частотой 100 кГц. Поскольку время спинрешеточной релаксации при  $T \geq 100$  К не превышало для Д-центров  $10^{-6}$  с [5], сигнал ЭПР записывался в режиме медленного прохождения. Регистрировался сигнал, соответствующий производной сигнала поглощения:  $\partial\chi''(H)/\partial H$ . Сигнал ЭПР вводился в накопитель спектров, где выполнялось его двойное интегрирование. В результате вычислялась величина

$$\chi = \int_{H_0 - 40\text{Э}}^{H_0 + 40\text{Э}} \chi'' dH$$

пропорциональная числу парамагнитных центров в образце. Эта величина нормировалась на площадь спектра ЭПР эталона Mn<sup>2+</sup>, откалиброванного по стандартному эталону ДФПГ. В результате вычислялось абсолютное число Д-центров в образцах. Подробнее методика изложена в [3, 5]. Абсолютная ошибка определения концентрации Д-центров не превышала 30%, относительная ошибка с учетом применяющихся многократных накоплений сигнала не превышала 2%.

Плотность дислокаций измерялась статистической обработкой электронно-микроскопических снимков. При этом толщина фольг определялась по числу толщинных экстинкционных контуров и одновременно по числу осцилляции контраста на дислокациях в условиях одного сильного брэгговского отражения. Методика фото-ЭПР была аналогична описанной ранее [6]. Подсветка осуществлялась светом, обеспечивающим переходы валентная зона – зона проводимости по всему объему образца. При этом интенсивность света соответствовала насыщению сигнала фото-ЭПР [6]. Величина  $\Delta\chi = \chi_{\text{осв}} - \chi_{\text{темн}}$  – изменение площади спектра ЭПР при освещении образца – определялась после многократного накопления и двойного интегрирования спектров.

### 3. Результаты эксперимента

Электронно-микроскопические исследования показывают, что исчезновение сигнала ЭПР от дислокаций при отжиге не связано с количественным или качественным изменением дислокационной структуры образцов в процессе отжига. Во всем исследованном интервале температур и времени отжига (см. ниже рис. 3) соответствующие изменения плотности дислокаций, если они во-



обще имеют место, не выходят за пределы экспериментальной погрешности измерения плотности дислокаций (не превышавшей обычно 50%), и поэтому уменьшение концентрации Д-центров нельзя объяснить уменьшением плотности дислокаций. Тщательные измерения показали, что величина сигнала ЭПР в неотожженных образцах, продеформированных при  $T \leq 680^\circ \text{C}$ , хорошо согласуется с геометрически рассчитанным числом оборванных связей, соответствующим данной плотности дислокаций. Так, например, образец, продеформированный при  $650^\circ \text{C}$  сжатием вдоль  $\langle 110 \rangle$  на величину  $\epsilon = 1,5\%$ , содержал  $6 \cdot 10^{16}$  спин-см $^{-3}$  при плотности дислокаций, равной  $(3 \pm 1) \cdot 10^9$  см $^{-2}$ , что соответствует среднему расстоянию между неспаренными электронами в ядрах дислокаций, равному  $5 \text{ \AA}$ .

С увеличением температуры деформации это соответствие нарушается в сторону уменьшения сигнала ЭПР уже при  $T = 700^\circ \text{C}$ , и в образцах продеформированных выше  $T \approx 760^\circ \text{C}$ , сигнал ЭПР Д-центров отсутствует, даже если время деформации составляет всего несколько секунд.

Уменьшение сигнала ЭПР для слабо деформированных образцов ( $\epsilon = 2 \div 3\%$ ) в процессе отжига не приводит к изменению формы ЭПР спектра. В таких образцах отжиг приводит к плавному уменьшению сигнала ЭПР ниже уровня шума. В противоположность этому при отжиге образцов со степенью деформации  $\epsilon = 4 \div 6\%$  и более наблюдается качественно иная картина. После длительного отжига сигнал ЭПР Д-центров также исчезает, однако остается некий остаточный сигнал ЭПР, интенсивность которого может достигать 10% начальной интенсивности сигнала ЭПР Д-центров. На рис. 1 приведены спектры ЭПР, записанные на образце с деформацией  $\epsilon = 5\%$  при  $T = 130 \text{ K}$  до отжига (верхняя кривая) и после отжига в течение часа при  $720^\circ \text{C}$  (нижняя кривая). Верхний спектр представляет собой типичный спектр ЭПР Д-центров, записанный в ориентации  $\text{H} \parallel \langle 111 \rangle$ . Спектр анизотропен, и среднее значение  $g$ -фактора равно  $2,0077$ . Остаточный спектр (назовем его О) изотропен, имеет ширину порядка  $7,5 \text{ \AA}$ , что в 2 раза меньше ширины дислокационного спектра, и  $g$ -фактор  $2,0055$ . На рис. 2 приведены записи спектров ЭПР до и после отжига, полученные при  $T = 1,4 \text{ K}$  в режиме адиабатически быстрого прохождения (АБП). В отличие от спектра Д-центров спектр О-центров несколько сдвигается при понижении температуры в сторону малых полей и при  $1,4 \text{ K}$  имеет  $g$ -фактор, равный  $2,007$ . Ширина спектра по-прежнему составляет  $7,5 \text{ \AA}$ . Тот факт, что для О-центров при  $1,4 \text{ K}$  и частоте модуляции  $80 \text{ Гц}$  удается осуществить режим АБП, говорит о больших временах спиновой релаксации.

Кинетика восстановления интенсивности сигнала ЭПР О-центров после насыщения спектра ЭПР неоднократными прохождениями через резонанс в режиме, близком к АБП, при  $T = 1,4 \text{ K}$  хорошо описывается обычным экспоненциальным законом, и можно определить время спин-решеточной релаксации  $\tau_1$ . Оказалось, что при  $T = 1,4 \text{ K}$   $\tau_1 = 230 \text{ с}$ , что более чем в три раза превышает время спин-решеточной релаксации Д-центров при этой же температуре [1, 3, 5]. Параметры сигнала ЭПР О-центров практически совпадают с параметрами спектра ЭПР шлифованной поверхности кремния. Отметим поэтому, что нами было специально проверено, что интенсивность сигнала ЭПР О-центров при длительной химической полировке образца уменьшается линейно с уменьшением

объема образца, тогда как сигнал ЭПР от шлифованной поверхности исчезает полностью уже после 3–5 мин химической полировки.

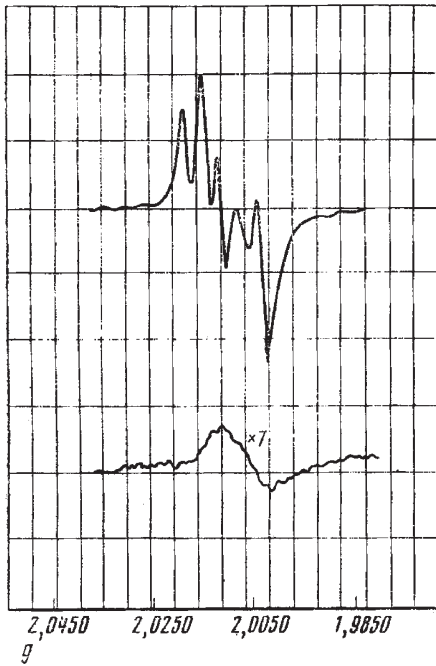


Рис. 1. Спектр ЭПР от дислокаций в образце, деформированном на 5% при 680° С (верхняя кривая) и остаточный сигнал ЭПР (О-центры) в том же образце после отжига в течение часа при 720° С (нижняя кривая). T=130 К

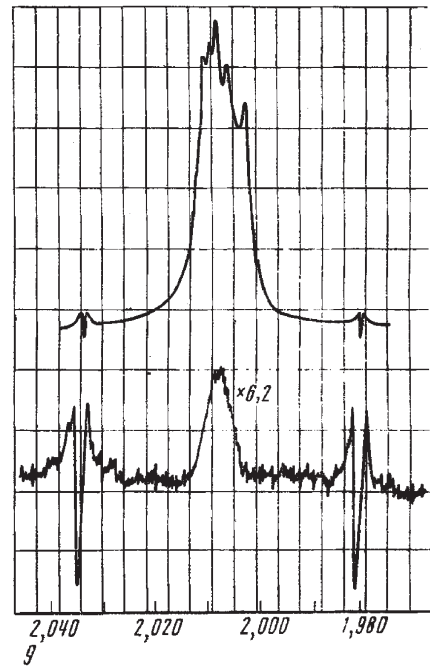


Рис. 2. Спектры ЭПР от дислокаций (верхняя кривая) и О-центров (нижняя кривая), записанные в режиме адиабатического быстрого прохождения; T=1,4 К

На рис. 3 представлена в полулогарифмическом масштабе зависимость площади сигнала поглощения ЭПР от времени отжига при различных температурах. При этом величина  $\chi$  для О-центров ( $\chi_a$ ) вычиталась из экспериментально измеренных значений  $\chi$ , так что рис. 3 представляет кинетику отжига Д-центров. (Из-за недостаточной чувствительности спектрометра мы не изучали подробно кинетику отжига О-центров. Укажем, однако, что отжиг одного из образцов в течение двух часов при  $T=720^\circ\text{C}$  не привел к заметному уменьшению величины сигнала ЭПР О-центров). На рис. 3 кривая 1 соответствует отжигу образца, выращенного методом Чохральского, концентрация кислорода в котором составляет  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что на два порядка превышает его содержание в образцах бестигельной зонной плавки в вакууме.

Ход экспериментальных кривых на рис. 3 позволяет выделить на них два экспоненциальных участка (медленный и быстрый) с различающимися постоянными времени  $\tau_s$  и  $\tau_f$ . На рис. 4 представлена зависимость  $\tau_s$  и  $\tau_f$  от температуры. Энергии активации для  $\tau_s$  и  $\tau_f$  в пределах погрешности эксперимен-

та совпадают и составляют  $2,0 \pm 0,1$  эВ. Следует отметить, что, для того чтобы получить наблюдавшееся различие  $\tau_s$  и  $\tau_p$ , достаточно предположить, что при одинаковых предэкспоненциальных множителях энергия активации для  $\tau_s$  на  $0,08$  эВ, т.е. на 4%, превышает энергию активации для  $\tau_p$ , что лежит в пределах погрешности измерений.

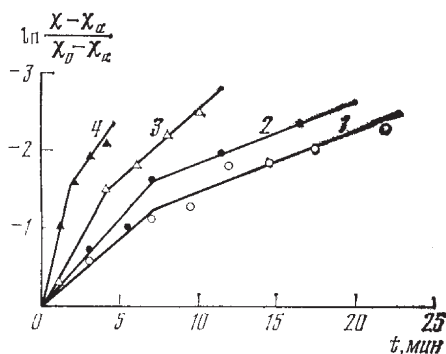


Рис. 3. Зависимость логарифма площади сигнала поглощения ЭПР Д-центров в образцах Si, деформированных на 5% при  $680^\circ\text{C}$ , от времени отжига. Температура отжига: 1, 2 –  $720^\circ\text{C}$ , 3 –  $750^\circ\text{C}$ , 4 –  $780^\circ\text{C}$ . Образец 1 выращен методом Чохральского, образцы 2–4 – методом бестигельной зонной плавки в вакууме.  $\chi_0$  – величина сигнала в исходном образце,  $\chi_a$  – величина остаточного сигнала

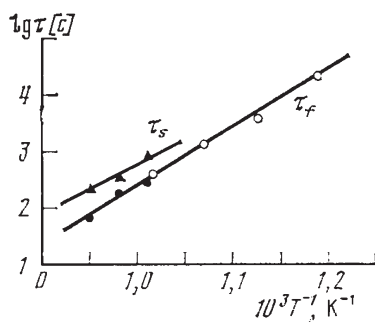


Рис. 4. Зависимость логарифма постоянной времени для отжига Д-центров от обратной температуры отжига, соответствующая линейным участкам кривых на рис. 3: ● – начальный участок быстрого отжига, ○ – аналогичные данные, взятые из работы [1], ▲ – участок медленного отжига

Ранее [6] нами наблюдалось увеличение сигнала ЭПР Д-центров при освещении образца, причем это увеличение достигало своей максимальной величины при некоторой интенсивности подсветки и не увеличивалось при дальнейшем увеличении силы света. Заметим, что при  $T=130\text{K}$  насыщение достигалось при весьма небольших интенсивностях подсветки. Восстановление темновой интенсивности спектра после выключения света происходило за большие времена, быстро растущие при уменьшении температуры. В настоящей работе

мы провели измерения этого эффекта в отожженных образцах. При  $T=130$  К записывался спектр ЭПР в отсутствие освещения, затем включался свет, обеспечивающий переход валентная зона – зона проводимости по всему объему образца. Оба спектра интегрировались, и находилась их разность. В таблице приведены некоторые количественные данные, полученные в результате этих измерений.

Тип образца	Режим отжига	$\chi_{\text{осв}}=N_{\text{д}}$	$\Delta\chi = \chi_{\text{осв}} - \chi_{\text{темн}}$	$\Delta\chi/\chi_{\text{осв}}, \%$
$\epsilon=5\%$ $T_{\text{деф}}=700^{\circ}\text{C}$ <123>	До отжига	15,4	1,2	8
	Отжиг 1,5 ч при $T=540^{\circ}\text{C}$	13,9	0,4	3
$\epsilon=4,3\%$ $T_{\text{деф}}=680^{\circ}\text{C}$ <123>	До отжига	17	2,2	13
	Отжиг 6 мин при $T=720^{\circ}\text{C}$	8	0,3	3
$\epsilon=2,8\%$ $T_{\text{деф}}=680^{\circ}\text{C}$ <110>	До отжига	23	1,15	5
	Отжиг 2 мин при $T=780^{\circ}\text{C}$	6	1,0	17

В первом столбце указаны степень, температура и ось деформации образцов, во втором – режим термической обработки. В третьем столбце приведена площадь сигнала ЭПР в освещенном образце, нормированная на сигнал ЭПР эталона. Эта величина есть число Д-центров в условных единицах  $N_{\text{д}}$ . В четвертом столбце приведена величина  $\Delta\chi = \chi_{\text{осв}} - \chi_{\text{темн}}$  – изменение площади спектра при включении освещения, т. е. увеличение числа спинов, дающих сигнал ЭПР Д-центров. В пятом столбце даны значения  $\Delta\chi/\chi_{\text{осв}}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Как уже указывалось выше, в наших экспериментах в процессе отжига плотность и характер распределения дислокаций в кристалле не менялись. Что касается возможного отжига различных субмикроскопических дефектов на дислокациях (например, порогов и т. п.), не контролируемых электронно-микроскопически, то он, вероятно, может происходить. Однако хорошее соответствие интенсивности сигнала ЭПР от Д-центров числу оборванных валентных связей, геометрически рассчитанному по величине дислокационной плотности, позволяет считать, что подавляющий вклад в дислокационный сигнал ЭПР вносят электроны «болтающихся связей», обусловленные наличием краевых компонент дислокационных линий, а не некоторые особые точки в ядрах дислокаций. Действительно, полученное значение  $5 \text{ \AA}$  для среднего расстояния между неспаренными электронами примерно соответствует расстоянию между оборванными связями в ядре  $60$ -градусной дислокации.

Первый механизм, которым можно попытаться объяснить исчезновение оборванных связей на дислокациях в процессе отжига, заключается в возможной диффузии химических примесей к дислокациям и образовании химических ассоциаций атом примеси – оборванная связь. Поскольку концентрация

оборванных связей  $N_d$  достигает в наших образцах  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , следует рассматривать лишь примеси, содержащиеся в больших концентрациях. Такой примесью может быть, по-видимому, кислород, если допустить, что весь он может захватываться дислокациями. Для проверки этой гипотезы мы провели отжиг образцов, выращенных методом Чохральского, концентрация кислорода в которых около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что на два порядка превышает его содержание в образцах бестигельной зонной плавки в вакууме. Однако, как видно из рис. 3 (кривые 1 и 2), увеличение содержания кислорода на 2 порядка не приводит к ускорению отжига Д-центров. Этот факт ставит под сомнение такой механизм отжига, хотя полностью отказаться от точки зрения, связанной с возможным влиянием примесей на процесс отжига, в настоящее время, по-видимому, еще нельзя.

Вторым вариантом может быть следующий: при отжиге вблизи дислокаций или прямо на них могут образовываться специфические точечные дефекты, обладающие акцепторными свойствами, энергия которых  $E_a$  лежит ниже энергии электронов дислокационных оборванных связей  $E_l$  [6]. Отметим, что в пластически деформированных образцах кремния с высокой концентрацией бора [7] наблюдался акцепторный уровень с энергией  $E_a = E_v + 0,27 \text{ эВ}$ . Электроны оборванных связей должны захватываться такими акцепторами. Если эти точечные дефекты образуются в непосредственной близости от ядер дислокаций, то кулоновский заряд ядра будет ими эффективно экранироваться и коэффициент заполнения дислокаций дырками  $f$  может быть близким к единице, при достаточно большом числе акцепторов  $N_a$ . В этом случае все электроны оборванных связей захватятся акцепторами и сигнал ЭПР от дислокаций исчезнет. При освещении образца светом, способным вызывать переходы валентная зона – зона проводимости, возникающие электроны будут захватываться дислокациями и уменьшать их коэффициент заполнения. При достаточно низкой температуре заполненные электронами отрицательно заряженные акцепторы будут эффективными ловушками для дырок. В результате при подсветке сигнал ЭПР от дислокаций будет расти и при больших интенсивностях подсветки достигнет величины, соответствующей нулевому коэффициенту заполнения.

Однако из таблицы видно, что число гипотетических акцепторов, равное в этой модели  $N_a = \Delta\chi$ , уменьшается в процессе отжига, но по кинетике, отличной от кинетики отжига Д-центров, о чем говорит изменение величины  $\Delta\chi/\chi_{\text{осв}}$ . Так, в процессе отжига при  $T=720$  и  $540^\circ \text{ С}$   $N_a$  уменьшается быстрее, чем  $N_d$ ; это приводит к уменьшению относительного эффекта  $\Delta\chi/\chi_{\text{осв}}$ , при  $T=780^\circ \text{ С}$  величина  $\Delta\chi/\chi_{\text{осв}}$  увеличивается, это означает, что  $N_d$  уменьшается быстрее, чем  $N_a$ . Таким образом, с помощью рассмотренного механизма отжига, предполагающего увеличение коэффициента заполнения дислокаций дырками до значений порядка 100% за счет возникновения при термической обработке акцепторов, также не удастся объяснить экспериментальные факты.

Наиболее приемлемым, на наш взгляд, из возможных механизмов исчезновения сигнала ЭПР от дислокаций при отжиге является следующий: при отжиге происходит перестройка ядер дислокаций, связанная со смещением атомов в ядрах дислокаций таким образом, что становится энергетически выгодным замыкание дислокационных оборванных связей друг с другом в состоянии  $S=0$ .

В [8] приведены теоретические расчеты, показывающие, что в случае расщепленных дислокаций замыкание оборванных связей может быть энергетически выгодным.

В настоящее время можно считать установленным, что подавляющее большинство дислокаций в кремнии в равновесном состоянии являются расщепленными [9]. Однако в литературе не имеется данных о соотношении числа расщепленных и нерасщепленных дислокаций в кремнии, деформированном в режиме, приводящем к возникновению большого сигнала ЭПР от дислокаций, как, например, в наших образцах. Таким образом, мы не можем с уверенностью утверждать, что в нашем случае дислокации также находятся преимущественно в расщепленном состоянии.

Заметим, что среднее расстояние между спинами вдоль дислокаций  $5 \text{ \AA}$ , полученное в настоящей работе, соответствует расстоянию между оборванными связями в нерасщепленной 60-градусной дислокации. Если дислокации расщеплены, то число спинов в образце должно быть в 3 раза больше. Можно, однако, предположить, что оборванные связи в 90-градусных частичных дислокациях замкнуты всегда и сигнал ЭПР дают лишь оборванные связи в 30-градусных частичных дислокациях. Действительно, замыкание оборванных связей в 90-градусных частичных дислокациях требует гораздо меньшей деформации решетки, чем в случае 30-градусных частичных дислокаций. Таким образом, можно рассматривать два варианта: либо дислокации в наших образцах сразу после деформации находятся преимущественно в расщепленном состоянии и требуется энергия активации 2 эВ для преодоления энергетического барьера для перестройки ядер частичных, например 30-градусных дислокаций, приводящей к замыканию оборванных связей вдоль дислокации, либо после деформации мы имеем дислокации в нерасщепленном состоянии и при термообработке происходит их расщепление, после чего немедленно происходит замыкание оборванных связей. Заметим, что в последнем случае следует рассмотреть возможность трансформации дислокаций из «перетасованного» набора в «скользящий» [10]. Для разделения этих вариантов мы планируем провести исследование с использованием электронной микроскопии высокого разрешения.

Вернемся теперь к рис. 3. Нетрудно видеть, что изменение скорости отжига при фиксированной температуре происходит в чистых образцах после отжига примерно 60–65% оборванных связей. Это изменение наклона можно связать с наличием на дислокациях специфических «точек закрепления», вблизи которых перестройка ядра требует несколько большей энергии активации. Тот факт, что в более «грязных» образцах, выращенных по методу Чохральского, изменение наклона происходит раньше, а именно после отжига примерно 50% связей (см. рис. 3), согласуется с этим предположением.

Обсудим теперь природу остаточного сигнала ЭПР, который мы приписали неким О-центрам. Как уже говорилось выше, его параметры резко отличаются от параметров Д-центров. О-центры имеют изотропную линию ЭПР без разрешенной структуры с  $g$ -фактором 2,0055 с шириной 7,5 Э и другое время спинрешеточной релаксации. Мы полагаем, что О-центры имеют несколько другую природу, нежели Д-центры.



Тот факт, что в образцах аморфного кремния наблюдается сигнал ЭПР с  $g$ -фактором 2,0055, изотропный и имеющий ширину, которая колеблется в пределах 5,0–15 Э в зависимости от метода приготовления образцов [11], наводит нас на мысль о том, что природа О-центров и центров, дающих сигнал ЭПР в аморфном кремнии, одна и та же. Возможно, при высоких степенях деформации в образцах пластически деформированного кремния образуются микрообласти аморфной фазы. На рис. 5 представлены типичные электронно-микроскопические снимки дислокационной структуры в образце с деформацией  $\varepsilon=1,5\%$  (средняя плотность дислокаций  $3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ) и в образце с  $\varepsilon=4,5\%$  (средняя плотность дислокаций  $6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ). В первом образце О-центры нами не были зарегистрированы, во втором их концентрация составляла по данным ЭПР  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Как видно из рис. 5, в образце с  $\varepsilon=4,5\%$  имеется довольно много сгустков с очень высокой плотностью дислокаций, не разрешающихся электронно-микроскопически. Возможно, что именно в этих областях как раз и может возникать аморфная фаза. Действительно, когда расстояние между дислокациями порядка нескольких постоянных решетки, нельзя уже говорить ни о дислокациях, ни о кристаллической решетке, по крайней мере, если речь не идет о какой-то специально упорядоченной структуре. Мысль эта не нова, дислокационная модель аморфного состояния рассматривалась ранее [12]. При объяснении природы О-центров возможен также и другой вариант: если на дислокациях имеется большое число дефектов, связанных с их взаимными пересечениями, то при перестройке ядер дислокаций, приводящей к замыканию оборванных связей, оборванные связи, имеющиеся в таких дефектах, могут не замкнуться из-за сильно искаженной геометрии ядра в области пересечения. Сигнал ЭПР от таких спинов может быть уже сигнала Д-центров из-за меньшей величины диполь-дипольных взаимодействий, поскольку расстояние между остаточными спинами должно во много раз превышать постоянную решетку. Такому варианту соответствует система случайно расположенных изолированных центров ЭПР, которые, по-видимому, аналогичны центрам ЭПР в аморфном кремнии.

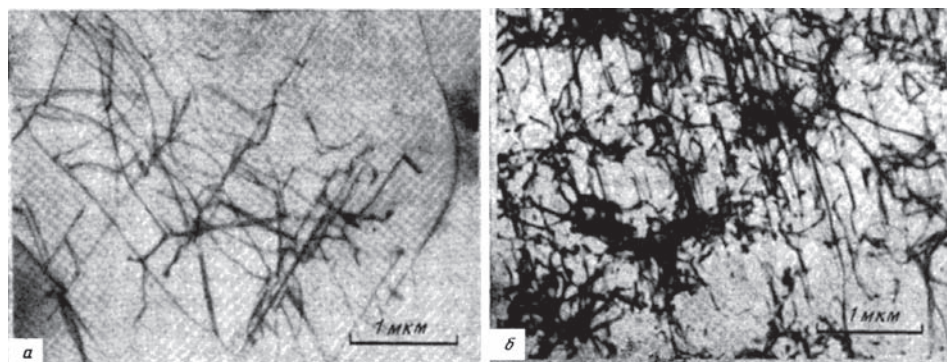


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки дислокационной структуры монокристаллов кремния, деформированных сжатием вдоль  $\langle 110 \rangle$  при  $680^\circ \text{C}$ :  
 $a - \varepsilon=1,5\%$ ,  $b - \varepsilon=4,5\%$



Заметим, в заключение, что возможность образования О-центров следует учитывать, когда речь идет об исследовании электронных свойств дислокаций в кремнии. Так, наблюдался сигнал спин-зависящей рекомбинации в кремнии [13], пластически деформированном при  $T=800^\circ\text{C}$ , когда, по нашим данным, сигнал ЭПР Д-центров, ассоциируемых с оборванными связями в ядрах дислокаций, отсутствует. Наблюдаемый сигнал имел  $g$ -фактор  $g=2,004\pm 0,001$  и полуширину около 6 Э, что хорошо коррелирует с характеристиками О-центров, но не совпадает с характеристиками Д-центров. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемый эффект [13] связан именно с О-центрами и, по видимому, аналогичен спин-зависящей рекомбинации в аморфном кремнии. В отличие от [13] нами [14] наблюдался сигнал спин-зависящей фотопроводимости в пластически деформированном кремнии,  $g$ -фактор, форма и ширина которого практически совпадали с сигналом ЭПР Д-центров.

В этой же связи отметим, что сигнал ЭПР Д-центров не наблюдался в наших образцах, если температура деформации превышала  $760^\circ\text{C}$ , но при достаточно большой величине деформации наблюдался сигнал О-центров. Можно полагать, что именно этот сигнал и наблюдался в [15], где сообщалось о первом наблюдении ЭПР в деформированном кремнии.

Авторы, признательны В. А. Гражулису за плодотворные обсуждения.

### Литература

1. Гражулис В. А., Осипьян Ю. А. ЖЭТФ, 1970, **58**, 1259.
2. Alexander H., Kenn M., Nordhofen B., Weber E. *lust. Phys. Conf.*, 1975, ser. 23, 433.
3. Броуде С. В., Гражулис В. А., Кведер В. В., Осипьян Ю. А. ЖЭТФ, 1974, **66**, 1469.
4. Erdman R., Alexander H. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1979, **55**, 251.
5. Grazhnlis V. A., Kveder V. V., Osipyany Yu. A. *Phys. Stat. Sol. to be publ.*, (1981).
6. Кведер В. В., Осипьян Ю. А. ЖЭТФ, 1981, **80**, 1206.
7. Еременко В. Г., Никитенко В. И., Якимов Е. В., Ярыкин Н. А. ФТП, 1978, **12**, 273.
8. Marklnd S. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1979, **92**, 83.
9. Cockayne D. J. H., Hons A. J. *de Physique, Colloque*, 1979, **40**, C6-11.
10. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
11. Brodski M. H., Title R. S. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, **23**, 581.
12. Ninomiya T. *Pros. Symposium on the Structure of Noncrystalline materials*, Cambridge, 1976.
13. Wosinski ], Figelski T. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1975, **71**, K73.
14. Гражулис В. А., Кведер В. В., Осипьян Ю. А. Письма в ЖЭТФ, 1975, **21**, 708.
15. Alexander H., Labusch R., Sander W. *Sol. State Commun.*, 1965, **3**, 273.

Ю.А. Осипьян, А.М. Ртищев, Э.А. Штейнман,  
Е.Б. Якимов, Н.А. Ярыкин

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ С ВОДОРОДОМ И КИСЛОРОДОМ В КРЕМНИИ\*

Исследовано изменение электрических свойств и спектров дислокационной фотолюминесценции монокристаллов кремния при насыщении водородом и последующем дегидрировании. Обнаружено, что водород компенсирует акцепторное действие дислокаций и резко уменьшает интенсивность дислокационной люминесценции. В отличие от водорода влияние кислорода на спектр дислокационной люминесценции ограничивается изменением интенсивности лишь одной линии (0,81 эВ). Обнаружены особенности в температурной зависимости интенсивности отдельных линий дислокационного спектра. Полученные результаты объясняются в предположении, что атомарный водород насыщает оборванные связи дислокаций.

В последние годы огромный интерес вызывает исследование влияния водорода на свойства аморфного и кристаллического кремния в связи с возможностью существенного улучшения свойств изготовленных на их основе преобразователей солнечной энергии. Увеличение времени жизни носителей при гидрировании кремния связывается [1] с насыщением оборванных связей атомами водорода. С другой стороны, обычно предполагается, что электрические свойства дислокаций в кристаллах полупроводников в значительной мере определяются существованием болтающихся связей в их ядрах. В кремнии хорошо изучен энергетический спектр, связанный с дислокациями [2], влияние дислокаций на электрические свойства кристаллов [3–5], обнаружена характерная дислокационная люминесценция [6]. Имеются также данные о влиянии оборванных связей дислокаций на время безызлучательной рекомбинации [7]. Все это позволяло надеяться, что взаимодействие водорода с болтающимися связями дислокаций в кремнии можно будет достаточно надежно регистрировать по соответствующему изменению электрических и оптических свойств пластически деформированных кристаллов.

---

\* ЖЭТФ. – 1982. – Т. 82, вып. 2(8). – С. 509–514.

В настоящей работе проводились исследования изменений электрических свойств и дислокационной люминесценции пластически деформированных монокристаллов кремния при насыщении их атомарным водородом.

Одновременно с этим изучалось влияние кислорода на спектр дислокационной люминесценции, поскольку известно [5, 8], что кислород эффективно собирается дислокациями, Особенно при сравнительно высоких температурах деформации или последующего отжига, а процессам гидрогенизации и дегидрогенизации в наших экспериментах сопутствовала соответствующая термообработка.

Обнаружено, что водород существенно влияет на весь спектр дислокационной люминесценции и электрические свойства пластически деформированного кремния. Кислород, собираясь на дислокации в процессе термообработки, так же, как и водород, компенсирует акцепторное действие дислокаций. При этом, однако, в спектре дислокационной люминесценции наблюдается изменение интенсивности только одной линии 0,81 эВ. Полученные результаты объясняются в предположении, что водород непосредственно взаимодействует с болтающимися связями, в то время как кислород собирается на дислокации, но не вступает в химическую связь с атомами на краю лишней полуплоскости.

### Методика

Исследования проводились на образцах *n*-Si с концентрацией фосфора  $N_d = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Кристаллы деформировались трехточечным изгибом при 850° С либо четырехточечным изгибом при 620° С вокруг оси  $\langle 110 \rangle$ . Геометрия и условия деформирования были аналогичны использованному в [3, 5]. В первом случае пластически деформированная область с плотностью дислокаций  $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$  была локализована под центральной опорой – клиновидным сапфировым стержнем – и пронизывала кристалл насквозь в виде столба шириной ~1 мм. Во втором – из деформированных кристаллов вырезались образцы толщиной 400 мкм с широкой гранью, параллельной  $\{100\}$ , содержащие параллельные 60-градусные дислокации, плотность которых определялась по ямкам травления и путем изменения длительности деформации и приложенного напряжения варьировалась в интервале  $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . При пластической деформации кремния трехточечным изгибом в зоне максимальной плотности дислокаций возникает область с проводимостью *p*-типа, т.е. формируется дислокационная *n-p-n*-структура. Для исследования изменений электрических свойств кристалла при его гидрировании оказалось удобным измерять сопротивление *n-p-n*-перехода, которое изменялось гораздо сильнее, чем сопротивление однородно деформированного кристалла.

Водород в кристаллы кремния вводился путем имплантации протонов с энергией 180 кэВ дозой до  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Затем кристаллы отжигались при температурах 200–350° С, при этом водород диффундировал в глубь кристаллов, что проявлялось в изменении свойств исследуемых образцов. Дегидрирование образцов проводилось путем их отжига при 600–650° С в течение 1–3 ч.

Люминесценция возбуждалась с помощью аргонового лазера с длиной волны 5145 Å, сфокусированного на поверхность образца. Образцы помещались в гелиевый криостат, позволяющий изменять их температуру от 2 до 150К.

Спектр люминесценции анализировался с помощью монохроматора СМ и германиевого фотосопротивления в качестве детектора. Перед измерениями образцы химически полировались в стандартном растворе  $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:7$ . Во всех случаях термообработка контрольных недеформированных образцов не изменяла их свойств. Для исследования влияния кислорода использовались кристаллы, выращенные по методу Чохральского, относительное содержание кислорода в которых оценивалось по величине эффекта «донорного действия дислокаций» [5]. В качестве контрольных бескислородных использовались кристаллы, выращенные бестигельной зонной плавкой, концентрация кислорода в которых  $N_0 \leq 10^{16} \text{см}^{-3}$ .

## Результаты

В спектре фотолюминесценции кристаллов кремния в результате пластической деформации возникают новые линии в области 0,7–1,0 эВ, часть из которых наблюдается также и в исходных кристаллах, если плотность ростовых дислокаций в них превышает  $10^4 \text{см}^{-2}$ . С увеличением плотности введенных дислокаций интенсивность дислокационного спектра монотонно возрастает, одновременно интенсивность экситонной части спектра спадает и при плотности дислокаций  $\sim 10^7 \text{см}^{-2}$  оказывается за пределами чувствительности нашей методики. Оказалось, что характер дислокационного спектра существенно зависит от температуры деформации и от последующей термической обработки. В частности, если деформация происходила при  $T=800^\circ \text{C}$ , получаемые спектры хорошо совпадали с опубликованными в работе [6]. При понижении температуры деформации изменялась как ширина, так и относительная интенсивность отдельных линий, в частности коротковолновая часть спектра становилась значительно интенсивнее. Поскольку известно, что спектр ЭПР от оборванных связей дислокаций наблюдается только в кристаллах, деформированных при температурах  $\leq 700^\circ \text{C}$  [9], мы исследовали в основном именно такие кристаллы.

Типичный спектр дислокационной люминесценции кремния, деформированного при  $T=620^\circ \text{C}$ , приведен на рис. 1, а. Можно выделить две интенсивные линии: 1 – 0,81 эВ и 2 – 0,87 эВ и ряд линий в области 0,88–1 эВ. Проведенное разделение основано на различной температурной зависимости интенсивности излучения. На рис. 2 представлена температурная зависимость интенсивности некоторых линий дислокационного спектра. Видно, что интенсивность коротковолновой части спектра зависит от температуры значительно сильнее, чем интенсивность линии 0,81 эВ. Зависимости интенсивности линии 2 от температуры на этом рисунке не представлены, так как при малых интенсивностях ее не удастся выделить из крыла линии 1. Однако можно сказать, что интенсивность линии 2 спадала с повышением температуры сначала так же, как и интенсивность линий в области 0,88–1 эВ, а начиная примерно с 20К спад замедляется, и при дальнейшем повышении температуры линия 2 ведет себя так же, как линия 1.

Отжиг при  $T < 700^\circ \text{C}$  практически не меняет характер спектра. Повышение же температуры отжига или пластической деформации выше  $700^\circ \text{C}$  приводит

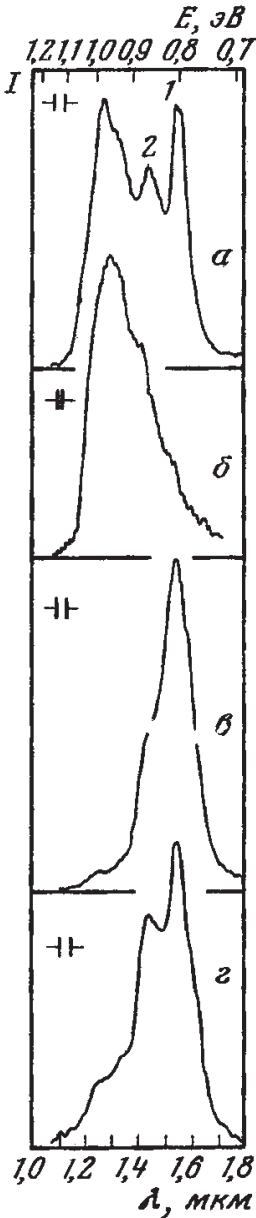


Рис. 1. Спектр дислокационной люминесценции пластически деформированного кремния после деформации при  $620^{\circ}\text{C}$  (а), имплантации водородом и последующего отжига при  $350^{\circ}\text{C}$  (б), отжига в течение 1 ч (в) и 2 ч (г) при  $650^{\circ}\text{C}$

к заметному падению интенсивности линий в области  $0,88\text{--}1$  эВ и к относительному изменению интенсивности линий 1 и 2 (рис. 3). При этом поведение линии 1 существенно зависит от содержания кислорода в исходном кристалле. Так, в кристаллах, выращенных бестигельной зонной плавкой, интенсивность линии 1 хотя и увеличивается при повышении температуры отжига, но, как правило, не превышает интенсивности линии 2 (рис. 3, б). В кристаллах с содержанием кислорода  $N_0 > 10^{17}\text{ см}^{-3}$  сразу после пластической деформации при  $620^{\circ}\text{C}$  интенсивность линии 1 больше, чем в малоокислородном кристалле, и резко увеличивается при отжиге (рис. 3, в). Следует отметить, что в [10] наблюдалось уширение этой линии в кислородных кристаллах при высокотемпературном отжиге, однако ничего не сообщалось об изменении ее интенсивности.

Имплантация протонами сама по себе практически не изменяет ни электрических свойств, ни люминесценции пластически деформированного кристалла. Однако последующий отжиг, стимулирующий диффузию водорода внутрь кристалла, существенно влияет и на электропроводность, и на спектр люминесценции. На рис. 4 представлена зависимость сопротивления *n-p-n*-структуры, *p*-область которой создается пластической деформацией ( $N_p \sim 10^9\text{ см}^{-2}$ ), от 60-минутного изохронного отжига. Диффузия водорода приводит к восстановлению *n*-типа проводимости, а следовательно, к закорачиванию *p-n*-переходов, и резко уменьшает сопротивление структуры. При  $350^{\circ}\text{C}$  эффект достигает насыщения. При этом с помощью послойной химической полировки обнаружено, что водород после 10-часового отжига при  $350^{\circ}\text{C}$  восстанавливает *n*-тип проводимости на глубину порядка 20 мкм. Аналогичный отжиг приводит к заметному уменьшению интенсивности линий 1 и 2 в спектре люминесценции и появлению новой интенсивной широкой полосы с неразрешенной структурой с максимумом около  $0,95$  эВ (рис. 1, б), которую в дальнейшем назовем полосой *H*.

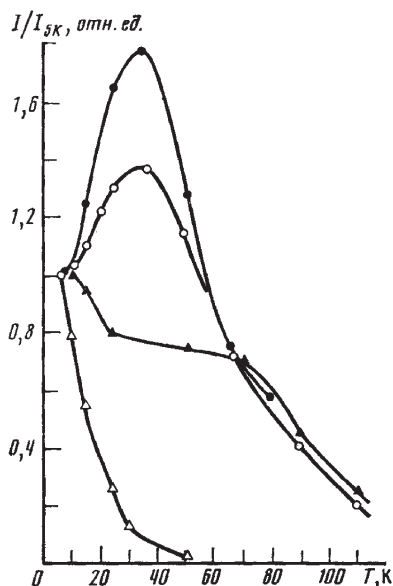


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности  $I$  отдельных линий спектра фотолюминесценции. ● — линии  $H$  в исходном образце, ○ — линии  $H$  в деформированном образце, ▲ — линии  $I$  (0,81 эВ), △ — коротковолновой области спектра

Отжиг при  $650^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению полосы  $H$  и к постепенному восстановлению исходного спектра (рис. 1, в, г). Электрические свойства также постепенно восстанавливаются при таком отжиге. На рис. 4 точками показано постепенное восстановление сопротивления  $n$ - $p$ - $n$ -перехода при последовательных часовых отжигах при  $650^\circ\text{C}$ . Видно, что даже 2-часовой отжиг при  $650^\circ\text{C}$  не восстанавливал полностью ни спектр люминесценции, ни электрических свойств.

### Обсуждение результатов

Из полученных в настоящей работе результатов следует, что водород, так же, как и кислород [5], компенсирует акцепторное действие дислокаций. Однако их влияние на спектры дислокационной люминесценции существенно различается, что указывает на различные механизмы взаимодействия этих примесей с дислокациями. Насыщение кристалла водородом приводит почти к полному гашению дислокационной люминесценции. Линии  $I$  и  $2$  остались видны в спектре в виде слабых перегибов на длинноволновом крыле линии  $H$ . Коротковолновая часть спектра также исчезла, так как в противном случае на температурной зависимости интенсивности линии  $H$  (рис. 2) был бы заметен ее вклад. Если предположить, что в формировании дислокационного спектра участвуют оборванные связи дислокаций, то насыщение этих связей водородом действительно проявилось бы в гашении всех дислокационных линий одновременно, как это и наблюдается в эксперименте. Косвенные указания на возможность

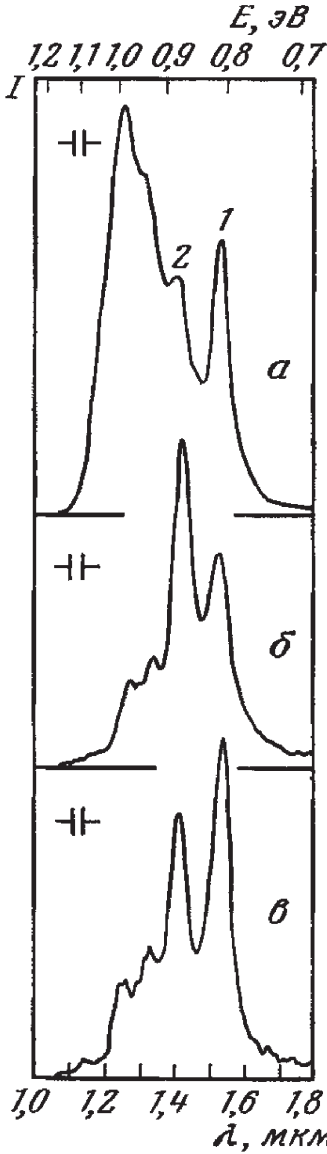


Рис. 3. Влияние отжига при  $750^{\circ}\text{C}$  на спектр дислокационной люминесценции в кристаллах с малым (*б*) и большим (*в*) содержанием кислорода, *а* — спектр после деформации при  $620^{\circ}\text{C}$

такого насыщения имеются в [11]. Кроме того, в спектре фотолюминесценции аморфного кремния, насыщенного водородом, обнаружена [1] широкая полоса с максимумом около  $0,9\text{ эВ}$ , которую авторы связывают с действием водорода, насытившего оборванные связи. Следует отметить, что в нашей работе гидрогенизация и дегидрогенизация производились при температурах ниже  $700^{\circ}\text{C}$ , т.е. наблюдаемые изменения не могут быть объяснены только термообработкой (см. выше). Влияние же кислорода при собирании его на дислокации в процессе отжига  $700^{\circ}\text{C}$  выражается в увеличении интенсивности лишь одной линии  $0,81\text{ эВ}$ .

В принципе компенсировать акцепторное действие дислокаций можно как путем формирования достаточного количества донорных центров, так и насыщением болтающихся связей, а значит, переводом их в электрически неактивное состояние. Известно, что в кристаллах с кислородом вблизи дислокаций формируются донорные центры [5, 8]. По-видимому, электронному переходу с участием такого донорного центра и отвечает линия  $0,81\text{ эВ}$ . Водород же, вероятно, вступает в непосредственное взаимодействие с болтающимися связями, хотя не исключено, что в процессе термообработки с его участием также образуется некоторое количество донорных центров.

Следует отметить, что в работе обнаружены некоторые особенности спектра дислокационной люминесценции, не наблюдавшиеся в предыдущих исследованиях [6, 10]. Так, коротковолновая часть дислокационной люминесценции ( $0,87\text{--}1\text{ эВ}$ ) оказалась чувствительной как к температуре деформации, так и к последующему отжигу. При этом с повышением температуры интенсивность коротковолновой компоненты становится меньше. При этом нужно отметить, что спектр наблюдается только в кристаллах с дислокациями и полностью не исчезает даже при отжиге выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Это указывает на единую дислокационную природу спектра, так как все известные точечные дефекты надежно отжигаются при этих температурах. С другой стороны, зависимость интенсивности отдель-



ных линий спектра от температуры существенно разная (рис. 2), что указывает на разную природу электронных переходов, обуславливающих отдельные линии спектра.

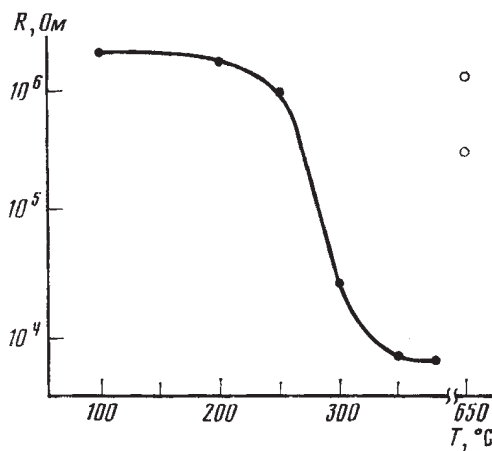


Рис. 4. Влияние имплантации протонами и последующего изохронного отжига на сопротивление дислокационной *n-p*-структуры. Светлыми точками показано сопротивление после 650-градусного отжига в течение 1 ч (нижняя точка) и 2 ч (верхняя)

Выше указывалось, что спад интенсивности отдельных линий при повышении температуры не описывается экспоненциальным законом, но даже грубая оценка энергии активации указывает, что ни одна линия спектра не может связываться с электронным переходом между зоной и дислокационным состоянием, так как простое вычитание энергии перехода из ширины зоны дает значительно большую энергию. Поэтому мы полагаем, что отдельные линии дислокационного спектра обусловлены двумя типами электронных переходов: переходом с распадом экситона, связанного на центре, имеющим сильную температурную зависимость, и переходом типа донор – акцептор, дающим слабую зависимость от температуры.

### Литература

1. Street R. A. Phys. Rev., 1980, **B21**, 5775.
2. Кведер В. В., Осипьян Ю. А. ЖЭТФ, 1981, **80**, 1206
3. Еременко В. Г., Никитенко В. И., Якимов Е. В. ЖЭТФ, 1977, **73**, 1129.
4. Grazhulis V. A., Kveder V. V., Mukhina V. Yu. Phys. St. Sol. (a), 1977, **43**, 407.
5. Еременко В. Г., Никитенко В. И., Якимов Е. В., Ярыкин Н. А. ФТИ, 1978, **12**, 273.
6. Дроздов Н. А., Патрин А. А., Ткачев В. Д. Письма в ЖЭТФ, 1976, **23**, 651.
7. Осипьян Ю. А., Тимофеев В. В., Штейнман Э. А. ЖЭТФ, 1972, **62**, 272.
8. Bondarenko I. E., Eremenko V. G., Nikitenko V. I., Yakimov E. B. Phys. St. Sol. (a), 1980, **60**, 341.
9. Золотухин М. Н., Кведер В. В., Осипьян Ю. А. ЖЭТФ, 1981, **80**, 299.
10. Drozdov N. A., Patrin A. A., Tkachev V. D. Phys. St. Sol. (a), 1981, **64**, K63.
11. Pankove I. I., Lampert M. A., Tarug M. L. Appl. Phys. Lett, 1978, **32**, 439.

Ю.А. Осипьян, В.М. Прокопенко, В.И. Тальянский

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВЧ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В GE, ЛЕГИРОВАННОМ ПОСРЕДСТВОМ ОБЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОВЫМИ НЕЙТРОНАМИ\*

Дислокационная СВЧ проводимость Ge, обнаруженная в [1, 2], изучается в образцах, легированных облучением тепловыми нейтронами. Такой способ легирования позволил проводить измерения в условиях однородного распределения легирующей примеси и установить корреляцию между величиной СВЧ проводимости и количеством носителей тока, захваченных дислокациями.

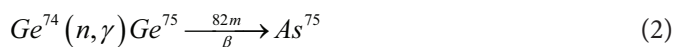
В работах [1, 2, 3] было обнаружено, что введение дислокаций (Д) в монокристаллы Ge приводит к новому механизму проводимости в СВЧ диапазоне. (Эту проводимость мы в дальнейшем будем называть дислокационной проводимостью – ДП).

При достаточно низких температурах ( $\leq 10$  К), когда в зонах нет свободных носителей ДП становится доминирующей и легко наблюдается экспериментально. Оказалось, что величина ДП зависит от легирования образца мелкими донорами или акцепторами и исчезает в нелегированных образцах. В соответствии с существующими представлениями [4] это может быть объяснено захватом на дислокационные состояния дополнительных электронов или дырок и движением их под действием СВЧ поля вдоль отрезков дислокационных линий. В частности, в работе [3] было показано, что в случае анизотропной дислокационной структуры ДП также анизотропна. Однако, несмотря на значительное продвижение в изучении ДП, экспериментальные результаты [1, 2, 3] оказались все же недостаточны для того, чтобы сделать окончательный вывод о механизме ДП. Наиболее вероятным представляется собственно дислокационный механизм: СВЧ проводимость обусловлена движением носителей (электронов или дырок), захваченных Д, вдоль ядер Д. В этом случае Д можно рассматривать как одномерные проводники, распределенные в объеме кристалла. Однако, данные [1, 3] не позволяют полностью исключить и другой механизм ДП, при котором роль Д является отличной от упомянутой выше.

\* Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36, вып.3. – С. 64–66.

В процессе пластической деформации кристалла и последующего отжига [1] (температуры 460 и 700°C соответственно) может происходить диффузия мелких легирующих примесей в упругих полях Д. Таким образом, не исключено, что в окрестности дислокаций могли бы (по крайней мере в принципе) образовываться области, в которых концентрация примесей на несколько порядков превышает среднюю. (В [1-3] использовались кристаллы Ge n- и p-типа с концентрацией мелких примесей  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). В подобном случае в образовавшихся областях сильного легирования носители могли быть вырождены, что могло привести к появлению СВЧ проводимости. Из сказанного ясно, что если бы удалось приготовить образцы Ge с Д и с заведомо однородным распределением мелких примесей, то можно было бы сделать выбор между этими альтернативными механизмами ДП.

В данной работе предпринята попытка решить проблему с помощью метода нейтронного легирования Ge [5]. При облучении тепловыми нейтронами некоторые изотопы Ge, захватывая нейтроны, становятся нестабильными и, распадаясь, превращаются в элементы III и V групп. Основными являются следующие процессы:



Первая формула описывает появление акцепторов, вторая – доноров. Изотоп Ge, захватив нейтрон, превращается в нестабильный изотоп  $Ge^{71}$ .  $Ge^{71}$  превращается в результате К-захвата (с периодом полураспада 11,4 дней [5]) в  $Ga^{71}$ . Формула (2) описывает превращение  $Ge^{74}$  в  $As^{75}$ . Это превращение происходит следующим образом: изотоп  $Ge^{74}$  захватив нейтрон превращается в радиоактивный изотоп  $Ge^{75}$ , который в свою очередь в результате  $\beta$ -распада (с периодом полураспада 82 минуты) превращается в  $As^{75}$ . Значения периодов полураспада таковы, что к началу измерений (т.е. на 2-е или 3-и сутки после облучения) концентрация доноров достигала своего максимального значения, в то время как концентрация акцепторов росла на протяжении нескольких месяцев. Через 5, 8 суток происходит полная компенсация, а окончательные концентрации акцепторов и доноров относятся как  $\sim 3:1$ . Идея данной работы состояла в том, чтобы поменять очередность во времени двух операций: введение в кристалл Д и легирование кристалла, мы вводили Д в монокристаллы сверхчистого n-Ge (концентрация доноров  $\sim 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Методика деформирования и последующего отжига аналогичны описанным в [1]. Исследовались обычно образцы с плотностью Д  $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

После деформации СВЧ ДП в образцах отсутствовала, что объясняется чрезвычайно малой концентрацией доноров в исходных образцах [2]. Затем мы покрывали образцы защитным слоем олова и облучали в канале реактора (с отношением числа тепловых нейтронов к быстрому  $\sim 300:1$ ). Время облучения (8 ÷ 20 мин) выбиралось таким, чтобы окончательная концентрация введенных акцепторов была  $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Вместе с деформированными облучались и контрольные образцы. После облучения образцы отжигались при

температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$  в течение 7–8 часов для устранения введенных при облучении структурных дефектов, возникающих, в основном, из-за наличия в пучке реактора быстрых нейтронов. На первый взгляд этот вынужденный отжиг сводит на нет преимущество метода нейтронного легирования, так как можно опасаться, что во время отжига мелкие примеси подтягиваются к Д. Однако эти опасения справедливы лишь в отношении доноров, что же касается акцепторов, то они практически еще не успевают образоваться к моменту окончания отжига. Итак, к началу измерений мы имели образцы с концентрацией доноров  $10^{13}\text{ см}^{-3}$  (относительно равномерности распределения которых мы, из-за проведенного отжига ничего утверждать не можем) и в этих образцах каждые сутки рождались  $\sim 10^{12}$  акцепторов ( $\text{Ga}^{71}$ ) в  $\text{см}^3$ , причем акцепторы возникают совершенно равномерно по объему образца. Методика измерения СВЧ проводимости кратко описана в [3]. Параллельно с измерениями СВЧ проводимости при 4,2 К, измерялся эффект Холла на постоянном токе при температуре 77 К и определялась концентрация доноров и акцепторов.

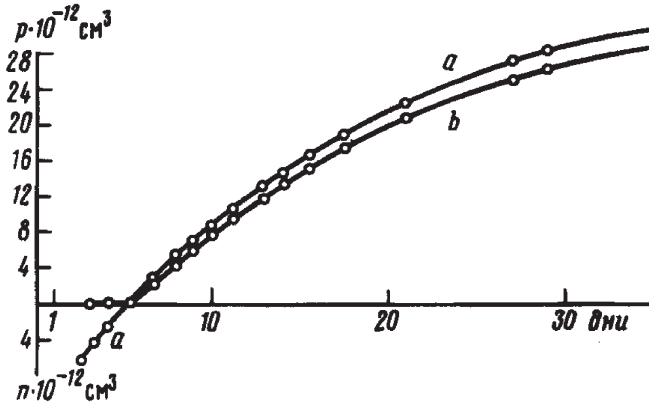


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей в зонах от времени с момента облучения. Измерения проводились при 77 К. Кривая *a* – зависимость для контрольного образца с исходной (до облучения) концентрацией мелких доноров  $\sim 2 \cdot 10^{11}\text{ см}^{-3}$ , кривая *b* – зависимость для образца с плотностью дислокаций  $\sim 3 \cdot 10^6\text{ см}^{-2}$ .

На рис. 1 приведены результаты холловских измерений для контрольного (а) и деформированного (в) образцов Ge в зависимости от времени с момента облучения. Различие в поведении кривых а и в на рис. 1 для первых 5 суток связано с акцепторным действием Д, донорное же действие Д, при такой их концентрации не проявляется при 77 К [6]. На рис. 2 приведены результаты измерений СВЧ проводимости образца с Д при  $T = 4,2\text{ К}$ .

Видно, что кривая имеет отчетливый минимум на 5-ые сутки после облучения, т.е. в тот момент когда (как видно из рис. 1, а) введенные облучением доноры и акцепторы компенсируют друг друга. Полученная зависимость имеет как раз такой вид, какой следовало ожидать на основании результатов [1, 2], если считать, что ДП в [1, 2] связана с движением носителей тока вдоль Д, а не с локальными скоплениями легирующей примеси. Действительно, начальное

падение величины ДП на рис. 2 объясняется уменьшением числа нескомпенсированных доноров, а значит и числа электронов, перешедших на Д с доноров.

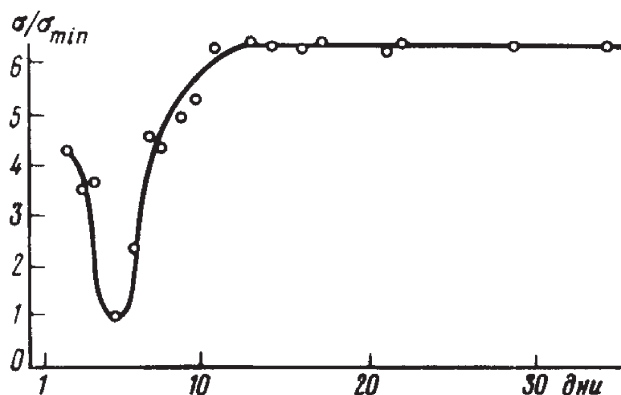


Рис. 2. Зависимость СВЧ проводимости от времени с момента облучения. Измерения проводились при 4,2 К. Проводимость нормирована к своему минимальному значению  $\sigma_{min}$ . Плотность дислокаций в образце  $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Образец облучался таким же потоком, как и образцы на рис. 1.

Следующий за этим рост СВЧ проводимости связан с ростом числа дырок, захваченных Д с акцепторов. Насыщение ДП наступает, когда коэффициент заполнения Д дырками достигает максимума и число дырок на Д перестает расти, несмотря на то, что концентрация акцепторов в объеме образца продолжает увеличиваться. С другой стороны, если предполагать, что исходная СВЧ проводимость образца связана с возникновением в процессе отжига областей в которых концентрация доноров на много порядков превышает среднюю, то появление в дальнейшем равномерно по образцу акцепторов с концентрацией  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$  не должно было бы заметно менять СВЧ проводимость. Итак, подводя итог, можно сказать, что в данной работе удалось наблюдать ДП в условиях заведомо однородного распределения легирующих примесей ( $\text{Ga}^{71}$ ), что свидетельствует в пользу механизма проводимости вдоль ядер Д.

В заключение авторы выражают благодарность С. Гелаховой за помощь в проведении эксперимента.

### Литература

1. Осипьян Ю.А., Тальянский В.И., Шевченко С.А. ЖЭТФ, 1977, 72, 1543.
2. Осипьян Ю.А., Тальянский В.И., Харламов А.А., Шевченко С.А. ЖЭТФ, 1979, 76, 1655.
3. Осипьян Ю.А., Прокопенко В.М., Тальянский В.И., Харламов А.А., Шевченко С.А. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 123.
4. Ossipyan Yu. A. Crystal Res. and Techn. 1981, v. 16, N 2.
5. Забродский А.Г. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 258.
6. Schröter W. Phys. St. Sol., 1967, 21, 211.

М.Н. Золотухин, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ДИСЛОКАЦИОННЫЕ ДОНОРНЫЕ И АКЦЕПТОРНЫЕ СОСТОЯНИЯ\*

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) изучается влияние водорода на дислокационные электронно-дырочные состояния, возникающие при низкотемпературной  $700^{\circ}\text{C}$  пластической деформации монокристаллов кремния *n*- и *p*-типа. Показано, что гидрирование приводит к резкому уменьшению числа всех донорных и акцепторных состояний в запрещенной зоне глубже  $\sim 0,16$  эВ. Данные о восстановлении интенсивностей различных DLTS-пиков при дегидрировании образцов посредством отжига или при последовательном стравливании гидрированного слоя могут быть объяснены либо неодинаковой величиной связи «водородного комплекса» для различных центров, либо различной эффективностью имеющих каналов диффузии для водорода в деформированном кристалле.

### Введение

Сейчас можно считать твердо установленным, что при введении дислокаций в кристаллы полупроводников, например путем пластической деформации, в запрещенной зоне возникает ряд донорных и акцепторных состояний, по крайней мере часть которых обусловлена дислокационными оборванными связями. Исследование пластически деформированного кремния методом ЭПР показывает, что возникающие при температурах деформации  $T \leq 700^{\circ}\text{C}$  парамагнитные центры (Д-центры) могут быть ассоциированы с дислокационными оборванными связями, образующими одномерные цепочки. Наблюдающиеся аномальные температурные зависимости магнитной восприимчивости и времен релаксации для этих центров [1] могут быть объяснены в предположении о наличии коллективных эффектов в такой системе.

В этой связи было бы полезно найти метод, позволяющий насытить часть оборванных связей, и таким образом отделить коллективные эффекты, связанные с взаимодействием соседних оборванных связей, от свойств индивидуальных оборванных связей. Такие исследования представляют интерес также

\* ЖЭТФ. – 1982. – Т. 82, вып. 6. – С. 2068–2075.

и с прикладной точки зрения, так как нейтрализация дислокационных глубоких уровней позволила бы увеличить времена жизни неосновных носителей в дефектных кристаллах кремния, что важно, например, для создания дешевых солнечных батарей.

Таким методом может быть насыщение образцов водородом. Действительно, многочисленные исследования аморфного кремния показывают, что насыщение пленок  $\alpha$ -Si водородом (например, воздействием в ВЧ разряде) приводит к существенному уменьшению концентрации оборванных валентных связей, по-видимому, за счет образования связей Si-H (см., например, [2] и ссылки там же). В [3] наблюдалось исчезновение электрической активности точечных дефектов, образующихся в кристаллическом кремнии под действием лазерного облучения, а в недавно опубликованной работе [4] обнаружено исчезновение электрической активности некоторых акцепторных глубоких уровней, возникающих при высокотемпературной ( $800^\circ\text{C}$ ) пластической деформации монокристаллов кремния.

В работе [5] показано, что насыщение водородом пластически деформированных образцов  $n$ -кремния приводит к резкому сдвигу уровня Ферми к зоне проводимости, что может быть связано с уменьшением концентрации акцепторных центров. Насыщение водородом осуществлялось путем имплантации в образцы протонов с энергией до 100 кэВ. В той же работе показано, что после насыщения водородом резко падает интенсивность люминесценции, обусловленной центрами, возникающими при пластической деформации. При этом возникает новая полоса люминесценции, ассоциируемая с водородосодержащими центрами. В настоящей работе методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) исследовано влияние гидрирования на электрическую активность всех возникающих при низкотемпературной ( $T = 700^\circ\text{C}$ ) пластической деформации донорных и акцепторных центров.

### Образцы и методика эксперимента

Использовались образцы монокристаллического кремния, выращенного бестигельной зонной плавкой в вакууме, легированные фосфором ( $1,5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ ) и бором ( $2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ ). Образцы деформировались сжатием вдоль  $\langle 110 \rangle$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона. Степень деформации составляла 2%, что соответствовало плотности дислокаций  $(1-3) \cdot 10^9\text{ см}^{-2}$ . Такие образцы дают сильный сигнал ЭПР от D-центров, ассоциируемых с незамкнутыми валентными связями в ядрах дислокаций. Концентрация D-центров составляла  $(2-4) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ . Отжиг образцов при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению D-центров [6]. Из центральной части образцов вырезались пластинки размером  $3 \times 4 \times 0,5\text{ мм}$ , которые полировались механически и затем химически в смеси HF:  $7\text{HNO}_3$ . Гидрирование образцов производилось в кварцевой трубке, через которую продувался поток водорода при давлении до 5 мм рт. ст. Водород атомизировался в высокочастотном разряде, возбуждаемом индуктором, надетым на трубку, и согласованным с генератором с рабочей частотой 110 МГц. Объем создаваемой плазмы был порядка  $10-15\text{ см}^3$ . Свежеотравленные образцы помещались в область разряда в кремниевой лодочке и выдерживались в течение 1 ч при температуре  $350^\circ\text{C}$ , затем в течение 30 мин температура снижалась



до 100° С и образцы извлекались из реактора. Температура регулировалась изменением высокочастотной мощности, поглощаемой зарядом, которая обычно составляла 40–70 Вт. После гидрирования со всех сторон образцов сполировывался слой толщиной от 1 до 30 мкм травлением в 1HF: 7 HNO<sub>3</sub>. Толщина слоя определялась по времени травления, для чего предварительно определялась скорость травления. Затем образцы промывались в HF, дистиллированной воде и спирте, помещались в вакуумную установку и на них напылялись контакты Шотки диаметром 1,5 мм. Для контактов Шотки применялось золото для образцов *n*-типа и серебро для *p*-типа. На противоположную сторону образца наносился омический контакт (GaAl или In). Полученные диоды Шотки использовались для DLTS-измерений.

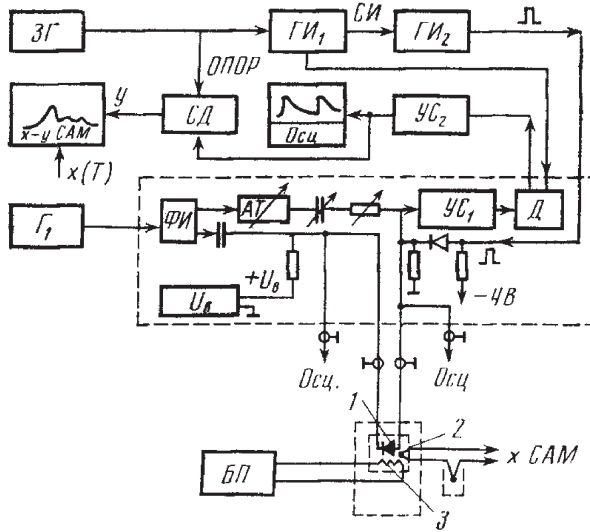


Рис. 1. Блок-схема DLTS-спектрометра. 1 – образец, 2 – термопара, 3 – нагреватель, помещенные в криостат (77–350 К); БП – источник 0–20 В; Г<sub>1</sub> – высокочастотный (1,5 мГц) генератор (Г-4-102). Штрихом обведен емкостной мост. ФИ – фазоинвертор, АТ – аттенюатор, U<sub>b</sub> – источник напряжения смещения образца (0–9 В). УС<sub>1</sub> – усилитель (1,5 мГц), Д – детектор (1,5 мГц) с ключом, запирающимся на время заполняющего импульса; СД – синхронный детектор; ГИ<sub>1</sub>, ГИ<sub>2</sub> – генераторы импульсов (Г5-50) для управления ключом и заполняющих импульсов; ЗГ – звуковой генератор.

DLTS-измерения проводились на установке, схема которой была близка к описанной в [7] (см. рис. 1). Емкость диода Шотки измерялась мостом с рабочей частотой 1,5 мГц. Для получения DLTS-спектра измерялась зависимость от времени емкости диода Шотки при запирающем напряжении U<sub>b</sub> на нем после приложения заполняющего импульса длительностью t<sub>p</sub> и амплитудой U<sub>p</sub>. Во время заполняющего импульса обратное смещение образца уменьшается с U<sub>b</sub> до U<sub>b</sub> – U<sub>p</sub> и глубокие центры, оказавшиеся ниже квазиуровня Ферми, захватывают электроны (в *n*-типе) или дырки (в *p*-типе). По окончании времени импульса электроны, захваченные на центры и оказавшиеся в обедненном слое

выше квазиуровня Ферми, термически активируются в зону проводимости и покидают обедненный слой, что приводит к уменьшению его толщины. В результате емкость диода увеличивается экспоненциально (в первом приближении) с постоянной времени  $\tau_e$ . Здесь  $\tau_e^{-1} \propto \sigma T^2 \exp(-\Delta E / kT)$ , где  $\sigma$  – сечение захвата центров,  $\Delta E$  – энергия активации для процесса термической ионизации центров. Если сигнал, пропорциональный емкости диода, подать на синхронный детектор, выходной сигнал

$$A(T) = \int_0^{1/2F} c dt - \int_{1/2F}^{1/F} c dt$$

будет иметь максимум в температурной зависимости, поскольку  $\tau_e$  экспоненциально зависит от обратной температуры. В случае присутствия нескольких типов центров будет наблюдаться несколько максимумов [7, 8]. Из положения максимума  $T_{\max}$  можно определить  $\tau_e = 0,425/F$  при  $T = T_{\max}$ , где  $F$  – частота повторения заполняющих импульсов и опорного сигнала синхронного детектора. Высота максимума  $\Delta c$  пропорциональна концентрации данных глубоких центров (точнее, концентрации захваченных ими в равновесии носителей). Соотношение между  $\Delta c$  и концентрацией можно найти, например, в [9].

При изменении  $F$  положение максимумов меняется по температуре и можно получить зависимости  $\tau_e(T)$  для всех центров, откуда легко вычислить величины  $\Delta E$ . Мы полагали, что энергия ионизации центра  $\Delta E$ , определенная таким образом, с точностью порядка 0,05 эВ совпадает с глубиной энергетического уровня относительно дна зоны проводимости (в образцах  $n$ -типа) или потолка валентной зоны (в образцах  $p$ -типа). Многочисленные экспериментальные работы по применению метода DLTS к исследованию точечных дефектов показывают, что такое предположение достаточно обосновано.

### Результаты экспериментов

На рис. 2 и 3 представлены типичные DLTS-спектры  $A$  деформированных образцов соответственно  $n$ - и  $p$ -типа. Все характерные пики, присутствующие в спектрах  $A$  на рис. 2 и 3, совпадают с обнаруженными в [10, 11] в образцах с дислокациями. Нумерация пиков соответствует энергетической схеме дислокационных состояний, предложенной в [10]. Как следует из [10, 11], пик в области 270 К (рис. 2) и 250 К (рис. 3) в спектрах  $A$  состоит из двух сильно перекрывающихся пиков, соответствующих состояниям 2 и 4. Положение максимума этого пика различно в разных образцах, так как оно зависит от соотношения интенсивностей пиков 2 и 4.

Заметим, что DLTS-спектры несут информацию о концентрации центров в поверхностном слое толщиной порядка толщины обедненного слоя контакта Шотки, которая в нашем случае порядка 0,3 мкм. Поверхностные состояния при этом можно легко отличить от объемных, снимая зависимость амплитуды спектров от амплитуды заполняющих импульсов  $U_p$ . Действительно, при  $U_p < U_b$  во время заряжающего импульса уменьшается глубина обедненного слоя и часть объемных состояний, оказавшаяся ниже равновесного уровня Ферми (в  $n$ -типе), захватывает электроны. Однако вблизи поверхности изгиб зон по-прежнему до-

статочно велик, так что все глубокие состояния лежат выше равновесного уровня Ферми и их перезарядка не происходит. Если центры распределены равномерно по объему, амплитуда соответствующего пика DLTS, пропорциональная числу перезаряжающихся центров, монотонно увеличивается при увеличении  $U_p$  (почти линейно с  $U_p$ ). Поверхностные же состояния начнут перезаряжаться и давать сигнал DLTS лишь при  $U_p \leq U_b$ . На рис. 4 для примера приведены такие зависимости для объемных состояний 2+4 при отсутствии и наличии поверхностных состояний. Пик поверхностных состояний накладывается на пик 2+4. При определенной аккуратности в подготовке поверхности образцов перед нанесением контактов Шоттки плотность поверхностных состояний не превышала  $(1-2) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  и они не влияли на наши измерения.

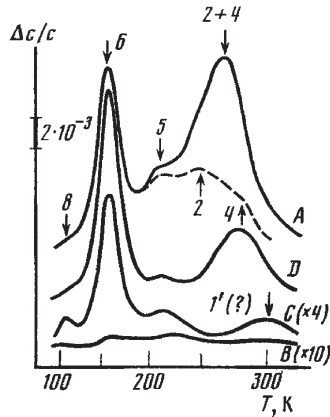


Рис. 2. DLTS-спектры образца *n*-типа ( $U_b=U_p=3 \text{ В}$ ,  $t_p=40 \text{ мкс}$ ,  $\tau_c=4 \text{ мс}$ ): А – образец № 1 ( $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов В,  $\epsilon=2\%$ ); В – № 1, Н, 1 мкм (гидрированный образец № 1, после гидрирования снят слой 1 мкм); С – № 1, Н, 7 мкм; Д – № 1, Н, 7 мкм, отожженный в течение 30 мин при  $500^\circ \text{ С}$ . Штрихом показан спектр, полученный в [10]

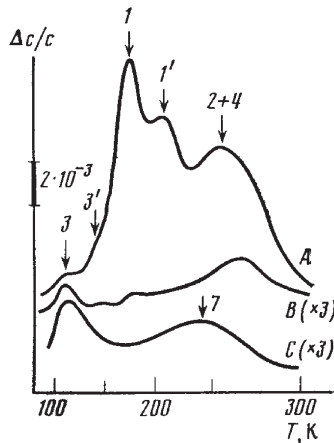


Рис. 3. Спектры образца *p*-типа: А – образец № 12 ( $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов В,  $\epsilon=2\%$ ); В – № 12, Н, 4 мкм; С – № 12, отожженный в течение 30 мин при  $780^\circ \text{ С}$

**Число захваченных электронов (*n*-тип) или дырок (*p*-тип),  $10^{14} \text{ см}^{-3}$**

Номер уровня	3, 3'	1, 1'	2+4	5	6	8	7
Энергия от $E_v$ , эВ	0,27-0,2	0,4	0,5-0,62	0,75	0,86	0,98	0,3±0,4
№ 1	-	-	15	6	14	?	-
№ 12	0,8	10	10	-	-	-	-
№ 1, Н, 1,5 мкм	-	~0,3(?)	≤0,2	~0,4	~0,3	0,1	-
№ 12, Н, 1,5 мкм	0,1	~0,2	~0,1	-	-	-	-
№ 1, Н, 7 мкм	-	0,6(?)	0,3	1	3	0,4	-
№ 12, Н, 4 мкм	0,3	0,4	0,6	-	-	-	-
№ 1, Н, 7 мкм отжиг 30 мин 500° С	-	-	6	2	16	0,5	-
№ 12, Н, 7 мкм отжиг 30 мин 500° С	1	5	7	-	-	-	-
№ 3	-	-	-	6	-	-	-
№ 3, Н, 7 мкм	-	-	-	0,2	-	-	-
№ 3, Н, 11 мкм	-	-	-	1	-	-	-
№ 3, Н, 21 мкм	-	-	-	4	-	-	-
№ 12, отжиг 30 мин 780° С	0,8	-	-	-	-	-	0,7
№ 12, отжиг 30 мин 780° С, Н, 4 мкм	<0,1	-	-	-	-	-	<0,1
№ 12, отжиг 30 мин 780° С, Н, 11 мкм	0,8	-	-	-	-	-	0,6

*Примечание.* Образец №1 – *n*-тип,  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ат. Р,  $\epsilon = 2\%$ ; № 12 – *p*-тип,  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ат. В,  $\epsilon = 2\%$ ; № 3 – *n*-тип,  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ат. Р,  $\epsilon = 2\%$ , отожжен при 780° С в течение 30 мин. Буква Н означает, что образец гидрирован, а цифра указывает толщину снятого гидрированного слоя.

Исследование кинетики зарядки состояний 1–7 во время заполняющего импульса, т. е. зависимостей амплитуды DLTS-пиков от  $t_p$  показывает (см. также [10]), что в негидрированных образцах число захватываемых на эти центры носителей лимитируется не числом центров, а кулоновским взаимодействием захваченных носителей, что следует из логарифмической зависимости числа захваченных носителей от  $t_p$ . Отсюда следует, что центры 1–7 распределены в объеме кристалла неоднородно. Подробнее это обсуждается в [10].

После гидрирования образцов амплитуды всех пиков в DLTS-спектрах резко падают (см. спектры В на рис. 2 и 3). На рис. 5 приведена схема энергетических уровней, возникающих в образцах после пластической деформации, а в таблице – концентрации электронов и дырок, захватываемых этими уровнями, рас-

считанные из амплитуд DLTS-пигов по формулам [9]. Как видно из таблицы, гидрирование образцов приводит к тому, что в приповерхностном слое вплоть до глубины 7–10 мкм очень сильно (в десятки раз) понижается число всех наблюдающихся с помощью метода DLTS дислокационных состояний. Исследование кинетики зарядки центров показывает, что амплитуда пиков лимитируется теперь не кулоновским взаимодействием захваченных носителей, а числом центров. С учетом этого факта из таблицы следует, что плотность всех дислокационных состояний в гидрированных образцах на глубине 1,5–2 мкм не превышает  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , тогда как исходная плотность Д-центров, по данным ЭПР, была не ниже  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Заметим, что обработка образцов в безводородном (воздушном) разряде в том же режиме не приводит к заметному изменению спектров.

В гидрированных образцах энергетическое положение DLTS-пигов соответствует в первом приближении энергетической схеме для негидрированных образцов (рис. 5). Можно, однако, отметить тенденцию к уменьшению эффективных сечений захвата центров  $\sigma$  с увеличением степени гидрирования (см. рис. 2 и 3). Как следует из тех же рисунков, в гидрированных образцах отчетливо наблюдаются новые пики 3' и 8, плохо различимые в негидрированных образцах. Их амплитуды, как и у остальных пиков, растут с увеличением глубины или уменьшением степени гидрирования. Анализ имеющихся данных не позволяет утверждать, что эти центры возникают в процессе гидрирования.

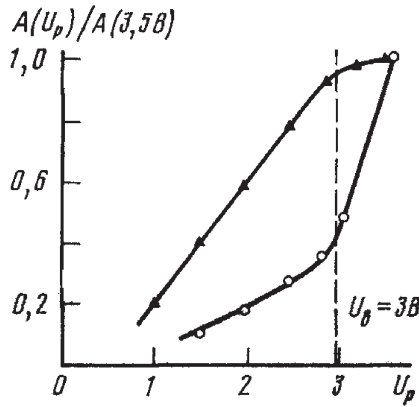


Рис. 4. Зависимость амплитуды пиков состояний (2+4) от  $U_p$  при наличии (○) и отсутствии (▲) поверхностных состояний.  $U_b=3 \text{ В}$ ,  $t_p=40 \text{ мкс}$ ,  $\tau_c=4 \text{ мкс}$ . ▲ – № 1; ○ – № 3, Н, 7 мкм

Поскольку соотношение между интенсивностями различных пиков спектров меняется в гидрированных образцах по глубине, можно думать, что состояния 3, 3', 8 гидрируются на меньшую глубину, а 2+4 и 1 – на самую большую глубину. Это, вероятно, и позволило отчетливо наблюдать состояния 8 и 3', концентрация которых невелика и которые маскируются другими пиками в негидрированных образцах. В настоящее время до конца не ясно, связано ли это со спецификой диффузии водорода вдоль дислокаций или с разницей в энергии связи атомов водорода с разными типами центров.

Таким образом, при гидрировании не возникает в существенных концентрациях никаких новых уровней, по крайней мере в диапазоне от  $E_c - 0,16\text{эВ}$  до  $E_v + 0,16\text{эВ}$ , «просматриваемом» DLTS-спектрометром.

Как следует из рис. 2 и из таблицы, отжиг гидрированных образцов в течение 30 мин при  $500^\circ\text{С}$  приводит к существенному восстановлению интенсивностей почти всех пиков. При этом вновь появляется логарифмическая зависимость амплитуд пиков от длительности заполняющих импульсов, что говорит о кулоновском лимитировании чисел заполнения центров 1-7. Отжиг в течение 1 ч при  $500^\circ\text{С}$  не изменяет существенным образом исходный спектр деформированного образца.

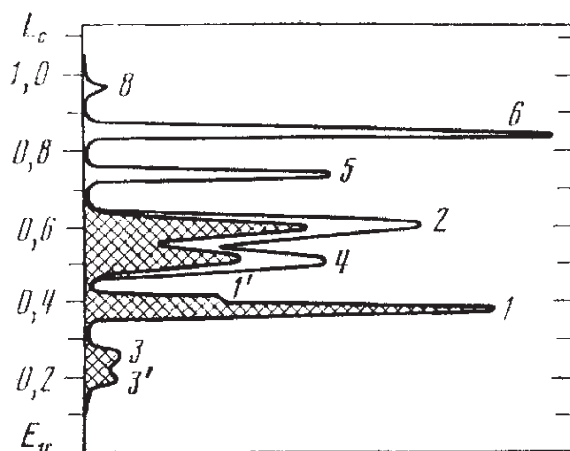


Рис. 5. Схематическое изображение энергетического спектра дислокационных состояний в образцах № 1 (*n*-тип) и № 12 (*p*-тип). Состояния в образце *p*-типа заштрихованы ( $E_v$  – уровень энергии, отвечающей потолку валентной зоны,  $E_c$  – дну зоны проводимости)

Заметим, что поскольку наблюдающиеся пики DLTS существенно уширены по сравнению с аппаратной функцией, данные по концентрации, приведенные в таблице, могут быть несколько занижены. Однако абсолютная ошибка не превышает 100–150%, за исключением, быть может, состояний 7, где «пик» очень широк.

### Обсуждение результатов

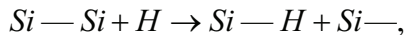
В проведенном нами ранее [10] DLTS-исследовании пластически деформированного кремния обсуждена специфика DLTS-измерений в случае дислокационных состояний и на основе сравнения полученных результатов с данными эффекта Холла, ЭПР и фото-ЭПР обсуждена возможная природа состояний 1–7 (см. табл. и рис. 5). Такой сравнительный анализ привел нас к предположению, что состояния 1 являются дислокационными оборванными связями (неспаренными валентными электронами), которые дают наблюдающийся сигнал ЭПР, а состояния 2 соответствуют дополнительным электронам, захваченным на эти оборванные связи. Состояния 3 – некие акцепторные состояния, возникающие вблизи ядер дислокаций

или в ядрах дислокаций в процессе пластической деформации. В результате отжига пластически деформированных образцов при  $T > 700^\circ \text{C}$  дислокационный сигнал ЭПР пропадает, что коррелирует с исчезновением состояний 1, 1', 2 [10, 6]. Можно полагать, что это происходит вследствие реконструкции ядер дислокаций, приводящей к попарному замыканию оборванных связей [6, 12]. Тогда не исключено, что состояния 5 соответствуют одному из типов реконструированных дислокаций, поскольку состояния 5 не исчезают при таком отжиге [10].

Как уже говорилось выше, по данным ЭПР, число оборванных связей в образцах, деформированных аналогично образцам № 1 и 12, порядка  $(2-4) \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ , т. е. на порядок больше числа захватываемых на них носителей (см. таблицу), что согласуется с тем фактом, что захват носителей лимитируется кулоновским взаимодействием носителей друг с другом и соответствует дислокационной модели. Действительно, оценки кулоновского взаимодействия захваченных ядрами дислокаций дополнительных электронов или дырок между собой показывают, что отношение их числа к числу атомов ядра дислокации, могущих иметь оборванные связи, не может превышать 10–20%. Поэтому факт уменьшения DLTS-пигов 1, 2, соответствующих дислокационным оборванным связям, хотя бы в два раза, сопровождающийся исчезновением логарифмической зависимости амплитуд пиков от  $t_p$  означает на самом деле, что число дислокационных оборванных связей, обладающих электрической активностью, уменьшилось как минимум на 90%, т. е. в 10 раз.

Как уже указывалось выше, состояния 5 могут быть связаны с реконструированными дислокациями, т. е. дислокациями, ядра которых перестроены таким образом, что оборванные связи попарно замкнуты. Тогда можно утверждать (см. рис. 2), что гидрирование является эффективным как в отношении состояний, связанных со свободными дислокационными оборванными связями, так и в отношении состояний, связанных с реконструированными дислокациями. Это также следует из экспериментов на отожженных образцах (см. таблицу), в которых сигнал ЭПР отсутствует (см. также [4]).

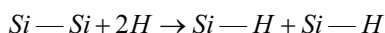
Таким образом, если реконструированным дислокационным связям отвечают определенные (глубокие) состояния в запрещенной зоне, возникает вопрос: каков механизм взаимодействия водорода с такими дислокациями, приводящий к потере ими их электрической активности? Можно предположить, что на первой стадии гидрирования происходит разрыв «слабой» дислокационной связи Si–Si по реакции



т. е. наряду со связями Si–H на дислокациях появляются оборванные связи. Тогда при некоторой (малой) концентрации водорода в DLTS-спектрах отожженных образцов, дислокационный сигнал ЭПР в которых отсутствует, должны были бы проявиться пики состояний 1 и 2, соответствующие дислокационным оборванным связям. Наши попытки обнаружить в экспериментах по дегидрированию некие пики, отсутствовавшие до гидрирования в DLTS-спектрах образцов, отожженных при  $800^\circ \text{C}$ , однако, не увенчались успехом. По-видимому, оборванные связи при гидрировании не возникают.



Предположение же о том, что сразу происходит реакция

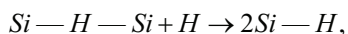


вряд ли обосновано. Действительно, поскольку это реакция второго порядка по H, гидрирование реконструированных связей (состояния 5) должно происходить с существенно меньшей скоростью по сравнению с оборванными связями (состояния 1 и 2), чего не наблюдается.

Возможным механизмом взаимодействия водорода с реконструированными дислокациями является образование на дислокациях связей Si-H-Si. Теоретический анализ такого комплекса имеется в [13], где предполагается его важная роль в формировании электронных свойств гидрированного аморфного кремния. В пользу существования связанного таким образом водорода в a-Si:H свидетельствуют также результаты работы группы авторов [14].

Однако в случае аморфного кремния, как следует из [13], возможно существование в запрещенной зоне связанных с Si-H-Si как мелких, так и глубоких уровней. Из наших экспериментов по DLTS следует, что если указанный механизм имеет место, то состояния, связанные с дислокационными цепочками Si-H-Si, во всяком случае не глубже  $\sim 0,16$  эВ.

Не исключено, что в дальнейшем происходит реакция



так что гидрирование сводится к образованию на реконструированных дислокациях связей Si-H так же, как и в случае нереконструированных дислокаций. В этом случае промежуточные комплексы Si-H-Si также не приводят, по видимому, к появлению глубоких уровней, поскольку они не проявляются в экспериментах по дегидрированию.

### Литература

1. Grazhylis V. A., Kveder V. V., Osipyan Yu. A. Phys. Stat. Sol. (b), 1981, 103, 519.
2. Freeman E. C., Paul W. Phys. Rev., 1978, B18, 4288.
3. Benton J. L., Doherty C. Ferris S. D., Flamm D. L., Kimerling L. C., Leamy H. J. Appl. Phys. Lett., 1980, 36, 678.
4. Pohoryles B. Phys. Stat. Sol. (a), 1981, 67, K75.
5. Осипьян Ю. А., Ртищев А. М., Штейман Э. А., Якимов Е. В., Ярыкин Н. А. ЖЭТФ, 1982, 82, 509.
6. Золотухин М. Н., Кведер В. В., Осипьян Ю. А. ЖЭТФ, 1981, 81, 299.
7. Lang D. V. J. Appl. Phys., 1974, 45, 3014.
8. Nagasawa K., Schulz M. Appl. Phys., 1975, 8, 35.
9. Pons D. Appl. Phys. Lett., 1980, 37, 413.
10. Kveder V., Osipyan Yu. A., Schröter W., Zoth G. Phys. Stat. Sol. (to be publ.)
11. Kimerling L. C., Patel J. R. Appl. Phys. Lett., 1979, 34, 73.
12. Marklund S. Phys. Stat. Sol. (b), 1980, 110, 77.
13. Fisch П., Licciardello D. C. Phys. Rev. Lett., 1978, 41, 889.
14. Zellama K., Germain P., Squerlard S., Boudon B., Fontenille J., Danielou R. Phys. Rev., 1981, B23, 6603.

М. А. Голосовский, Ю. А. Осипьян, Я. М. Сойфер

### ФОТОПЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В $\text{AgCl}^*$

Известно, что под действием света в некоторых полупроводниковых, а также в щелочно-галогидных (ЩГК) кристаллах с центрами окраски [1] наблюдается изменение сопротивления кристалла пластической деформации – фотопластический эффект (ФПЭ). Как показали многочисленные исследования ФПЭ в полупроводниках, механизм этого явления связан с перераспределением под действием света электронов между валентной зоной, зоной проводимости, локальными центрами и дислокационными состояниями, что приводит к дополнительному торможению дислокаций. Однако в ЩГК с центрами окраски, как недавно было показано [2], кроме подобного механизма может реализовываться еще один процесс, ведущий к фотоупрочнению. Он заключается в том, что в результате фотохимической реакции вблизи дислокации могут выделяться мелкие коллоидные частички металла, которые служат дополнительными центрами торможения дислокаций. Это позволяет предположить, что такого рода процесс, приводящий к фотоупрочнению, может иметь место в целом ряде веществ, где возможно протекание фотохимических реакций с выделением частиц, второй фазы. Наиболее характерными соединениями такого типа являются галогениды серебра, в которых под действием света происходит выпадение мельчайших коллоидных частиц серебра – хорошо известное явление, лежащее в основе применения этих соединений в фотографии. Процесс образования второй фазы под действием света в галогенидах серебра, иными словами фоточувствительность этих соединений, во многом определяется примесным составом и состоянием точечных дефектов. Поэтому, варьируя примесный состав, термообработку, можно в широких пределах менять фоточувствительность галогенидов серебра [3]. Мы полагаем, что эти факторы должны определять также и возможность возникновения ФПЭ в галогенидах серебра в ходе фотохимической реакции. В этой связи в настоящей работе сделана попытка обнаружить ФПЭ в образцах  $\text{AgCl}$  с различной фоточувствительностью.

Изучение ФПЭ производилось двумя способами: 1) исследовалось влияние света на амплитудно-зависимое внутреннее трение  $\delta$  и дефект модуля  $\Delta\mu/\mu$

\* ФТТ. – 1982. – Т. 24, вып. 2. – С. 602–604.

предварительно деформированных образцов; 2) исследовалось влияние света на кривую растяжения в режиме активного нагружения.

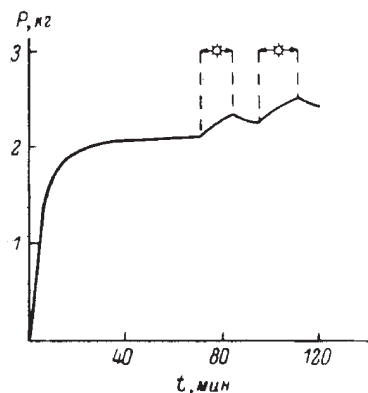


Рис. 1. Изменение деформирующего напряжения при освещении кристалла AgCl во время пластической деформации растяжением.  $\epsilon = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $\lambda = 436$  нм.

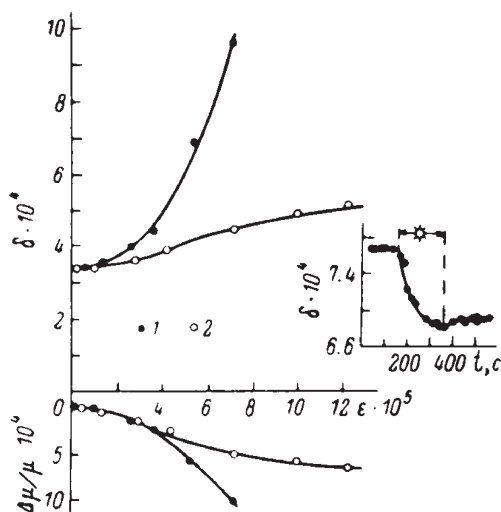


Рис. 2. Изменение параметров дислокационного амплитудно-зависимого затухания  $\delta$  и  $\Delta\mu/\mu$  в результате освещения кристалла.  $\lambda = 436$  нм,  $t = 15$  мин. 1 – до освещения, 2 – после освещения. На вставке – кинетика изменения  $\delta$  под действием освещения  $\lambda = 436$  нм.

Для измерений использовались образцы поликристаллического AgCl. Образцы вырезались из слитка, выращенного из расплава, затем полировались и отжигались при  $400^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Чтобы получить образцы разной фоточувствительности, отжиг производился либо в атмосфере хлора (низкая фоточувствительность), либо на воздухе (высокая фоточувствительность). Освещение образцов производилось ртутной лампой ДРШ-250 через свето-

фильтр ( $\lambda=436$  нм,  $\Delta\lambda=10$  нм). Выбранная длина волны соответствовала краю собственного поглощения AgCl. Испытания на растяжение проводились при 300 К, измерения внутреннего трения проводились методом трехсоставного вибратора на частоте 100 кГц [2] в интервале температур 140–300 К.

Рис. 1, 2 иллюстрируют обнаруженный разными методиками ФПЭ в AgCl. Характерная особенность – ФПЭ наблюдается только в образцах, отожженных на воздухе. В образцах, отожженных в хлоре, освещение практически не влияет ни на деформирующее напряжение при растяжении, ни на параметры дислокационного затухания звука. Как видно из рис. 1, включение света при активном нагружении приводит к заметному ( $\Delta\sigma/\sigma \sim 10\%$ ) упрочнению образца. Еще более чувствительным к освещению оказалось амплитудно-зависимое дислокационное затухание в AgCl (рис. 2). Как можно видеть, амплитудно-зависимые  $\delta$  и  $\Delta\mu/\mu$  до и после освещения существенно различаются. Изменение  $\delta$  и  $\Delta\mu/\mu$  в процессе освещения показано на вставке к рис. 2. После выключения света происходит небольшой частичный возврат. Уменьшение  $\delta$  и  $\Delta\mu/\mu$  под действием света наблюдается во всем исследованном диапазоне температур 140–300 К, причем величина эффекта с повышением температуры несколько возрастает.

Можно полагать, что наблюдаемые под действием света изменения деформирующего напряжения и параметров дислокационного затухания звука  $\delta$  и  $\Delta\mu/\mu$  обусловлены возникновением новых центров торможения (закрепления) дислокаций, причем, как следует из акустических измерений, центры эти не исчезают и после выключения света. Процесс образования таких фотоспоров может быть в общих чертах описан на основе существующих моделей возникновения скрытого изображения при освещении галогенидов серебра, если предположить, что центрами закрепления являются центры скрытого изображения (ЦСИ) – мелкие коллоидные частицы серебра, выделяющиеся на дислокациях. В пользу такого предположения свидетельствует отсутствие ФПЭ в кристаллах AgCl с низкой фоточувствительностью (отожженных в атмосфере хлора). Тогда, если ЦСИ являются центрами закрепления дислокаций, то исследование ФПЭ открывает новые возможности для изучения механизма и кинетики образования ЦСИ в галогенидах серебра. Это тем более важно, что кинетика образования ЦСИ до сих пор ни теоретически, ни экспериментально не исследована. Для построения моделей соответствующих механизмов необходимы сведения о роли дислокаций в этом процессе, т.е. о влиянии дислокационного заряда и полей упругих напряжений вокруг дислокаций на условия формирования ЦСИ. Традиционными методами, используемыми в фотографии, эти сведения получить пока не удавалось. В то же время, если использовать методики изучения ФПЭ, применяемые, в частности, для ШГК с F-центрами [2], можно ожидать существенного продвижения в понимании процессов формирования центров скрытого изображения.

## Литература

1. Yu.A. Osipjan, V.F. Petrenko, J. Phys., C-6, 40, 161, 1979.
2. М.А. Голосовский, Я.М. Сойфер. ЖЭТФ, 80, 2068, 1981.
3. А.Е. Глауберман. В сб.: Вопросы физики твердого тела, с.18, Киев, Вища школа, 1976.

В. Д. Негрий, Ю. А. Осипьян

## ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ДЕФОРМИРОВАННОГО ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ\*

Исследована пространственно разрешенная фотолюминесценция кристаллов CdS, деформированных при низких температурах. Обнаружено, что под действием одноосной нагрузки  $F \geq 10$  кГ/мм<sup>2</sup> при 6 К в кристалле происходят рождение и движение отдельных дислокаций, т. е. микропластическая деформация. Дислокации при своем движении в плоскостях скольжения рождают специфические дефекты кристаллической решетки, которые, являясь эффективными центрами излучательной рекомбинации с характерным спектром излучения, обнаруживают себя в виде светящихся следов прошедших через кристалл дислокаций. С помощью пьезоспектроскопических исследований обнаруженного спектра излучения определена группа симметрии ( $C_2$ ) этих центров.

Ранее нами исследовалось влияние дислокаций на процессы излучательной рекомбинации монокристаллов CdS, пластически деформированных при  $T_d \geq 300$  К [1, 2]. Оказалось, что в спектре низкотемпературной люминесценции участков кристалла, содержащих скопления введенных при деформации дислокаций (полосы скольжения, дислокационные розетки), в области  $\lambda=505-510$  нм возникает группа интенсивных линий, образующих спектр дислокационного излучения. В этой же области спектра были обнаружены линии поглощения и излучения кристаллов CdS, подвергнутых одноосному упругому сжатию при  $T_d = 77, 4.2$  К [3-4]. При этом выяснилось, что резкая перестройка оптических спектров кристаллов в указанном диапазоне происходит при незначительной степени их деформации  $\epsilon \leq 0,1$  %, когда заметное размножение дислокаций еще не происходит. В связи с этим вновь встает вопрос о микроскопической природе так называемого дислокационного излучения и о возможной роли сопутствующих пластической деформации точечных дефектов в изменении оптических свойств деформированных кристаллов сульфида кадмия.

В данной работе методом пространственно разрешенной фотолюминесценции исследовано излучение кристаллов CdS, одноосно пластически деформированных в области низких температур. Используемые в эксперименте

---

\* ФТТ. – 1982. – Т. 24, вып. 2. – С. 344–348.

кристаллы были выращены из газовой фазы и характеризовались малой интенсивностью излучательной рекомбинации в зеленой области спектра  $\lambda=505\text{--}530$  нм и высокой интенсивностью излучения в голубой области спектра. Фотoluminesценция возбуждалась лазером непрерывного действия мощностью 20 мВт. Запись спектров излучения осуществлялась с помощью монохроматора ДФС-12 со спектральным разрешением о лучше, чем  $0.3 \text{ \AA}$ . Образцы размером  $1.5 \times 2 \times 5 \text{ мм}^3$  ориентировались таким образом, чтобы ось  $C$  кристалла была перпендикулярна широкой грани, а две другие грани были параллельны соответственно плоскостям типа  $(1\bar{1}00)$  и  $(11\bar{2}0)$ .

Образцы помещали в гелиевый криостат, обладающий устройством для одноосной деформации. Оптическая система установки позволяла в процессе эксперимента производить визуальное наблюдение и фоторегистрацию излучающей поверхности кристалла с увеличением 200. Низкотемпературную деформацию кристаллов осуществляли при фиксированных температурах и приложении нагрузки  $P$  по направлению типа  $[1\bar{1}00]$ . В выбранной геометрии эксперимента  $P \perp C$ , а вектор волнового поля излучения  $k \parallel C$ . Наблюдение излучающей поверхности  $(0001)$  деформированного кристалла в диапазоне  $500\text{--}530$  нм, вырезаемого фильтрами, при возбуждении нефокусированным пучком лазера показало что при  $T_d=77 \text{ К}$  под действием нагрузки  $P=3 \div 4 \text{ кг/мм}^2$  в кристалле возникает система светящихся полос, скачкообразно движущихся вдоль направления типа  $[1120]$ . При постоянной нагрузке, начиная с момента ее приложения, число полос растет с течением времени с замедляющейся скоростью. Последующее увеличение нагрузки инициирует движение прежних и образование новых светящихся полос в кристалле. При снятии нагрузки движение и рождение полос прекращаются. Местом возникновения полос всегда являются либо боковые грани, либо границы блоков внутри кристалла.

Понижение температуры деформации до  $6 \text{ К}$  приводит к тому, что движение светящихся полос в кристалле наблюдается при значительно больших нагрузках  $P \geq 10 \text{ кг/мм}^2$ .

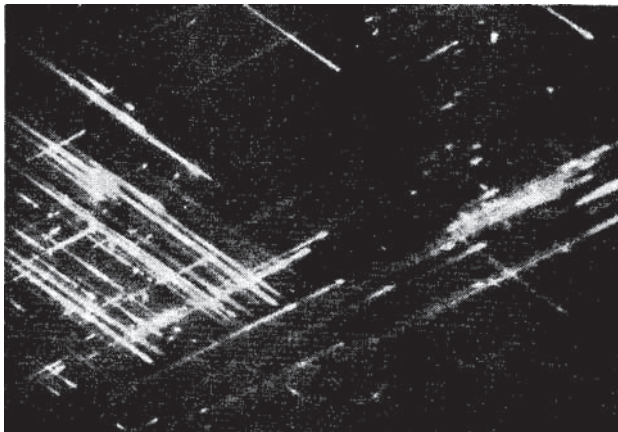


Рис. 1. Микрофотография излучающей поверхности CdS в области  $\lambda=505\text{--}510$  нм при  $6 \text{ К}$ .

На рис. 1 приведена фотография участка  $200 \times 200 \text{ мкм}^2$  излучающей в области 505–510 нм поверхности кристалла, подвергнутого низкотемпературной деформации. Спектр наблюдаемого излучения при 6 К, представленный на рис. 2, а, в главных чертах аналогичен ранее описанному спектру дислокационного излучения [1, 2], но в отличие от последнего характеризуется более узкими линиями и богатой структурой.

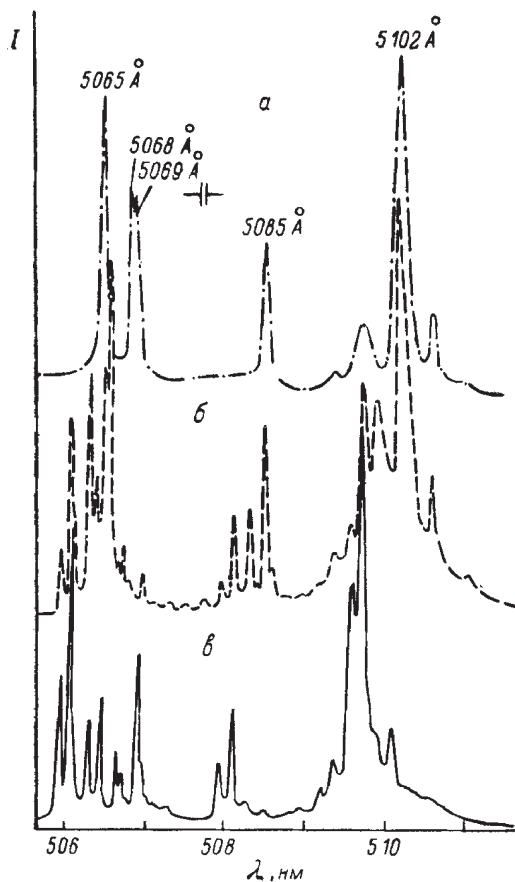


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов CdS, пластически деформированных при напряжении  $10 \text{ кг/мм}^2$  и температуре 6 К. Спектры сняты при 6 К при последующем упругом нагружении и без него. а -  $P=0$ ; б, в -  $P_{\text{упр}} = 3 \text{ кг/мм}^2$  (б -  $E \parallel P$ , в -  $E \perp P$ ).

Мы полагали, что образование в кристалле под действием одноосной нагрузки при низких температурах характерной системы движущихся полос, аналогичной системе полос скольжения дислокаций, возникающей в кристаллах на стадиях пластической деформации при  $T_d \geq 300 \text{ К}$  [5], вероятно, связано с процессами рождения, движения и размножения дислокаций.

Для подтверждения гипотезы о дислокационной природе наблюдаемого излучения оставалось установить однозначное соответствие между



распределением дислокаций и светящихся полос в кристалле. С этой целью кристалл после низкотемпературной деформации отогревался до комнатной температуры и для выявления в нем дислокаций подвергался химическому травлению [5]. Типичное распределение дислокационных ямок травления на плоскости (0001) того же участка кристалла показано на рис. 3.

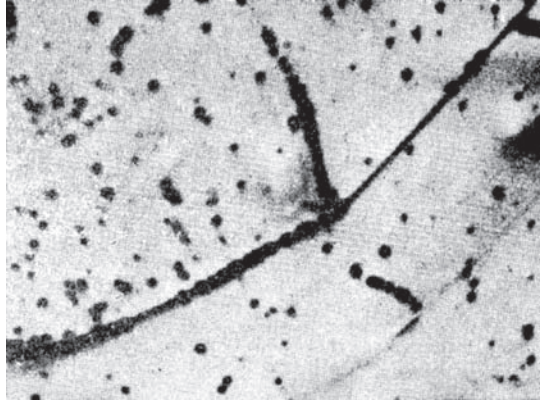


Рис. 3. Распределение дислокационных ямок травления на том же участке поверхности, что и на рис. 1

При одновременном рассмотрении обеих фотографий (рис. 1 и 3) неожиданно оказалось, что светящиеся полосы не соответствуют полосам скольжения и вообще не соответствуют скоплениям дислокаций. Более того, субграницы с большой плотностью дислокаций проявляются в наблюдаемой области спектра как темные линии. Простой геометрический анализ показывает, что светящиеся линии есть следы двигавшихся единичных дислокаций, они оканчиваются там, где при травлении появляется ямка травления. С таким представлением согласуются также визуальные наблюдения за движением и распространением светящихся полос.

Таким образом, мы приходим к следующему механизму дислокационного излучения. При низких температурах под действием одноосного нагружения в кристаллах сульфида кадмия происходят рождение и движение дислокаций, т. е. микроскопическая деформация. Отдельные дислокации при движении в призматических плоскостях скольжения типа  $(1\bar{1}00)$  рождают на своем пути в кристалле специфические дефекты кристаллической решетки, которые, являясь эффективными центрами рекомбинации с характерным спектром излучения, обнаруживаются на люминесцирующей поверхности кристалла в виде следа движущихся дислокаций.

С целью выяснения пространственной структуры этих дефектов и прежде всего их симметрии мы попытались проследить влияние последующей упругой деформации кристалла на спектр найденного нами излучения. Согласно теоретико-групповому анализу симметрии кристаллов со структурой вюрцита, при одноосной упругой деформации кристалла по определенным кристаллографическим направлениям вследствие понижения его симметрии проис-

ходит снятие как чисто электронного, так и ориентационного вырождения, что должно отразиться в соответствующем расщеплении линий оптического спектра кристалла [6]. Для полного снятия вырождения центров и определения их симметрии была осуществлена деформация кристалла вдоль наиболее общего направления типа  $[1, \epsilon_1, \overline{1+\epsilon_1}, \epsilon_2]$ .

При отсутствии приложенных упругих напряжений  $P=0$  и 6 К исследуемый спектр излучения (рис. 2, а) состоит из линий 5065, 5085 Å дублета (5068, 5069 Å) и группы из пяти линий в области 5102 Å. Приложение к кристаллу упругих напряжений  $P=24$  кг/мм<sup>2</sup> вызывает резкое изменение вида спектра в области 506–509 нм, которое характеризуется расщеплением каждой из полос и дублета на шесть компонент. Вероятно, именно это расщепление видели авторы [4]. Дальнейшее увеличение упругих напряжений приводит лишь к увеличению расщепления между компонентами и смещению их в коротковолновую область. Спектр излучения при  $P=10$  кг/мм<sup>2</sup> для двух поляризаций вектора электрического поля относительно оси нагрузки показан на рис. 2, б, в. В то же время заметные изменения в спектре излучения экситон-примесных комплексов в области 485–490 нм не наблюдаются.

Принимая во внимание результаты работы [7], в которой при исследовании линий 5084 Å в магнитном поле напряженностью до 45 кГс зеemanовское расщепление не обнаружено, можно считать, что наблюдаемое расщепление этой линии в упруго деформированном кристалле определяется снятием ориентационного вырождения центров. Из этого следует, что принимающие участие в излучении центры, ответственные за линии 5065, 5085 Å спектра, имеют симметрию  $C_s$ , и представляют собой, по-видимому, анизотропные ассоциации, в состав которых могут входить как собственные дефекты кристаллической решетки, так и примесные атомы. Более детальное выяснение структуры дефектов требует дополнительных исследований.

Именно низкотемпературная пластическая деформация позволила пространственно разделить прошедшую дислокацию и оставленные ею в большом количестве на своем пути точечные дефекты или их группы. То, что мы наблюдали ранее [1, 2] при сравнительно высокотемпературной деформации, когда геометрическая картина травления дислокационных розеток или полос совпадала с картиной свечения этой же части поверхности кристалла, может свидетельствовать о том, что при комнатной температуре значительная часть рождаемых движущейся дислокацией точечных дефектов успевает диффундировать к ядру дислокации. О подобных же явлениях может свидетельствовать наблюдавшийся ранее [1] процесс деградации дислокационного излучения.

## Литература

1. В.Д. Негрий, Ю.А. Осипьян. ФТТ, 20, 744, 1978.
2. V.D. Negri, Yu.A. Osipyan. Phys. St. Sol(a), 55, 583, 1979.
3. В.Ф. Гринь, Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев, Г. А. Шепельский. ФТТ, 20, 2188, 1978.
4. Е.А. Сальков, Н.И. Тарбаев, Г.А. Шепельский. ФТТ, 14, 1540, 1980.
5. Ю.А. Осипьян, И.С. Смирнова, Г.К. Струкова. Физ. и хим. обр. материалов, 6, 145, 1974.
6. O. Goede. Phys. St. Sol. (b), 50, 727, 1972.
7. D.C. Reynolds, C.W. Litton. Phys. Rev., 188, 1023, 1963.

Р.А. Варданян, В.Я. Кравченко, Ю.А. Осипьян

### К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ФОТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА\*

Предложен механизм фотопластического эффекта связанный с рекомбинацией возбужденных светом электронно-дырочных пар на глубоких центрах, являющихся одновременно центрами закрепления дислокаций.

В 1968 г. на кристаллах CdS, деформируемых с постоянной скоростью, в области пластического течения был обнаружен фотопластический эффект (ФПЭ), заключающийся в значительном изменении деформирующего напряжения при освещении образцов [1]. В дальнейшем этот эффект был обнаружен на большом числе полупроводников и диэлектриков [2, 3], в частности, на всех кристаллах группы  $A^2B^6$ . Последующие эксперименты на различных кристаллах выявили основные характеристики ФПЭ. 1) Максимум ФПЭ соответствует краю собственного поглощения, т. е. исходным возмущением электронной системы является генерация электронно-дырочных пар. При этом с ростом интенсивности света ФПЭ сначала увеличивается, затем наступает насыщение. 2) Могут реализоваться как положительный (упрочняющий) ПФПЭ [1], так и отрицательный (разупрочняющий) ОФПЭ фотопластические эффекты. ОФПЭ был обнаружен при пластической деформации, обусловленной движением дислокаций в призматических плоскостях [4]. 3) С повышением температуры  $T$  величина ФПЭ уменьшается. При этом для дислокаций в призматических плоскостях может наблюдаться следующая особенность эффекта: с увеличением температуры ОФПЭ переходит в ПФПЭ [5], т. е. разупрочнение сменяется упрочнением. ФПЭ на системе базисных дислокаций только положительный, здесь наблюдается лишь температурное гашение эффекта.

В настоящей работе рассматривается механизм ФПЭ, связанный с рекомбинацией возбужденных светом избыточных электронно-дырочных пар на центрах, являющихся одновременно центрами закрепления дислокаций. Дефектные узлы, создающие локальные препятствия движению дислокаций жестко связаны с кристаллической матрицей, поэтому естественно ожидать, что определенная

\* Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т. 40, вып. 6. – С. 248–250.

часть этих стопоров способна порождать глубокие электронные состояния в запрещенной зоне полупроводника и служить центрами рекомбинации. Безызлучательные переходы сопровождаются множественной генерацией фононов на этих центрах. Вследствие локального тепловыделения, определяемого электронно-колебательным спектром центра и проявляющегося через стоковые потери  $\Delta$ , стопор вовлекается в нестационарное движение, которое может быть представлено как суперпозиция всевозможных фононных мод, с некоторым исходным распределением амплитуд и суммарной энергией равной  $\Delta$ . Временное развитие такого возбуждения решетки, изначально сосредоточенного на центре рекомбинации (и его ближайшем окружении), описывается расплыванием волнового пакета и характеризуется автокорреляционной функцией дефектного узла  $p(t) = \langle u(t)u(0) \rangle$ . Затухание  $p$  со временем означает уход избыточной энергии из центра. Для дальнейшего важна возможность реализации на дефекте локальной фононной моды. Будем считать, для примера, что эта мода порождается дефектом массы с  $Q = M/m \gg 1$  ( $M$  и  $m$  – массы стопора и атома матрицы), т. е. попадает в непрерывный спектр кристаллических фононов (квазилокальная мода) и имеет частоту [6, 7]

$$\omega_k = \frac{\omega_D}{\sqrt{3(Q-1)}} \ll \omega_D \quad (1)$$

( $\omega_D$  – дебаевская частота) и автокоррелятор

$$p_k(t) = \langle u_k(t)u_k(0) \rangle \sim \cos(\omega_k t) \exp(-\gamma t), \quad (2)$$

где  $\gamma^{-1} \sim \omega_D / \omega_k^2$  – время жизни квазилокальной моды. Как показано в [7] значительная часть стоковых потерь уходит на возбуждение локальных мод (до половины в случае дефекта массы и вплоть до всей величины при дефекте силовых констант). Квазилокальное колебание живет достаточно долго ( $\gamma \ll \omega_D$ ), так что в течение продолжительного времени стопор колеблется со сравнительно низкой частотой  $\omega_k$  и значительной амплитудой  $u_k(0) \sim (\Delta / M\omega_k^2)^{1/2} \sim (3\Delta / m\omega_D^2)^{1/2}$  (часть тепловыделения, связанная с кристаллическими модами, уходит в объем за времена  $\sim \omega_D^{-1}$ ). Детерминированное гармоническое движение центра закрепления может существенно изменить вероятность флукуационного преодоления дислокацией локального барьера. Этот вопрос исследован в работе [8] для потенциала взаимодействия дислокации со стопором, выбранного в виде

$$V(x) = -V_0 + \zeta x^2; \quad x = u - u_k(0) \cos(\omega_k t), \quad (3)$$

где  $u$  – смещение конца дислокационного сегмента, связанного со стопором,  $u_k(0)$  и  $\omega_k$  – амплитуда и частота колебаний последнего. За критерий открепления принимается достижение  $x \geq x_{кр} = (V_0 / \zeta)^{1/2}$ . Воспользуемся результатом [8], относящимся к случаю, когда выполняется условие

$$p \frac{\omega_k}{\omega_D} \ll 1; \quad p \sim \frac{u_k(0)}{\sigma}, \quad \sigma^2 \sim T / \zeta \quad (4)$$

$\sigma$  – дисперсия стохастических дислокационных смещений. При этом частота флукуационного открепления от колеблющегося стопора

$$\nu_{\omega_k} = \frac{V_0}{\pi} \int_0^\pi d\Theta \exp \left( c p \cos \Theta - \frac{p^2}{2} \cos^2 \Theta \right); \quad c^2 \equiv \frac{V_0}{T} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^2. \quad (5)$$

Частота открепления от неподвижного стопора  $\nu_0 \sim \omega_D \exp(-c^2/2)$ ,  $\tau$  – деформирующее напряжение,  $\tau_c = 2\zeta x_{кр} / al$  ( $a$  – постоянная решетки,  $l$  – длина сегмента). Качественной характеристикой ФПЭ в предлагаемом нами механизме служит отношение  $\nu_{\omega_k} / \nu_0$ . Величина этого отношения зависит от параметра  $c$ , определяемого характеристиками стопора, температурой, нагрузкой, а также от значения  $p$ , пропорционального амплитуде колебаний стопора вследствие акта рекомбинации на нем. Для наглядности приведем предельное выражение  $\nu_{\omega_k} / \nu_0$ , следующее из (5) при  $p \ll 1$ :

$$\frac{\nu_{\omega_k}}{\nu_0} = 1 - \frac{p^2}{2}(1 - c^2). \quad (6)$$

При  $c < 1$  колебания стопора уменьшают частоту отрыва, т.е. имеется тенденция к упрочнению, а при  $c > 1$  частота отрыва возрастает и может реализоваться ОФПЭ. При возрастании  $p$ , когда разложение (6) перестает быть применимым, отношение  $\nu_{\omega_k} / \nu_0$ , в зависимости от  $c$  может стать значительно большим (см. [8]). Такой характер поведения  $\nu_{\omega_k} / \nu_0$  позволяет качественно понять некоторые черты ФПЭ. В частности, взаимодействие базисных и призматических дислокаций со стопорами может заметно различаться. Так предел текучести при базисном скольжении  $\tau_c^b$  меньше, чем при призматическом  $\tau_c^n$ . Могут быть различны и значения глубины ямы  $V_0$ . Если предположить, что для призматических дислокаций в некоторой области значений  $\tau$  и  $T$  параметр  $c = c^n > 1$ , то на них реализуется ОФПЭ. Повышение температуры уменьшает величину  $c^n$  и при достижении значений  $c^n < 1$  ОФПЭ должен смениться ПФПЭ, что соответствует экспериментальной картине [5]. Если в той же области  $\tau$  и  $T$  для базисных дислокаций  $c^b < 1$ , то реализуемый при этом ПФПЭ с ростом температуры, из-за  $p \sim T^{-1/2}$ , будет лишь гаситься, не меняя знака.

До сих пор речь шла о связи типа ФПЭ с параметрами, определяющими дислокационное течение. Однако, в рамках рассматриваемой модели, можно выявить также и корреляцию со спектральными свойствами центров рекомбинации. Отметим, например, возможность прогнозирования величины ФПЭ по выявленным из оптических исследований данным о величине стоковых потерь. Из простых оценок следует, что при больших стоковых потерях  $\sim 1$  эВ, реализующихся, например, в соединениях  $A^2B^6$ , можно ожидать заметных ( $\sim 100\%$ ) изменений напряжений течения кристалла при ФПЭ.

В заключение заметим, что роль локальных мод другого типа, например, обусловленных дефектом упругих констант, в принципе, та же, что и рассмотренных выше.

### Литература

1. Осипьян Ю.А., Савченко И.Б. Письма в ЖЭТФ, 1968, 7, 130.
2. Ossipyan Yu.A., Petrenko V.F. Journ. de Phys. C6, 1979, 40, №6, 161.
3. Maeda K., Sato M., Kubo A., Takeuchi S.J. Appl. Phys., 1983, 54, 161; Ktisters K.H., Alexander H. Physica 1983, B116, 594.
4. Осипьян Ю.А., Шихсаидов М.Ш. ФТТ, 1973, 15, 3711.
5. Шихсаидов М.Ш. ФТТ, 1981, 23, 1662.
6. Каган Ю.М., Иосилевский Я.Л. ЖЭТФ, 1962, 42, 259; 1963, 44, 284.
7. Завт Г.С. ФТТ, 1963, 5, 1946; Труды ИФА АН ЭССР, 1964, вып. 27, 69.
8. Варданян Р.А., Кравченко В.Я. ДАН СССР 1982, 266, 82.

В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, А.И. Шалынин

## СПИН-ЗАВИСИМОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ С ДИСЛОКАЦИЯМИ\*

При  $T=1,4-60$  К исследована высокочастотная фотопроводимость кристаллов пластически деформированного кремния р-типа. Полученные результаты объясняются проводимостью носителей, захваченных в мелкие дислокационные состояния, которые, вероятно, обусловлены деформационным потенциалом. Обнаружено резонансное изменение высокочастотной фотопроводимости в условиях магнитного резонанса дислокационных оборванных связей. Результаты хорошо согласуются с предложенной ранее моделью спин-зависимой рекомбинации через дислокационные оборванные связи, предполагающей предварительный захват носителей в мелкое состояние.

### Введение

В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию спин-зависимой рекомбинации (СЗР) носителей тока (см., например, [1–4]). Речь идет об изменении времени жизни фотовозбужденных электронов и дырок, наблюдающемся в условиях магнитного резонанса парамагнитных центров, являющихся одновременно центрами рекомбинации. Впервые такой эффект наблюдался в [1] для поверхностных центров в кремнии. Затем в пластически деформированном кремнии был обнаружен эффект СЗР, обусловленный рекомбинацией носителей тока через дислокационные оборванные связи (ДОС) [2]. Независимо СЗР в пластически деформированном кремнии была обнаружена и в работе [3].

В результате подробных исследований СЗР на дислокациях в кремнии, проведенных в [4], была предложена конкретная модель, способная описать наблюдаемые в эксперименте зависимости. Эта модель является развитием модели [5], для случая цепочек ДОС с учетом известного энергетического спектра дислокаций. Суть модели [4] состоит в следующем: рекомбинация неравновесных носителей через ДОС идет с предварительным захватом носителей

---

\* ЖЭТФ. – 1985. – Т. 88, вып. 1. – С. 309–317.



в промежуточные мелкие состояния. Свободные носители сначала захватываются в мелкие состояния и затем могут либо захватиться на цепочку ДОС, либо термически активироваться назад, в зону. Как следует из [6], ДОС в кремнии способны захватывать дырки в зону  $E_1 \approx E_v + 0,38$  эВ и электроны в зону  $E_2 \approx E_v + 0,65$  эВ. В [7], на основании измерения высокочастотной проводимости образцов с дислокациями, предполагалось, что электроны и дырки, захваченные соответственно в  $E_2$  и  $E_1$ , могут двигаться вдоль дислокации. Поэтому можно полагать, что в случае захвата электрона и дырки на одну и ту же цепочку ДОС они будут достаточно быстро рекомбинировать. Рассмотрим для определенности процесс СЗР для электронов.

Вероятность захвата электрона из мелкого состояния (назовем его  $E_{ed}$ ) на ДОС (т. е. в  $E_2$ ) зависит от проекции поляризации конечной цепочки ДОС, расположенной вблизи этого электрона, на направление его спина. Это вытекает из двух предположений:

1. Переход из  $E_{ed}$  в  $E_2$  идет с сохранением спина. Разумеется, волновая функция электрона в  $E_{ed}$  на ДОС для этого должна быть отлична от нуля.
2. Электрон в  $E_2$  образует синглетное состояние с ДОС. В результате происходит накопление пар (электрон в  $E_{ed}$  – цепочка ДОС) с большой примесью триплетных конфигураций. В магнитном резонансе происходит перемешивание триплетных и синглетных конфигураций, что приводит к росту средней вероятности  $W_c$  захвата электронов из  $E_{ed}$  в  $E_2$  с последующей их рекомбинацией. Существенно, что в такой модели СЗР в первом приближении не зависит от статического магнитного поля, что согласуется с экспериментальными данными.

Какие требования налагаются на состояния  $E_{ed}$ ? Во-первых, они должны быть локализованы в непосредственной близости от ядра дислокации. Во-вторых, должны обладать достаточно большим сечением захвата и быть сравнительно мелкими. По оценкам [4] энергия активации носителя из  $E_{ed}$  в зону и энергия активации для процесса его захвата в  $E_2$  составляют около 10 мэВ. Можно предположить, что состояния  $E_{ed}$  обусловлены деформационным потенциалом дислокаций. В этом случае  $E_{ed}$  должны представлять собой квазиодномерную энергетическую зону. Тогда носители, захваченные в такие зоны, могут двигаться вдоль дислокаций. Ясно, что для работы модели, предложенной в [4], цепочки ДОС должны быть достаточно короткими и электроны, захваченные в  $E_{ed}$  при движении вдоль дислокации, не должны перемещаться с одной цепочки на другую. Это может быть обусловлено, во-первых, различными дефектами на дислокациях, существование которых не вызывает сомнения, во-вторых, наличием реконструированных участков, не имеющих парамагнитных ДОС [8]. Оценки для среднего числа спинов в цепочке дают  $N = 14 - 40$  [4], что соответствует длине цепочки 50–200 Å.

Таким образом, если мелкие состояния  $E_{ed}$ , фигурирующие в модели [4], действительно существуют и связаны с деформационным потенциалом, можно ожидать, что захваченные в эти состояния носители будут давать значительные потери СВЧ мощности за счет высокочастотной проводимости и эти потери будут спин-зависимы.

Целью настоящей работы являлась экспериментальная проверка этого обстоятельства.



### Методика измерений

Мы полагаем, что при достаточно низкой температуре образец с дислокациями представляет собой непроводящую матрицу с проводящими кусками дислокаций. Пусть мы имеем изолирующую матрицу с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = \varepsilon_b$ , в которой хаотически расположены очень вытянутые проводящие эллипсоиды длиной  $l$ , радиусом  $r_0$  и удельной проводимостью  $\sigma$ . Введя понятие «погонной» проводимости эллипсоидов, т. е. проводимости, отнесенной к единице длины эллипсоида  $S = r_0^2 \sigma$ , можно, используя формулы из работы [9], записать выражения для высокочастотной проводимости образца  $\sigma_\mu$  и его диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  в виде:

$$\sigma_\mu \approx \nu S \frac{\beta^2}{\beta^2 + (xS/l^2)^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon' \approx \varepsilon_b \left[ 1 + \frac{\nu l^3}{x} \frac{(xS/l^2)^2}{\beta^2 + (xS/l^2)^2} \right] \quad (2)$$

где  $x = 6[\ln(l/r_0) - 1]/\pi$ ,  $\nu$  – объемная плотность «эллипсоидов» ( $\text{см}^{-3}$ ) (т. е. проводящих участков дислокаций),  $\beta = \varepsilon_0 \varepsilon_b \omega$ . Заметим, что  $\nu l$  порядка плотности дислокаций  $N_D$ .

На рис. 1 приведены зависимости  $\varepsilon'$  и  $\sigma_\mu$  от  $xS/l^2\beta$ , рассчитанные по формулам (1) и (2). Видно, что  $\sigma_\mu \sim \sigma_\omega = \nu S$  лишь при условии  $\beta \gg xS/l^2$ . Поэтому для более однозначной интерпретации экспериментов необходимо измерять как  $\sigma_\mu$ , так и  $\varepsilon'$ .

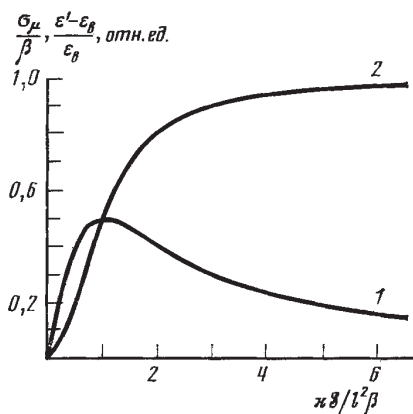


Рис. 1. Теоретические зависимости мнимой  $\sigma_\mu/\beta$ (1) и действительной  $\varepsilon' - \varepsilon_b/\varepsilon_b$  (2) частей диэлектрической проницаемости образца, рассчитанные по формулам (1), (2)

В настоящей работе исследовались кристаллы кремния  $p$ -типа ( $10^{13}$  ат. В/ $\text{см}^3$ ), пластически деформированные сжатием вдоль  $[110]$  при  $680^\circ \text{C}$ . Образцы были аналогичны тем, на которых исследовалась спин-зависимая рекомбинация в [4] ( $N_D \approx 10^9 \text{ см}^{-2}$ ). Образцы помещались в цилиндрический резонатор

( $E_{010}$ ), соединенный с супергетеродинным ЭПР спектрометром 3-см диапазона ( $f_0 \approx 9300$  МГц). Резонатор был тщательно экранирован от внешнего освещения, включая излучение от теплых частей волновода и криостата. Была предусмотрена возможность освещения образца миниатюрной лампой накаливания или AsGa-светодиодом. Экспериментально измерялись  $\Delta\varepsilon'$  и  $\Delta\varepsilon''$  образца на рабочей частоте  $f_0$ , где  $\Delta\varepsilon'$  и  $\Delta\varepsilon''$  – соответственно изменение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Как известно,  $\Delta\varepsilon'' = -\sigma_\mu / \omega\varepsilon_0$ , где  $\omega = 2\pi f_0$ ,  $\sigma_\mu$  – эффективная проводимость образца;  $\Delta\varepsilon'$  измерялась по смещению резонансной частоты, а  $\Delta\varepsilon''$  – по изменению добротности резонатора. В первом случае использовалась стабилизация рабочей частоты по опорному резонатору, во втором – по рабочему резонатору. Изменение добротности измерялось по изменению отраженной или прошедшей через резонатор СВЧ мощности.

### Экспериментальные результаты

Прежде всего приведем зависимости величин  $\Delta\varepsilon'$  и  $\Delta\sigma_\mu$  от уровня освещения образца (тока через светодиод  $I$ ). На рис. 2, а, б представлены данные для одного из образцов, полученные при 1,4 К и уровне СВЧ мощности менее 0,1 мВт ( $E_{свч} < 20$  В/см). На рис. 2, в изображена зависимость проводимости  $\sigma_0$  того же образца по постоянному току;  $\sigma_0$  равна нулю в отсутствие освещения и даже при  $I = 50$  мА не превышает  $1,5 \cdot 10^{-8}$  (Ом·см) $^{-1}$ , что лежит за пределами чувствительности СВЧ методики. На рис. 3, а, б показаны зависимости  $\sigma_\mu$  от подсветки при разной СВЧ мощности (соответствующей  $E_{свч} \approx 20$  и 500 В/см) для 4,2 К и 1,4 К. Обращают на себя внимание два факта: 1. СВЧ мощность заметно влияет на  $\sigma_\mu$ . 2. При повышении температуры или СВЧ мощности  $\Delta\sigma_\mu$  становится положительной.

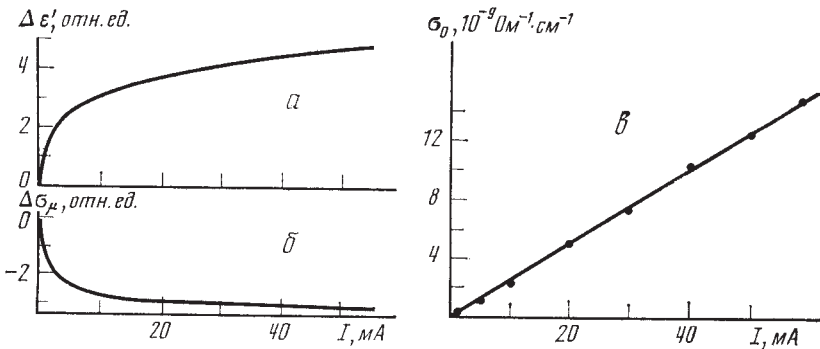


Рис. 2. Изменение  $\varepsilon'$  (а) и  $\sigma_\mu$  (б) в зависимости от подсветки ( $T = 1,4$  К;  $E_{свч} \leq 20$  В/см) и фотопроводимость образца  $\sigma_0$  по постоянному току (в) ( $I$  – ток через AsGa-светодиод)

На рис. 4 представлена температурная зависимость  $\Delta\sigma_\mu$ . Заметим, что при  $T \geq 10$  К  $\sigma_\mu$  практически не зависела от СВЧ мощности. В отличие от  $\sigma_\mu$ ,  $\sigma_0$  не зависит от температуры в диапазоне 1,4–60 К.

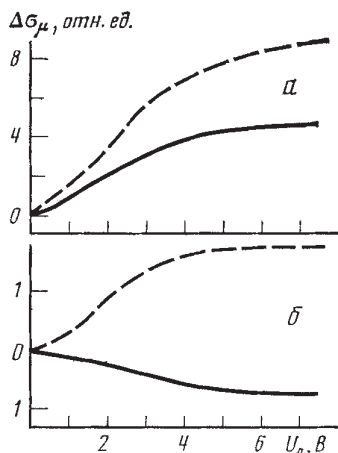


Рис. 3. Зависимость высокочастотных потерь  $\Delta\sigma_{\mu}$  от подсветки ( $U_{л}$  – напряжение на лампе накаливания) при различных температурах и напряженностях высокочастотного электрического поля: а –  $T=4,2\text{K}$ ; б –  $T=1,4\text{K}$ ; сплошные кривые –  $E_{\text{свч}} \approx 20\text{V/cm}$ , штриховые –  $E_{\text{свч}} \approx 500\text{V/cm}$

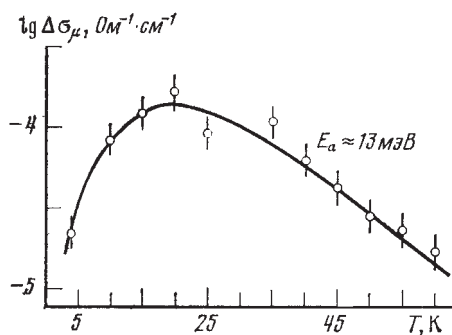


Рис. 4. Температурная зависимость  $\Delta\sigma_{\mu}$ , измеренная при  $E_{\text{свч}} \leq 20\text{V/cm}$  и токе через AsGa-светодиод  $I = 50\text{mA}$

Перейдем теперь к зависимости величин  $\Delta\varepsilon'$  и  $\Delta\varepsilon''$  от внешнего магнитного поля  $H_0$ . Как видно из рис. 5, при прохождении магнитным полем  $H_0$  значений, соответствующих ЭПР для ДОС, наблюдается уменьшение  $\Delta\varepsilon'$ . Отметим следующее.

1. Указанное резонансное изменение  $\delta\Delta\varepsilon'$  наблюдалось при СВЧ мощности, существенно меньшей той, при которой происходило отмеченное выше изменение величины  $\Delta\sigma_{\mu}$  в нулевом магнитном поле (см. рис. 3). Величина резонансного изменения  $\delta\Delta\varepsilon'$  увеличивалась с ростом СВЧ мощности, достигая затем насыщения.

2. При измерении СЗР по постоянному току наблюдалось значительное магнитосопротивление, т. е. уменьшение фотопроводимости при увеличении  $H_0$  в интервале 0–12 кЭ. Для того чтобы на фоне этого магнитосопротивления

выделить изменение  $\sigma_0$  за счет СЗР, приходилось применять специальную методику [4]. В отличие от  $\sigma_0$ , нам не удалось наблюдать сколь-нибудь заметной разницы в значениях как  $\Delta\varepsilon'$ , так и  $\Delta\sigma_\mu$  в полях  $H_0=0$  и 12 кЭ, другими словами, магнитосопротивление для высокочастотной проводимости практически отсутствовало.

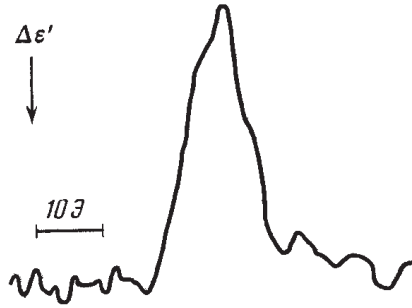


Рис. 5. Зависимость  $\Delta\varepsilon'$  от магнитного поля  $H_0$  в условиях магнитного резонанса для ДОС ( $T = 1,4$  К)

3. Резонансное изменение  $\varepsilon'$  отсутствовало без подсветки. При увеличении подсветки (тока через светодиод  $I$ ) наблюдалось резкое увеличение эффекта, а затем, при  $I > 1$  мА, резонансное изменение  $\delta\Delta\varepsilon'$  практически не зависело от уровня подсветки.

При большой СВЧ мощности удалось наблюдать резонансное изменение и  $\Delta\sigma_\mu$ . Знак эффекта в обоих случаях противоположен изменению  $\varepsilon'$  и  $\sigma_\mu$  при подсветке.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Из анализа экспериментальных результатов прежде всего следует: резкое отличие величин  $\sigma_0$  и  $\sigma_\mu$  и их зависимостей от температуры и уровня подсветки однозначно свидетельствует о сильной неоднородности образца в смысле его проводимости. В силу малости  $\sigma_0$  по сравнению с  $\sigma_\mu$ , образец действительно можно представить в виде практически изолирующей матрицы с вкраплением проводящих участков. Для этого случая можно ввести величину

$$\langle\sigma_\omega\rangle = \frac{1}{V_{\text{обр}}} \sum_i^M V_i \sigma_i,$$

где  $M$  – число проводящих областей,  $\sigma_i$ ,  $V_i$  – соответственно их удельная проводимость и объем,  $V_{\text{обр}}$  – объем образца. В обозначениях, использованных в формулах (1), (2), можно записать  $\langle\sigma_\omega\rangle = \nu SI$ . Из факта возрастания  $\varepsilon'$  при увеличении подсветки однозначно следует, что  $\langle\sigma_\omega\rangle$  также возрастает, т. е. растет число проводящих участков или (и) их проводимость  $S$ .

Какова возможная природа таких проводящих участков? На наш взгляд, можно выделить два возможных варианта:

1. Проводимость  $\sigma_{\omega}$ , обусловлена носителями, захваченными на дислокационные состояния. Тогда проводящие участки представляют собой сегменты дислокаций, ограниченные дислокационными дефектами.

2. Проводимость  $\sigma_{\omega}$  обусловлена свободными носителями в локальных областях кристалла с пониженной плотностью дислокаций («озерами»). Озера могут возникать из-за сильной неоднородности в распределении дислокаций.

Во втором случае, в отличие от первого, должно наблюдаться заметное влияние магнитного поля на  $\varepsilon'$  и  $\sigma_{\mu}$ . Поскольку в настоящей работе не наблюдалось никакого магнитосопротивления для  $\varepsilon'$  и  $\sigma_{\mu}$  (как без, так и при подсветке), можно сделать вывод, что вклад озер в измеряемые  $\varepsilon'$  и  $\sigma_{\mu}$  пренебрежимо мал. Заметим, что высокочастотная проводимость, обусловленная озерами, наблюдалась нами при  $T > 30$  К в образцах с легированием  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> и выше, а также в образцах с легированием  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>, но с меньшей плотностью дислокаций. В этом случае магнитосопротивление очень велико, причем величина  $\sigma_{\mu}(0) - \sigma_{\mu}(H)$  положительна при  $\sigma_u \ll \beta$  и отрицательна при  $\sigma_u > \beta$ , где  $\sigma_u$  проводимость недеформированного образца (в соответствии с формулой (1)). Подробно эти результаты изложены в [10].

Таким образом, есть все основания полагать, что рост  $\langle \sigma_{\omega} \rangle$  при подсветке связан с увеличением проводимости, обусловленной дислокационными состояниями.

Как видно из рис. 2, б, при низкой температуре наблюдается резкое уменьшение высокочастотных потерь (т. е. падение  $\sigma_{\mu}$ , составляющее  $3 \cdot 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Это означает, что до подсветки образец уже обладает темновой проводимостью  $\sigma_{\mu}^{темн} \geq 3 \cdot 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При слабом легировании и большой плотности дислокаций уровень Ферми в образцах *p*-типа практически совпадает с положением глубокого дислокационного уровня  $E_1$ . Как следует из [7], высокочастотная темновая проводимость, наблюдающаяся при низких температурах в таких образцах, может быть объяснена движением захваченных в дислокационное состояние  $E_1$  дополнительных дырок. При подсветке суммарное число захваченных в  $E_1$  и  $E_2$  дырок и электронов должно уменьшаться в связи с большей вероятностью захвата носителей противоположного знака и большей вероятности рекомбинации электронов и дырок, захваченных на ДОС. Вследствие этого вклад проводимости носителей, захваченных на ДОС, в измеряемые  $\varepsilon'$  и  $\sigma_{\mu}$  должен падать в силу уменьшения их числа. Однако при подсветке наблюдается увеличение  $\varepsilon'$ , что говорит о возрастании  $\langle \sigma_{\omega} \rangle$ .

Все это дает основания полагать, что существуют более мелкие зоны  $E_{ed}$  и  $E_{hd}$  (соответственно для электронов и дырок) с большими сечениями захвата для свободных носителей и малой вероятностью рекомбинации  $E_{ed} - E_{hd}$  и носители, двигаясь в этих зонах, дают вклад в проводимость. В дальнейшем мы будем полагать, что эти зоны и являются мелкими промежуточными состояниями, введенными в [4], и попытаемся объяснить полученные экспериментальные результаты в рамках этой модели. Наиболее вероятной природой этих зон являются существующие вокруг дислокаций поля упругих напряжений.

Можно полагать, что подвижность носителя в мелком состоянии значительно больше, чем подвижность в глубоких зонах  $E_1, E_2$ , которая порядка  $10$  см<sup>2</sup>/В·с.

Таким образом, погонная проводимость  $S$  участка дислокации может возрасти при подсветке за счет захвата носителя в  $E_{ed}$  ( $E_{hd}$ ). Оценим среднюю длину проводящих участков для случая темновой проводимости по  $E_1$ . Как отмечалось выше,  $\sigma_{\mu}^{теми} \geq 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Считая, что проводят  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  дырок, захваченных на ДОС, с подвижностью  $10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , получаем из (1)  $l \approx 200 \text{ \AA}$ . При этом  $xS/l^2 \approx \beta$ . Поэтому возрастание  $S$  при подсветке приводит к росту  $\varepsilon'$ , но к падению  $\sigma_{\mu}$  в соответствии с формулами (1), (2).

Обсудим влияние СВЧ мощности и температуры на  $\Delta\sigma_{\mu}$ . Из рис. 3 видно, что увеличение СВЧ мощности приводит к изменению знака  $\Delta\sigma_{\mu}$  при 1,4 К и увеличению  $\Delta\sigma_{\mu}$  при  $T \geq 4,2 \text{ К}$ . Увеличение СВЧ мощности, таким образом, аналогично увеличению температуры (см. рис. 4). Можно полагать, что мы имеем дело с перегревом носителей, захваченных в одномерные зоны  $E_{ed}$  ( $E_{hd}$ ). Эти результатах могут быть качественно поняты в рамках следующей модели: одномерные дислокационные зоны не идеальны за счет модуляций деформационного потенциала различными дефектами. Можно выделить два класса возмущений:

1. «Макро»дефекты на дислокациях (типа стяжек, реконструированных участков и т. д.), которые создают очень высокие барьеры, практически непреодолимые для носителя, движущегося по деформ-потенциальной зоне.

2. Дефекты, создающие более слабую модуляцию зоны. Это могут быть атомы примеси и точечные дефекты, расположенные в окрестности дислокации.

Оба класса дефектов при низкой температуре приводят к локализации носителей в одномерной зоне, что сказывается на феноменологических параметрах  $l$  и  $S$  в формулах (1), (2). Подробно влияние дефектов второй группы рассмотрено в [11, 12]. При увеличении температуры носителей длина локализации несколько увеличивается, что приводит к росту параметра  $l$  до тех пор, пока он не будет лимитироваться лишь дефектами первой группы. Происходящее при этом уменьшение параметра  $xS/l^2$  должно привести, согласно формуле (1), к увеличению  $\Delta\sigma_{\mu}$ , что и наблюдается в эксперименте.

При  $T > 10 \text{ К}$   $\Delta\sigma_{\mu}$  начинает уменьшаться (рис. 4). Формальная энергия активации  $E_a$  составляет около 13 мэВ. Вряд ли это можно объяснить уменьшением подвижности. Скорее это связано с уменьшением числа захваченных в мелкие зоны носителей. Записав уравнения баланса для  $n_0$  – числа свободных электронов и  $n_d$  – числа электронов в  $E_{ed}$ , имеем

$$dn_0 / dt = G - n_0 W_3 + n_d W_D, \quad dn_d / dt = n_0 W_3 - n_d W_D - n_d W_c$$

Откуда

$$n_d = G / W_c, \quad (3)$$

$$n_0 = G(1 + W_D / W_c) / W_3, \quad (4)$$

где  $G$  – темп генерации электронов светом;  $W_3$  – вероятность захвата свободных электронов в  $E_{ed}$ ,  $W_D$  – вероятность активации электрона из  $E_{ed}$  в зону проводимости,  $W_c$  – вероятность захвата электронов из  $E_{ed}$  в зону  $E_2$  (на ДОС) с после-

дующей его рекомбинацией. Таким образом,  $W_c \sim \exp(-\Delta/kT)$ , где  $\Delta \approx 13$  мэВ, что хорошо согласуется с данными [4].

При сканировании внешнего магнитного поля  $H_0$  вблизи резонансного для ДОС значения наблюдается изменение высокочастотной фотопроводимости  $\sigma_\omega$ . Максимальная величина эффекта  $\delta\Delta\varepsilon'/\Delta\varepsilon'$  составляет при 1,4 К около  $2 \cdot 10^{-2}$ . Величина СЗР по постоянному току  $\Delta n_0/n_0 \approx 8 \cdot 10^{-3}$  [4]. Согласно модели [4], СЗР обусловлена увеличением  $W_c$  при магнитном резонансе ДОС. Тогда из уравнений (3) и (4) следует, что

$$(\Delta n_d/n_d)(\Delta n_0/n_0) \approx (W_D + W_c)/W_D.$$

Подставляя значения  $W_c$  и  $W_D$  из работы [4], получаем  $(W_c + W_D)/W_D \approx 4$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Сделаем два замечания.

1. Феноменологическая величина  $l$  в (1), (2), по-видимому, несколько больше реальной длины проводящих участков. Действительно, (1), (2) написаны для случайного нескоррелированного распределения проводящих участков. Хотя средняя объемная плотность проводящих участков в используемых образцах действительно мала, они расположены вдоль линий дислокаций, поэтому необходимо учитывать их взаимное влияние. Это должно приводить к увеличению эффективного параметра  $\bar{l}$ , входящего в формулы, по сравнению с реальной длиной.

Тот факт, что проводящие цепочки ДОС являются очень короткими, хорошо коррелирует с фактом наблюдения большого сигнала DLTS (deep level transient spectroscopy) от ДОС [13]. Действительно, если бы длина проводящих цепочек превышала толщину обедненного слоя, составляющего в DLTS-экспериментах  $\approx 1$  мкм, сигнал DLTS не должен был бы наблюдаться.

2. При вычислении  $W_c$ ,  $W_D$  и  $W_3$  необходимо учитывать кулоновское взаимодействие захваченных на дислокацию носителей. Например, увеличение  $n_d$  должно приводить к кулоновской добавке к деформационному потенциалу, приводящей к тому, что зона  $E_{ed}$  становится более мелкой. Кулоновские взаимодействия должны приводить к появлению отрицательных обратных связей в системе, стремящихся стабилизировать величину  $n_d$ . Это приводит к росту  $W_c$  (и соответственно  $W_D$ ) при увеличении подсветки (т. е. к сублинейному росту  $\Delta\varepsilon'$  от интенсивности света (рис. 2)) и к слабой зависимости  $n_0$  от  $T$ . Отсюда, в частности, следует, что полученные в [4] и в настоящей работе энергии активации величин  $W_c$  и  $W_d$  вряд ли можно использовать для оценки истинной глубины зон, обусловленных деформационным потенциалом для нейтральных дислокаций.

Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, подтверждают модель, предложенную в [4], и позволяют полагать, что рекомбинация носителей в кристаллах кремния с дислокациями идет через ДОС с предварительным их захватом в одномерные дислокационные зоны, обусловленные деформационным потенциалом. Наблюдаемое изменение фото СВЧ проводимости при прохождении через условия магнитного резонанса ДОС связано с уменьшением числа носителей, находящихся в этих мелких одномерных зонах.



В рамках обсуждаемой модели СЗР легко понять, что темп термической активации носителей с глубоких дислокационных уровней  $E_2$  ( $E_1$ ), обусловленных ДОС, в зону проводимости (валентную зону) также будет спин-зависимым. Действительно, разумно предположить, что электрон из  $E_2$  будет возбуждаться сначала в  $E_{ed}$ , а затем может либо активироваться в зону проводимости, либо захватываться обратно на ДОС. Поскольку при термической активации возникает синглетная пара, вероятность захвата электрона назад на ДОС может быть уменьшена, если за время жизни пары «перемешать» синглетные и триплетные конфигурации за счет магнитного резонанса. Это приведет к увеличению темпа термической генерации при резонансе. Такой эффект может экспериментально наблюдаться как увеличение темновой проводимости образца, содержащего обедненные области, ток в которых определяется темпом термической активации. Такие обедненные области могут возникать в кремнии  $n$ -типа с сильно неоднородным распределением дислокаций или в специально приготовленных переходах и диодах Шоттки.

Такой спин-зависимый перенос тока наблюдался в [14] в образцах с неоднородным распределением дислокаций. В [15] наблюдался спин-зависимый перенос тока в  $p - n$ -переходах.

В работе [16] наблюдалась оптическая поляризация ядер (ОПЯ) при освещении образцов пластически деформированного кремния неполяризованным светом. Анализ результатов показал, что «поляризация ядер обусловлена образованием на дислокационных цепочках центров со спином  $s > 1/2$ . Как уже отмечалось выше, при освещении происходит накопление пар электрон в  $E_{ed}$  – цепочка ДОС, обладающих большой триплетной компонентой. Результаты [16] прекрасно согласуются с предложенной моделью СЗР и могут быть объяснены взаимодействием системы ядер с такими парами.

## Литература

1. Lepine D. Phys. Rev. B, 1972, 6, 436.
2. Гражулис В. А., Кведер В. В., Осипьян Ю. А. Письма в ЖЭТФ, 1975, 21, 708.
3. Wosinski T., Figielski T. Phys. Stat. Sol. (b), 1975, 71, K73.
4. Кведер В. В., Осипьян Ю. А., Шалынин А. И. ЖЭТФ, 1982, 83, 699.
5. Kaplan P., Solomon I., Mott N. E. J. de Phys. Lett., 1978, 39, L51.
6. Grazhulis V. A., Kveder V. V., Mukhina V. Yu. Phys. Stat. Sol. (a), 1977, 43, 407.
7. Гражулис В. А., Кведер В. В., Мухина В. Ю., Осипьян Ю. А. Письма в ЖЭТФ, 1976, 24, 164.
8. Золотухин М. Н., Кведер В. В., Осипьян Ю. А., Сагдеев И. Р. ФТТ, 1984, 26, 1412.
9. Labusch R. Physica, 1983, 117B, 118B, 203.
10. Kveder V. V., Ossipyuan Yu. A., Sagdeev I. R. et al. Phys. Stat. Sol. (in press).
11. Абрикосов А. А., Рыжкин И. А. ЖЭТФ, 1977, 73, 1549.
12. Рыжкин И. А. ФТТ, 1978, 20, 3612.
13. Kveder V. V., Ossipyuan Yu. A., Schröter W., Zoth G. Phys. Stat. Sol. (a), 1982, 72, 701.
14. Коломиец И. А., Мима Л. С., Стриха В. И., Третьяк О. В. ФТП, 1979, 13, 427.
15. Szkielko W. Phys. stat. sol. (b), 1978, 90, K81.
16. Баграев Н. Т., Власенко Л. С. ЖЭТФ, 1982, 83, 2186.

М.В. Бадылевич, Ю.Л. Иунин, В.В. Кведер,  
В.И. Орлов, Ю.А. Осипьян

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТАРТОВЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В КРЕМНИИ\*

Обнаружен эффект сильного влияния магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в кремнии, выращенном по методу Чохральского с высокой концентрацией растворенного кислорода. Показано, что экспозиция в магнитном поле предварительно введенных в образцы дислокаций существенно уменьшает стартовые напряжения для движения этих дислокаций. В образцах с малым содержанием кислорода эффект отсутствует. Предполагается, что магнитное поле вызывает синглет-триплетные переходы в термически возбужденных состояниях комплексов кремний-кислород в дислокационном ядре, что стимулирует изменение состояния (атомную конфигурацию) кислорода, уже находящегося на дислокациях, таким образом, что средняя энергия связи кислорода с дислокацией уменьшается.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов взаимодействия дислокаций в кремнии с собственными и примесными точечными дефектами необходимо для дальнейшего развития современных электронных технологий, на 90 % основанных на использовании кремния, выращенного методом Чохральского. В технологиях интегральных схем актуальность таких исследований связана, во-первых, с широким использованием дислокаций для геттерирования вредных примесей и, во-вторых, с необходимостью закрепления дислокаций во избежание их размножения и проникновения в активные области интегральных схем во время технологических операций в процессе производства. В последние несколько лет интерес к исследованиям взаимодействия дислокаций с примесями еще более возрос в связи с использованием дешевого поликристаллического кремния для изготовления солнечных батарей. Дислокации сильно влияют на время жизни неосновных носителей в этом материале и во многом

---

\* ЖЭТФ. – 2003. – Т. 124, вып. 3(9). – С. 664–669.

определяют КПД солнечных элементов. Известно, что с «чистыми» и бездефектными 60-градусными дислокациями в кремнии связаны сравнительно мелкие (порядка 70–80 мэВ) одномерные зоны, слабо влияющие на время жизни неосновных носителей, и дислокации являются эффективными центрами рекомбинации лишь в силу присутствия некоторых специфических дефектов и примесей в их ядрах [1]. Поэтому представляется важным исследование взаимодействия и реакции примесей с дислокациями, их влияния на свойства дислокаций, а также поиск возможностей управления этими свойствами.

Взаимодействие примесей с дислокациями в ряде случаев носит характер твердотельных химических реакций (см., например, [2, 3]), причем на промежуточных стадиях этих реакций могут возникать «оборванные» валентные связи, имеющие неспаренный электронный спин. Поэтому не исключено, что на кинетику и ход таких реакций может существенно влиять внешнее магнитное поле, замешивающее триплетные и синглетные состояния на промежуточных стадиях реакций. Некоторые спин-зависимые химические реакции, на ход которых сильно влияет магнитное поле, были обнаружены и подробно изучены в жидкостях и газах [4]. К сожалению, спин-зависимые реакции дефектов в кристаллах пока исследованы очень слабо.

Чувствительным интегральным методом, позволяющим детектировать различные реакции дефектов в кристаллах, является измерение подвижности дислокаций. К настоящему времени надежно установлено влияние магнитного поля на пластические свойства щелочно-галлоидных и некоторых других кристаллов [5–7]. Это явление получило название «магнито-пластический эффект». Предполагается, что изменение подвижности дислокаций в этих кристаллах, наблюдаемое вследствие экспозиции образцов в магнитном поле, вызвано изменениями свойств собственных и примесных дефектов, однако микромеханизмы таких процессов пока еще детально не исследованы.

В силу большого практического значения кремния как основного материала электроники исследование спин-зависимых процессов в кремнии представляют особый интерес, особенно с учетом растущего интереса к спинтронике. Ранее в кремнии подробно исследовались лишь процессы спин-зависимой рекомбинации электронов и дырок на дефектах (см., например, [8]), но не реакции дефектов и примесей. Следует отметить, что в ряде случаев наблюдалось влияние магнитного поля на некоторые электрические и механические свойства образцов кремния [9, 10], вызванные, по-видимому, реакциями дефектов. Однако описанные в этих работах эффекты пока не только плохо изучены, но и плохо воспроизводимы. В частности, нам не удалось, несмотря на неоднократные попытки, воспроизвести результаты, представленные в [9, 10]. Очевидно, что эффекты, описанные в этих работах, определяются какими-то плохо контролируруемыми факторами и требуются дополнительные эксперименты для выяснения их природы.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в монокристаллах кремния.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования проводились на исходно бездислокационных монокристаллах кремния *n*-типа с концентрацией фосфора  $(3-5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Использовались кристаллы двух типов, различающиеся содержанием растворенного кислорода: выращенные по методу Чохральского (Cz-Si) и содержащие  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  растворенного кислорода и выращенные путем бестигельной зонной плавки (Fz-Si) с концентрацией кислорода порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Образцы в форме прямоугольных призм с размерами  $35 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$  и ориентацией граней (111), (112), (110) (символы граней приведены в последовательности убывания их площадей) вырезались алмазной пилой и механически полировались алмазным порошком до получения оптически гладкой поверхности. Затем химической полировкой в растворе  $7\text{HNO}_3$ ; HF удалялся поврежденный при механической обработке поверхностный слой толщиной 20–50 мкм.

После полировки в образцы вводились дислокации от уколов широкой грани (111) индентором (алмазной пирамидкой). Нагрузка на пирамидку в процессе укальвания, приведенные касательные напряжения  $\tau$ , длительность  $\Delta T$  и температура  $T$  нагружения подбирались таким образом, чтобы от каждого укола зарождались, как правило, одиночные дислокационные полу петли диаметром 10–20 мкм. В нашем случае условия были следующие:  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 50 \text{ МПа}$ ,  $\Delta t = 10 \text{ мин}$ . Затем источники дислокаций (в местах уколов индентора) удалялись путем химической полировки и образцы снова нагружались при  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  так, чтобы размер зародившихся дислокационных полупетель увеличился до диаметра порядка 500–600 мкм.

После медленного охлаждения образцов (вместе с печью) выходы дислокаций на поверхность образца выявлялись путем избирательного химического травления (травитель Сиртла:  $1\text{CrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{HF}$ ) и приготовленные таким образом образцы использовались для измерения скорости дислокаций и стартовых напряжений для их движения.

Для измерения подвижности индивидуальных дислокаций при фиксированном напряжении  $\tau$  образцы нагружались по схеме четырехопорного изгиба вокруг оси  $[1\bar{1}2]$  на время  $\Delta t$ . Величины пробегов  $L$  индивидуальных дислокаций за время нагружения  $\Delta t$  выявлялись методом повторного избирательного травления. Измерения длины пробегов дислокаций  $L$  проводилось на оптическом микроскопе Neophot-32 с помощью окуляр-микрометра с ценой деления примерно 0.2 мкм/дел. Для измерения зависимости скорости дислокаций  $V = L / \Delta t$  от напряжения  $\tau$  и определения стартовых напряжений  $\tau_{st}$  для их движения использовался трехопорный изгиб вокруг оси  $[1\bar{1}2]$ , дающий линейный закон распределения  $\tau$  вдоль длинного ребра образца.

Для повышения точности измерений скорости при фиксированной нагрузке в каждом эксперименте определялась скорость пробега нескольких десятков дислокации и вычислялась ее средняя величина. Температура деформации  $T$  контролировалась платино-платинородиевой термопарой и в течение эксперимента поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0.5 \text{ К}$ .

Для изучения влияния магнитного поля образцы с введенными дислокациями выдерживались перед измерениями скорости определенное время в поле

$B = 20$  кЭ при комнатной температуре. Вектор магнитного поля был перпендикулярен грани (111).

Ниже приведены экспериментальные результаты, полученные для 60-градусных сегментов дислокационных полупетель системы скольжения (III) [011], введенных как на стороне сжатия, так и на стороне растяжения образца.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что средняя скорость движения индивидуальных 60-градусных дислокаций в кристаллах Cz-Si после экспозиции образцов в магнитном поле при комнатной температуре увеличивается на 30–40% по сравнению со средней скоростью дислокаций в том же образце, измеренной до экспозиции в магнитном поле. На рис. 1 представлена зависимость относительного изменения скорости дислокаций  $(V_B - V_0)/V_0$  при нагрузке  $\tau = 50$  МПа и температуре  $550^\circ\text{C}$  от длительности экспозиции в поле  $B = 20$  кЭ при комнатной температуре. Здесь  $V_B$ ,  $V_0$  – средние скорости дислокаций, измеренные соответственно до и после экспозиции образца в магнитном поле. Приведенные на рис. 1 средние скорости движения дислокаций получены в результате усреднения пробегов 50–100 индивидуальных дислокаций в каждом образце. Видно, что максимальная величина эффекта достигается после трех часов экспозиции в магнитном поле и при дальнейшем увеличении времени экспозиции меняется слабо. Поэтому во всех дальнейших экспериментах кристаллы подвергались обработке в магнитном поле в течение трех часов.

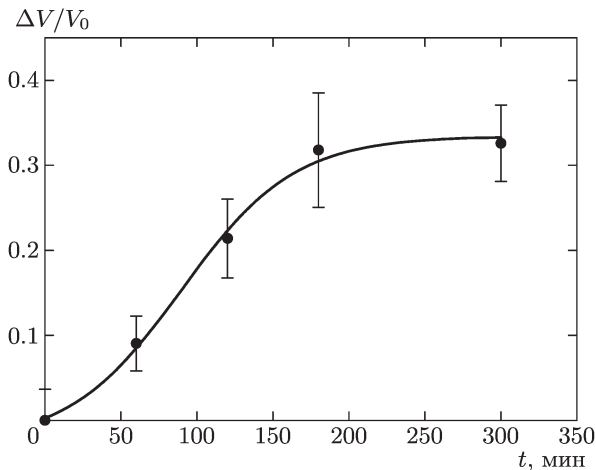


Рис.1. Изменение скорости движения 60-градусных дислокаций в Cz-Si  $\Delta V/V_0 = (V_B - V_0)/V_0$  в зависимости от времени экспозиции образца в магнитном поле  $B = 20$  кЭ при комнатной температуре. Скорость движения дислокаций измерялась при температуре  $550^\circ\text{C}$  и сдвиговом напряжении  $\tau = 50$  МПа

В пределах погрешности измерений эффект увеличения скорости дислокаций, вызванный экспозицией образцов в магнитном поле, сохраняется посто-

янным при выдержке при комнатной температуре в течение порядка 100–150 ч и уменьшается вдвое лишь через 300–400 ч. Это означает, что магнитное поле стимулирует изменения в системе дефектов, эффект которых проявляется сразу после экспозиции в поле и сохраняется затем длительное время.

Измерения зависимости скорости движения индивидуальных дислокаций от температуры до и после экспозиции в магнитном поле показали, что в исследованном температурном диапазоне 500–650 °С экспозиция в магнитном поле не приводит к сколько-нибудь заметному изменению энергии активации подвижности дислокаций  $U_d = 2.15 \pm 0.01$  эВ.

Аналогичные измерения были проведены на монокристаллах Fz-Si. Было установлено, что в пределах погрешности измерений экспозиция образцов в магнитном поле не вызывает изменения подвижности индивидуальных дислокаций в Fz-Si. Поскольку основная разница между Cz-Si и Fz-Si заключается в том, что образцы Cz-Si содержат на два порядка больше растворенного кислорода, чем Fz-Si, естественно предположить, что эффект связан со спин-зависимыми реакциями, в которых участвует кислород.

Хорошо известно, что многие примеси и дефекты, в том числе и кислород-содержащие комплексы в кремнии, могут существенно влиять на процессы движения и размножения дислокаций [11]. Возникает естественный вопрос, с чем связано наблюдаемое влияние магнитного поля – с изменением состояния кислорода в объеме кристалла или с изменением состояния кислорода, накопленного в процессе подготовки образцов непосредственно на дислокациях?

Проведенные нами измерения спектров оптического поглощения при  $T = 77$  К в области 1100–1150  $\text{см}^{-1}$ , связанного с колебательными модами кислорода в кремнии, не выявили существенных различий в состоянии кислорода в объеме образцов до и после воздействия магнитного поля. Это позволяет предположить, что наблюдаемый эффект связан со стимулированными магнитным полем изменениями состояния кислорода непосредственно на дислокациях.

Практически единственным наиболее чувствительным методом, позволяющим выявлять изменения в системе дефектов и примесей, находящихся в окрестности ядра дислокации, является измерение стартовых напряжений, т. е. минимальных напряжений, при которых дислокации начинают двигаться [12, 13]. Как показано в [12, 13], величина стартовых напряжений  $\tau_{st}$  напрямую связана со взаимодействием дислокационного ядра с окружающими его примесями и точечными дефектами. В первом, грубом приближении,  $\tau_{st} \sim NU_B$ , где  $N$  — число атомов примеси на единицу длины дислокации,  $U_B$  — энергия связи атомов примеси с ядром дислокации.

Нами были измерены величины стартовых напряжений в образцах Cz-Si до и после воздействия магнитного поля. Для этого методом трехопорного изгиба были измерены зависимости длины пробега  $L$  дислокаций от величины сдвигового напряжения ( $T = 600$  °С,  $\Delta t = 10$  мин) до и после экспозиции в магнитном поле. На рис. 2 представлены типичные зависимости  $L/\Delta t$  от  $\tau$ , полученные таким способом. Каждая точка соответствует пробегу одной дислокации, а непрерывные кривые получены усреднением (параболическим сглаживанием) по 13 точкам (дислокациям). Видно, что экспозиция образца в магнитном поле

приводит к заметному (почти в два раза!) уменьшению стартовых напряжений для движения дислокаций.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить следующую, очень предварительную модель наблюдаемого эффекта.

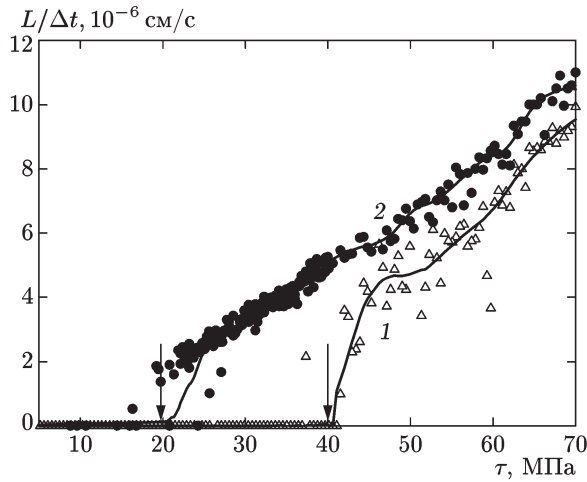


Рис. 2. Зависимости скорости индивидуальных 60-градусных дислокаций от сдвигового напряжения, измеренные при 600 °С на одном из образцов Cz-Si до (кривая 1) и после (кривая 2) экспозиции образца в течение 3 ч в магнитном поле  $B = 20$  кЭ при комнатной температуре. Точки – данные для единичных дислокаций, кривые – результат усреднения (параболического сглаживания) по 13 дислокациям. Стрелками показаны стартовые напряжения

Образцы Cz-Si, в которых наблюдается уменьшение стартовых напряжений и увеличение подвижности индивидуальных дислокаций в результате их экспозиции в магнитном поле, отличаются от образцов Fz-Si, в которых этот эффект отсутствует, существенно большей концентрацией межзельного кислорода.

Теоретические расчеты [2, 3] показывают, что энергия молекул кислорода в ядрах дислокаций существенно ниже, чем энергия межзельного молекулярного кислорода в идеальной решетке кремния, т. е. можно говорить о наличии значительной энергии связи кислорода с дислокацией. При этом молекулы кислорода могут находиться в ядрах дислокаций в кремнии в нескольких различных конфигурациях, различающихся энергиями связи. Таким образом, можно полагать, что при введении дислокаций в кристалл они накапливают в своих ядрах кислород за счет реакций растворенного кислорода с движущейся дислокацией, что должно приводить как к снижению подвижности дислокаций, так и к появлению значительных стартовых напряжений. Экспериментально известно, что кислород в кремнии действительно существенно увеличивает стартовые напряжения для движения дислокаций [12, 14].

Коэффициент диффузии межзельного кислорода при комнатной температуре очень мал (не более  $10^{-22}$  см<sup>2</sup>/с) [15], поэтому средняя длина диффузион-



ного перемещения кислорода за время обработки магнитным полем (3 часа) едва ли заметно превышает размер элементарной ячейки кремния. Таким образом, можно не обсуждать влияние магнитного поля на рост преципитатов кислорода или среднюю концентрацию кислорода в объеме кристалла. Можно предположить, что магнитное поле, приводящее к синглет-триплетным переходам в термически возбужденных состояниях комплексов кремний-кислород, стимулирует изменение состояния (конфигурации) кислорода, уже находящегося в ядрах дислокаций, таким образом, что средняя энергия связи кислорода с дислокацией  $U_B$  уменьшается. Уменьшение энергии связи приводит к уменьшению стартовых напряжений ( $\tau_{st} \sim NU_B$ ). Это приводит также к потере части кислорода дислокациями после начала их движения [16]. Находящиеся в ядре дислокации примеси тормозят ее движение, так что с уменьшением концентрации кислорода в ядре дислокации ее скорость возрастает.

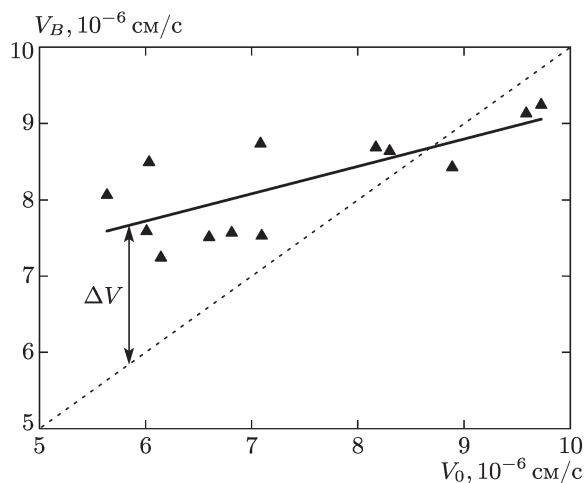


Рис. 3. Зависимость скорости 60-градусных дислокаций  $V_B$  после экспозиции в магнитном поле от скорости этих дислокаций  $V_0$  до обработки в поле в нескольких разных образцах Cz-Si. Пунктиром показана зависимость в случае отсутствия эффекта влияния магнитного поля, т.е.  $V_B = V_0$ . Скорость дислокаций измерялась при температуре 600 °С и сдвиговом напряжении  $\tau = 50$  МПа

Заметим, что количество кислорода, собранного дислокацией в процессе формирования дислокационной полупетли, зависит от пройденного ею пути, времени выдержки образца при высокой температуре, концентрации дефектов реконструкции ядра дислокации и других параметров, зависящих от предыстории. Это должно приводить к разбросу стартовых напряжений и скоростей движения дислокаций в разных образцах, – чем больше было собрано кислорода, тем меньше должна быть скорость дислокаций  $V_0$  при фиксированной нагрузке. Полагая, что магнитное поле стимулирует открепление кислорода от дислокации, можно ожидать, что после воздействия магнитного поля скорости дислокаций  $V_B$  в разных образцах должны стремиться к некой

величине, характерной для «чистых» дислокаций. Это действительно наблюдается в эксперименте. Рисунок 3 показывает зависимость средней скорости пробега дислокаций  $V_B$  после воздействия магнитного поля от скорости пробега этих дислокаций  $V_0$  до воздействия поля, измеренную на большом числе образцов с несколько разной предысторией. Видно, что в образцах с большой исходной скоростью движения дислокаций, где концентрация сильно связанного с дислокациями кислорода мала, магнитное поле слабо влияет на скорость движения дислокаций. Предложенная модель является предварительной и для выяснения микромеханизмов, имеющих место в системе кислород-дислокация спин-зависимых реакций, требуется проведение ряда дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность В. И. Альшицу и Ю. И. Головину за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №02-02-17024).

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kveder, M. Kittler, and W. Schroeter, *Phys. Rev. B* 115208 (2001).
2. A. Umerski and R. Jones, *Phil. Mag. A* 67, 905 (1993).
3. M. I. Heggie, S. Jenkins, C. P. Ewels et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 10263 (2000).
4. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Наука, Новосибирск (1978), с. 296.
5. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалила, А. А. Урусовская, *ФТТ* 29, 467 (1987).
6. Ю. И. Головин, Р. В. Моргунов, А. А. Баскаков и др., *Письма в ЖЭТФ* 69, 114 (1999).
7. Ю. А. Осипьян, Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин и др., *Письма в ЖЭТФ* 69, 110 (1999).
8. В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян, А. И. Шалынин, *ЖЭТФ* 83, 699 (1982).
9. М. Н. Левин, В. А. Зон, *ЖЭТФ* 111, 1373 (1997).
10. А. А. Скворцов, А. М. Орлов, Л. И. Гончар, *ЖЭТФ* 120, 134 (2001).
11. В. Н. Ерофеев, В. И. Никитенко, *ЖЭТФ* 60, 1780 (1971).

А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман

## ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА ДИСЛОКАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРЕМНИИ\*

Исследовано поведение отдельных линий дислокационной фотолюминесценции (ДФЛ) при закалке образцов. Показано, что высокотемпературная закалка приводит к заметному сужению линии Д1, Д2, что интерпретируется как результат испарения примесей с дислокаций и проявления в спектре ДФЛ чистых дислокационных состояний. В коротковолновой области спектра как деформированных, так и исходных образцов обнаружено появление новой линии с энергией 1.04 эВ, связанной с дефектной структурой, возникающей при закалке.

В настоящее время хорошо известно, что электронные свойства дислокаций в значительной степени определяются температурными условиями деформации и последующей термической обработкой. Такая зависимость может означать как структурные изменения самой дислокации, связанные с ее расщеплением и реконструкцией оборванных связей, так и с диффузией примеси к дислокации и образованием примесно-дислокационных комплексов. Одним из эффективных методов для исследования изменений в энергетической структуре дислокаций, происходящих при термической обработке, является измерение ДФЛ. В [1] было показано, что в общем случае спектры ДФЛ имеют более сложный вид, чем это считалось ранее [2]. Причем, меняя температуру деформации и режим охлаждения образцов, можно индуцировать спектры с преимущественным распределением интенсивности в определенных линиях. Это означает, что спектры ДФЛ оказываются чрезвычайно чувствительны к структурному состоянию дислокаций и могут дать дополнительную информацию об изменениях, происходящих с дислокациями при температурной обработке, которая недоступна другим методам.

В настоящей работе сделана попытка отделить собственно структурные изменения самих дислокаций от дислокационно-примесных эффектов, неизбежно сопровождающих отжиг. С этой целью деформированные образцы кремния после отжига при температурах в диапазоне 300–1200 °С закаливались в воде. При этом предполагалось, что существует область температур, при которых образовавшиеся в процессе деформации дислокационно-примесные комплексы разлагаются и закалка фиксирует состояние образца с «чистыми»

---

\* ФТТ. – 1986. – Т. 28, вып. 4. – С. 1172–1176.

дислокациями. Для исключения побочных эффектов, связанных с генерацией при закалке точечных дефектов, аналогичную обработку проходили исходные образцы, вырезанные из того же слитка.

В работе использовались образцы кремния, выращенные по Чохральскому, легированные фосфором с концентрацией  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Пластическая деформация образцов осуществлялась сжатием вдоль направления  $\langle 123 \rangle$ . Методика измерения спектров ДФЛ указана в [1].

## 1. Результаты

На рис. 1 сверху показан спектр образца, который служит в качестве исходного для последующей закалки. Закалка от температур в интервале 300–700 °С не приводила к сколько-нибудь заметному изменению формы спектра, поэтому соответствующие графики на рисунке не показаны. Начиная с 800 °С в спектрах наблюдаются характерные изменения. Прежде всего обращает на себя внимание немонотонное поведение области спектра включающей линии – Д1, Д2. При 800 °С интенсивность в этой части спектра падает, дальнейшее повышение температуры закалки приводит к увеличению интенсивности и одновременному сужению линий Д1, Д2. Интенсивность линий Д3, Д4, а также интенсивность фоновой люминесценции [1] постоянно уменьшается.

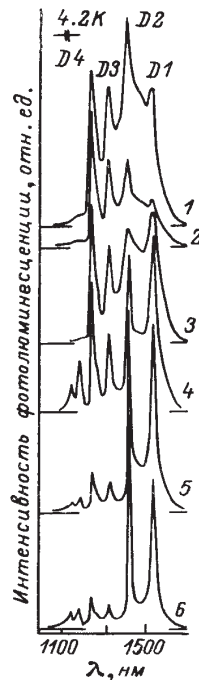


Рис. 1. Зависимости спектров ДФЛ от температуры закалки. 1 – спектр образца, деформированного при температуре 650 °С; температура закалки, °С: 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1100, 6 – 1200. Плотность дислокаций  $N_D \approx 10^9 \text{ см}^{-2}$

Наконец, с коротковолновой стороны от линии Д4 наблюдается возгорание новых полос люминесценции, одна из которых совпадает с линией связанного экситона, а вторая с энергией 1.04 эВ, очевидно, связана с дефектной структурой и обозначалась ранее как ДО.

На рис. 2 показана зависимость спектров люминесценции исходного недеформированного образца при закалке. Так же как и в случае деформированного образца, характерные изменения начинаются с температуры, закалки 800 °С и заключаются в заметном падении интенсивности линии связанного экситона, что означает появление дополнительных каналов рекомбинации. При закалке недеформированного образца от 1000 °С и выше в спектре возникает линия ДО и слабая широкая полоса, простирающаяся от 1 до 0.8 эВ.

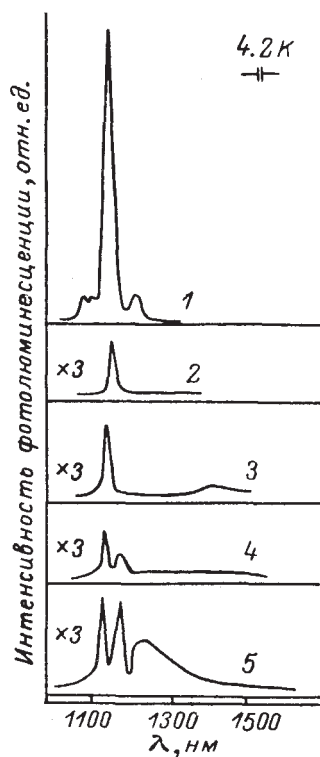


Рис. 2. Зависимость спектра люминесценции исходного образца (1) от температуры закалки (2-5). Температура закалки, °С: 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1000, 5 – 1200.

Состояния, возникающие в кристалле в результате закалки, исчезают при последующем отжиге. На рис. 3, 4 показана зависимость спектров закаленных деформированного и недеформированного образцов при изохронном отжиге. В спектре ДФЛ основные изменения касаются линии Д1, которая при отжиге заметно уширяется и смещается в коротковолновую область. В недеформированном образце при отжиге 700 °С восстанавливается интенсивность линий

связанного экситона, что свидетельствует о полном отжиге возникших при закалке дефектов, так как исчезают обусловленные ими дополнительные каналы рекомбинации. Нужно отметить, что изменения ДФЛ, возникающие при закалке и отжиге, делятся на две части. Так, уменьшение интенсивности фоновой люминесценции и линий Д3, Д4 при любой температурной обработке носит в основном необратимый характер, тогда как изменения в области линии Д1 зависят только от режима температурной обработки. На рис. 5 показано изменение спектра ДФЛ одного и того же образца при медленном и быстром охлаждении от температуры 1200 °С. Детальная запись зависимости области спектра с линиями Д1 и Д2 от характера термообработки показана на рис. 6.

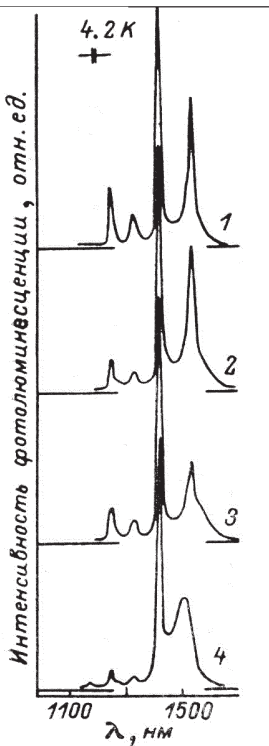


Рис. 3. Зависимость спектра ДФЛ деформированного образца, закаленного от 1200 °С (1) при последующем отжиге (2–4). Температура отжига, °С: 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700.

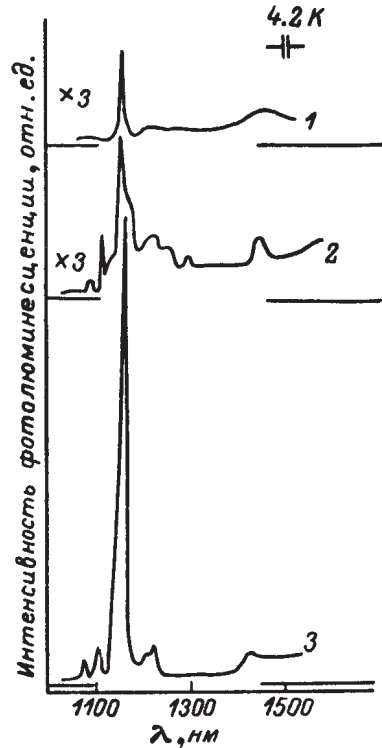


Рис. 4. Восстановление спектра люминесценции исходных образцов при отжиге после закалки от 1200 °С. Температура отжига, °С: 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700.

## 2. Обсуждение результатов

Ранее было показано [1], что при отжиге деформированных образцов и спектрах ДФЛ полностью исчезает линия Д6, интенсивность линий Д3, Д4 уменьшается до некоторого минимального уровня, характерного для данной дислокационной структуры, а интенсивность линий Д1, Д2 возрастает.

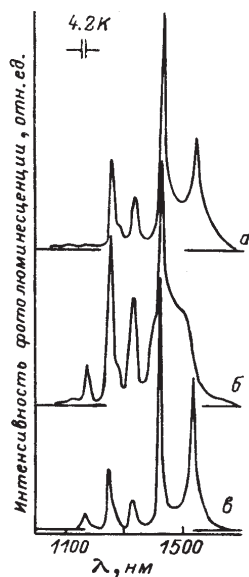


Рис. 5. Иллюстрация обратимого изменения спектров ДФЛ при отжиге и закалке. а – спектр ДФЛ после закалки, б – отжиг и медленное охлаждение (10 час) от 1200°C, в – вторичная закалка от 1200°C

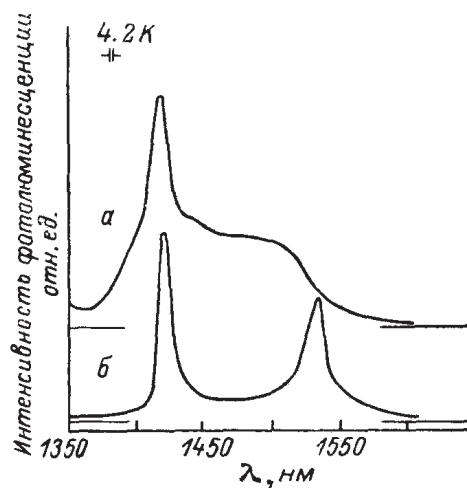


Рис. 6. Область спектра ДФЛ с линиями Д1 и Д2 после медленного охлаждения (а) и вторичной закалки (б)

Все эти явления также наблюдаются и при закалке образцов, так как перед каждой закалкой образцы выдерживались в течение 30 минут при температуре закалки для установления равновесного состояния. Явления, возникающие только при закалке, наблюдаются в области температур выше 900 °С. Прежде всего следует отметить заметное сужение линий Д1 и Д2. До настоящего времени не существует прямых данных, показывающих, что в этой области температур происходит испарение примеси с дислокаций. Если предположить, что сужение линий Д1, Д2 есть экспериментальное проявление очищения дислокаций от примеси, то обратный процесс осаждения примесей на дислокацию должен приводить к обратимым изменениям ширины линий. На рис. 5 и 6 показано изменение спектров закаленного образца при медленном охлаждении (10 часов) от температуры 1200 °С. Хорошо видно, что при этом вместо линии Д1 появляется широкая полоса, максимум которой лежит с коротковолновой стороны от линии Д1. Изменения в области линии Д2 значительно меньше и заключаются в небольшом уширении и коротковолновом смещении этой линии. Повторная закалка этого же образца вновь приводит к появлению узкой линии Д1 (рис 6, б). Таким образом, поведение линии Д1 при отжиге и закалке показывает, что в линии Д1 дают вклад по крайней мере два типа электронных переходов, соответствующих двум типам центров. Один из них предположительно связан с чистой дислокацией и имеет строго определенное энергетическое положение, соответствующее узкой линии Д1, наблюдающейся после закалки, второй, по-видимому, связан с комплексом, образуемым первым центром с атомами примеси, предположительно кислородом. Энергетическое положение второго центра будет



зависеть от количества атомов примеси в комплексе и взаимного расстояния между ними. Поэтому широкая линия, возникающая вместо Д1 при отжиге образцов, не имеет строгого энергетического положения. Возможно, что обсуждаемая в [1] полоса Д5 также связана с этими комплексами, так как она возникает в образцах в результате высокотемпературной деформации или отжига после пластической деформации при температурах ниже 1000°C, при которых еще не наблюдаются процессы распада дислокационно-примесных комплексов. Вопрос о природе примеси, влияющей на линии Д1, Д2, остается открытым. Однако из результатов [3], в которой наблюдалось характерное изменение этих линий при насыщении образцов кислородом, можно предположить, что при закалке образцов дислокации освобождаются от кислородной атмосферы. При условиях пластической деформации, обычно используемых в экспериментах, результирующая дислокационная структура крайне неоднородна как с точки зрения структуры отдельных дислокаций в смысле расщепления и реконструкции, так и по количеству захваченной примеси. Поэтому в спектре ДФЛ исходно деформированных образцов проявляется суперпозиция отдельных линий, зависящая от температуры и времени деформации и в меньшей степени от исходного примесного состава образцов.

Интегральная интенсивность спектров ДФЛ при закалке не уменьшается, хотя интенсивность экситонной люминесценции сильно уменьшается. Это указывает на высокую эффективность дислокационных излучательных каналов.

Таким образом, исследование зависимости спектров ДФЛ от термической обработки образцов показывает, что в общем случае произвольной деформации в спектре ДФЛ наряду с линиями, ответственными за дислокационные центры, наблюдаются переходы, соответствующие дислокационно-примесным комплексам. Это означает, что уже в процессе деформации дислокации собирают вокруг себя примеси и в конечном итоге деформированный образец содержит как чистые дислокации, так и дислокационно-примесные комплексы. При температуре закалки выше 100°C концентрация таких комплексов уменьшается и получаемые спектры ДФЛ больше относятся к «чистым» дислокациям. Возможность очищения дислокаций от примеси при температуре выше 1000 °C подтверждается результатами [4], в которой измерялась зависимость стартовых напряжений от температуры деформации и было показано, что при температуре выше 1050 °C стартовые напряжения резко уменьшаются.

Возникновение дополнительной полосы ДО с энергией 1.04 эВ в спектрах исходных и деформированных образцов связано с образованием закалочных дефектов. Аналогичная полоса люминесценции возникает в деформированных образцах после дополнительной деформации при температуре 420 °C [5]. Структурные исследования таких образцов обнаружили большое количество дефектов упаковки. Возможно, что при закалке также образуются дефекты упаковки.

## Литература

1. Осипьян Ю.Л., Ртищев А.М., Штейнман Э.Л. ФТТ, 1984, т. 26, № 6, с. 1772–1776.
2. Дроздов И.Л., Патрин А.Л., Ткачев В.Д. Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 23, № 11, с. 637–653.
3. Drozdov N.A., Patrin A.A., Tkachev V.D. Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 64, № 1, p. 63–65.
4. Farber B.Ya., Nikitenko V.I. Phys. St. Sol. (a), 1982, vol. 73, № 1, p. K141 – K144.
5. Weber E.R., Alexander H. J. Phys. 1983, vol. C4–44, № 9, p. 319–328.

М.Г. Мильвидский, Ю.А. Осипьян, И.А. Смирнова,  
Э.В. Суворов, Е.В. Шулаков

## НАБЛЮДЕНИЕ МАКРОДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ\*

Методом секционной топографии исследовались бездислокационные кристаллы Si большого диаметра с осью роста [001], выращенные по методу Чохральского в вакансионном режиме. Содержание кислорода составляло  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Образцы подвергались термообработке в нейтральной атмосфере. На экспериментальных топограммах обнаружены макродефекты с размерами до 1 см, проявляющиеся на изображении как возмущение динамической интерференционной картины совершенного кристалла. Указанные дефекты не имеют кинематического изображения и не регистрируются методами проекционной топографии и двухкристального спектрометра. Наблюдаемые объемные макродефекты являются областями, имеющими отличный от остальной части образца коэффициент преломления, и представляют собой, по-видимому, стабильную флуктуацию концентрации микродефектов.

### ВВЕДЕНИЕ

Дефекты кристаллической структуры существенным образом влияют практически на все свойства кристаллов. Особенно показательны в этом отношении полупроводниковые материалы. Для высокосовершенных бездислокационных монокристаллов кремния характерны дефекты с очень слабыми и быстро убывающими упругими полями – ассоциаты собственных точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов), в том числе нанопоры и дисперсные кислородсодержащие преципитаты. Как установлено, в последнее время именно эти дефекты определяют в значительной степени разброс параметров в современных интегральных схемах и именно их наиболее трудно контролировать в исходных монокристаллах.

Дефекты такого рода можно изучать методами просвечивающей электронной микроскопии на специально приготовленных тонких фольгах в локальных областях с размерами порядка сотни микрометров. Использование этого метода сильно ограничивает возможности исследования, так как практически не позволяет наблюдать пространственное распределение дефектов в объеме больших кристаллов.

---

\* Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 6. – С. 5–11

Целью настоящей работы является изучение возможностей применения рентгеновских топографических методов для исследования «слабых» дефектов в высокосовершенной кристаллической матрице. В отличие от электронной микроскопии методы рентгеновской топографии позволяют изучать большие объемы и поверхности кристаллов, что является чрезвычайно важным для оценки совершенства кремниевых пластин большого диаметра.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бездислокационные кристаллы Si большого диаметра с осью роста [001] были выращены по методу Чохральского в вакансионном режиме. Содержание кислорода в них  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Из слитка кремния были вырезаны пластины перпендикулярно оси роста с ориентацией (001) и вдоль оси роста с ориентацией (010). После полировки поверхности пластины (001) имели толщину 670 мкм, а пластины (010) – 1020 мкм. Далее они подвергались многоступенчатой термообработке в нейтральной атмосфере в следующих режимах: образцы (001) –  $1000^\circ\text{C} / 15 \text{ мин} + 650^\circ\text{C} / 16 \text{ ч}$ , образцы (010) –  $1000^\circ\text{C} / 15 \text{ мин} + 650^\circ\text{C} / 8 \text{ ч} + 800^\circ\text{C} / 4 \text{ ч} + 1000^\circ\text{C} / 8 \text{ ч}$ .

В качестве основных методов исследования использовались секционная рентгеновская топография [1–3] и проекционная топография (метод Ланга [4]) в геометрии на прохождение. Эти методы обычно применяются для наблюдения динамического интерференционного контраста и выявления дефектов в монокристаллах высокого совершенства.

В эксперименте использовался острофокусный генератор рентгеновских лучей D4-C (Япония) с диаметром оптического фокуса 20 мкм и неполяризованное характеристическое излучение  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ . Экспериментальная схема была реализована на основе камеры Ланга А-4. Топограммы регистрировались на ядерные фотопластинки типа МР.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены фрагменты секционной топограммы тонкой кристаллической пластины Si толщиной 1020 мкм с ориентацией поверхности образца (010). На них хорошо видны искажения геометрии динамической интерференционной картины, которые захватывают всю ширину палатки Бормана и проявляются в виде резкого искривления маятниковых полос. В центре сбоев интерференционной картины наблюдается область пониженного контраста с шириной вдоль секционной топограммы  $\sim 50$  мкм. Ниже и выше сбоев на рис. 1а и 1в интерференционная картина отличается как по контрасту изображения, так и по смещению полос относительно друг друга. Последний эффект хорошо виден визуально, если смотреть вдоль интерференционных полос под малым углом к плоскости изображения. Обратим внимание, что искажение интерференционной картины на рис. 1а повторяется на рис. 1в, но с противоположной ориентацией. Расстояние между этими сбоями составляет 3.2 мм. Ниже такие сбой будем называть парными. Искажение картины в центре рис. 1б носит локальный характер.

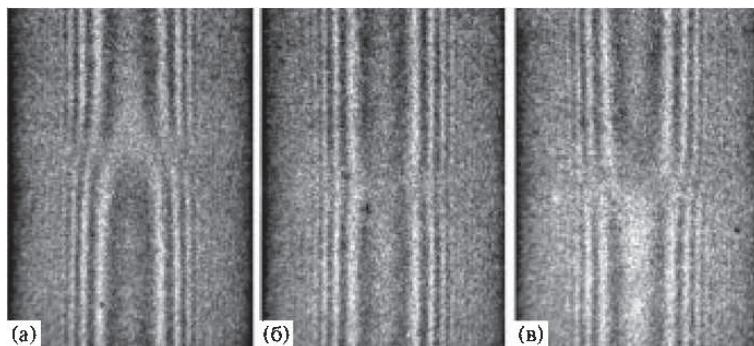


Рис. 1. Фрагменты секционной топограммы кремния. Ориентация поверхности образца (010), отражение 400, ширина изображения фрагментов 533 мкм.

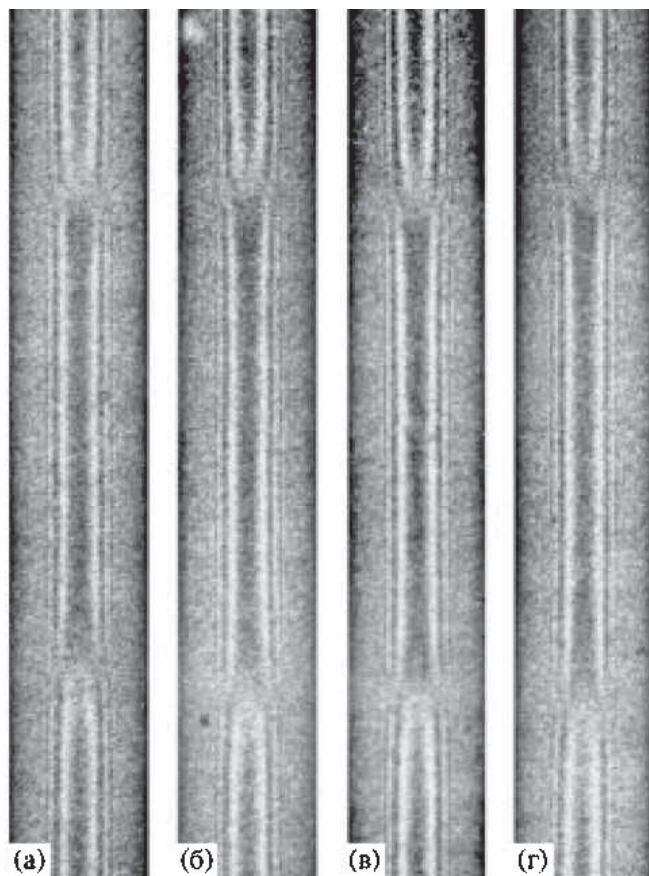


Рис. 2. Фрагменты секционных топограмм кремния, полученных при смещении образца вдоль вектора дифракции на 0 (а), 3 (б), 6 (в) и 9 (г) мм. Ориентация поверхности образца (001), отражение 220, ширина изображения фрагментов 248 мкм.

На рис. 2 представлены фрагменты секционных топограмм образца толщиной 670 мкм с ориентацией поверхности (001), полученных при смещении кристалла вдоль вектора рассеяния. На фрагментах хорошо видны парные сбои интерференционной картины с ориентацией отличной от картины на рис. 1. В центре фрагментов наблюдается интерференционная картина, соответствующая кристаллу высокого совершенства, на периферии – резкое искривление динамических интерференционных полос и далее снова картина совершенного кристалла. Расстояние между участками со сбоями интерференционных полос изменяется от 890 (рис. 2а) до 840 мкм (рис. 2г).

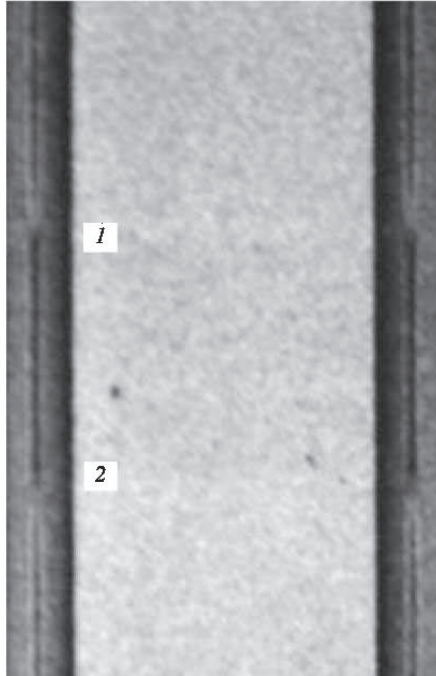


Рис. 3. Фрагмент проекционной топограммы кремния. Ориентация поверхности образца (001), отражение 220, ширина изображения 1600 мкм. Положения областей сбоя интерференционной картины на секционных топограммах отмечены цифрами 1 и 2.

Обращает на себя внимание то, что изображение данных дефектов не имеет кинематического контраста и связано, в основном, с изменением геометрии динамической интерференционной картины. Как следствие, эти искажения на проекционных топограммах не наблюдаются. На рис. 3 показан фрагмент проекционной топограммы участка образца, секционные изображения которого представлены на рис. 2. Сканирование кристалла проводилось в области, в которой наблюдались парные сбои интерференционных полос. На краях топограммы присутствуют секционные изображения, связанные с остановкой образца при реверсе направления сканирования. Сканирование проводилось со щелью 20 мкм, тогда как секционные топограммы снимались со щелью 8

мкм. Как следствие, линейное разрешение и контраст секционных изображений, зарегистрированных на краях топограммы, существенно ниже. Тем не менее области сбоев интерференционных полос и потери контраста на секционных изображениях просматриваются отчетливо. На собственно проекционной топограмме следы от сбоев интерференционных полос на секционных топограммах не просматриваются, топограмма имеет практически однородный матовый серый контраст. Область между сбоями интерференционной картины (горизонтальная полоса между метками 1 и 2 на рис. 3) имеет чуть большую интенсивность. Этот эффект очень слабый и фактически заметен только на оригинальных фотографиях. В то же время он свидетельствует о том, что рассматриваемая область отличается по совершенству от других участков кристалла.

**Выводы по экспериментальным результатам.** Анализ секционных и проекционных топограмм, представленных выше, свидетельствует о наличии в кристаллах весьма необычных дефектов. Эти дефекты не имеют кинематического изображения и практически не видны на проекционных топограммах. Наблюдаемые объемные дефекты, по-видимому, являются областями в кристалле, имеющими отличное от соседних областей значение коэффициента преломления, что и приводит к сбоям интерференционных полос.

## ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТА

**Изображение идеального кристалла.** Дифракционный контраст секционных топограмм идеальных кристаллов формируется интерференционным взаимодействием динамических волновых полей и определяется только отношением толщины кристалла к экстинкционной глубине. При симметричной дифракции по Лауэ распределение интенсивности на выходной поверхности кристалла для точечного источника излучения описывается выражением [5]:

$$I(x) = \exp(-\mu t / \cos \theta) J_0^2[\pi(t / \tau)(1 - \sigma^2)^{1/2}] \quad (1)$$

Здесь  $J_0$  – цилиндрическая функция Бесселя нулевого порядка,  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения,  $t$  – толщина кристалла,  $\theta$  – брэгговский угол,  $\tau$  – экстинкционная глубина. Параметр  $\sigma = x / t \cdot \operatorname{tg} \theta$  изменяется внутри палатки Бормана от -1 до 1. Выражение (1) описывает картину осцилляций (интерференционных полос) на топограмме в случае малого поглощения ( $\mu t / \cos \theta < 3$ ). В центре изображения – медленные осцилляции. К краям частота осцилляций существенно нарастает с увеличением их амплитуды. При изменении отношения  $t / \tau$  интерференционная картина также имеет осциллирующий характер с квазипериодом равным единице. Распределения интенсивности в палатке Бормана  $I(x)$  существенно асимметричны относительно экстремумов функции  $I(0, t / \tau)$ . Если выбрать любой из максимумов функции  $I(0, t / \tau)$ , то на его склоне с меньшими значениями  $t / \tau$  в центре распределения  $I(x)$  всегда максимум, а на противоположном склоне – всегда минимум. Это позволяет по экспериментальным топограммам уже на качественном уровне судить об изменении отношения  $t / \tau$ .



Экспериментальные распределения интенсивности, полученные на лабораторных источниках излучения, существенно отличаются от выражения (1). Это связано, во-первых, с тем, что излучение рентгеновских трубок является неполяризованным и экстинкционные глубины  $\tau$  для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации различаются:  $\tau_\pi = \tau_\sigma / |\cos 2\theta|$ . Так для отражения 220 Si при излучении  $\text{MoK}_{01}$   $\tau_\sigma = 36.67$  и  $\tau_\pi = 39.35$  мкм. Для 400 Si  $\tau_\sigma = 43.11$ ,  $\tau_\pi = 49.93$  мкм [6]. Результирующая картина для неполяризованного излучения описывается как:

$$I_{\sigma+\pi}(x) = I_\sigma(x) + I_\pi(x)\cos^2 2\theta \quad (2)$$

Как следствие, полученное изображение имеет более сложный характер и представляет собой наложение интерференционных картин для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации со слабо отличающимся периодом.

Вторым существенным моментом является то, что изображение формирует протяженным источником излучения. При этом в случае, если размер фокуса трубки в плоскости рассеяния существенно больше ширины входной щели, то сама щель играет роль протяженного некогерентного источника [7]. И наблюдаемая на топограмме интерференционная картина описывается сверткой распределения интенсивности (2) с функцией пропускания входной щели.

На проекционных топограммах описанный выше тип контраста будет размываться, так как структура интерференционных полос не связана с определенной областью образца.

**Формирование изображения дефектов.** Изображение дефектов в кристаллах высокого совершенства определяется двумя типами контраста: динамическим и кинематическим. Динамический контраст дефектов проявляется как картина интерференционных полос вокруг прямого изображения дефекта. На проекционных топограммах этот контраст также будет размываться, так как геометрия и структура этих полос зависит от положения дефекта в палатке Бормана. Динамические интерференционные полосы очень чувствительны к степени совершенства кристалла и определяются дальними полями напряжений, вызванных дефектами. Так, при плотности дислокаций большей, чем  $10^3 \text{ см}^{-2}$ , они размываются.

Кинематический (или экстинкционный) контраст связан со значительными вариациями межплоскостного расстояния и ориентации отражающих плоскостей вблизи ядра дефекта. Как следствие, рассеянию излучения в искаженной области соответствует существенно более широкий угловой спектр падающей волны, и кинематическое изображение резко выделяется на топограмме по интенсивности. Кинематическое изображение переносится на выходную поверхность образца вдоль направления дифрагированной волны. Фактически кинематическое изображение и является прямым изображением искаженной области. Оно привязано к локальной области образца и, соответственно, воспроизводится на топограммах сканирования. Таким образом, ядру искаженной области отвечает кинематический контраст, а на периферии в области слабых искажений формируется динамическое интерференционное изображение дефекта.



## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вернемся к обсуждению экспериментальных топограмм на рис. 1-3. Видно, что все представленные на топограммах дефекты имеют одну природу. На изображениях наличие этих дефектов в объеме кристалла выражается как нарушение геометрии интерференционных полос и некоторое размытие контраста в этой области. Обратимся к рис. 1. Он более контрастный, на нем существенно выше видность интерференционной картины. В центре изображения фрагмента 1а отчетливо видна фигура в виде Y-образной вилки с двумя зубцами, по форме напоминающая камертон. Периферийные интерференционные полосы огибают эту вилку, существенно искривляясь в области ее ветвления. Полосы выше и ниже вилки смещены друг относительно друга и имеют разный период.

Согласно выражению (1) структура распределения интерференционных полос определяется отношением  $t/\tau$ . Предположим, что изменилась толщина кристалла  $t$ , тогда по характеру изменения интенсивности в центре палатки Бормана можно сделать следующие заключения: в верхней части топограммы на рис. 1а толщина кристалла  $t=1020$  мкм. Идем сверху вниз. Видно, что при подходе к искажению область минимума интенсивности расширяется, что соответствует плавному увеличению толщины кристалла. Далее, в области ветвления интерференционных полос на расстоянии примерно в 100 мкм функция  $I(0, t/\tau)$  резко выходит на максимум, что соответствует увеличению толщины кристалла на величину порядка  $0.6t$ , т.е. почти на 28 мкм (образование ступеньки). Появление нового минимума в распределении интенсивности в центре палатки Бормана и его последующее расширение свидетельствует о том, что после резкого скачка толщина кристалла продолжает увеличиваться и плавно выходит на новое стационарное значение. Полное изменение толщины кристалла составляет  $\approx 0.75t$  или  $\approx 35$  мкм. Ступеньку на образце высотой 28 мкм можно легко заметить невооруженным глазом. Но ее нет. Такое же заключение можно сделать просто из вида топограммы. Ширина палатки Бормана равна  $2t \cdot tg\theta$ , т.е. пропорционально толщине образца. По внешним краям изображения хорошо видно, что никаких резких изменений ширины изображения не наблюдается. Все это однозначно свидетельствует о том, что наблюдаемый интерференционный эффект связан с уменьшением экстинкционной глубины или другими словами с улучшением совершенства кристалла. Ниже, для простоты, будем использовать термин «эффективная толщина» образца, понимая под изменением эффективной толщины образца – изменение его совершенства.

На топограмме 1в мы видим Y-вилку интерференционных полос с противоположной ориентацией по сравнению с рис. 1а. Ниже области искажения интерференционных полос эффективная толщина образца уменьшается фактически до начального значения. Здесь надо отметить следующее. Искажения типа вилка встречались как на секционных топограммах от разных участков кристалла, так и на разных образцах. На отдельных топограммах встречались как единичные, так и парные вилки, имеющие противоположную ориентацию. Но никогда не встречались две подряд однонаправленные вилки. Все это позволяет говорить о том, что дефектом, по-видимому, является область между двумя парными

вилками. Об этом также свидетельствует изменение интегральной интенсивности на проекционных топограммах. Искажения интерференционной картины происходят на границе дефекта и матрицы. Иначе говоря, в кристаллах присутствуют макрообласти с размерами до сантиметра, отличающиеся своим совершенством. Области между двумя встречными Y-вилками (рис. 1), имеют более высокое совершенство, а области с Y-вилками, направленными навстречу друг другу своими ножками – более низкое (рис. 2). Статический фактор Дебая–Валлера матрицы и дефекта (рис. 1) отличается на величину 0.035.

Перейдем к обсуждению возможной природы наблюдаемых выше дефектов. Видно, что совершенство кристалла, или точнее средний дальний порядок, до области сбой полос и после нее приблизительно одинаковые. Это также подтверждается методом двухкристального спектрометра: анализ формы и ширины кривых качания не выявил существенных изменений совершенства кристалла в области дефекта. Аналогией для рассматриваемого случая является уменьшение рассеивающей способности кристалла при повышении температуры из-за увеличения амплитуды колебаний атомов. Изменяется интегральная интенсивность дифрагированного пучка, но ширина кривой качания остается практически прежней. Другим примером являются статистически распределенные в образце микродефекты малой мощности, не создающие существенных деформаций кристаллической решетки. В этом случае наблюдаемые искажения структуры интерференционных полос на экспериментальных снимках следует отнести к наличию в исследуемых образцах локальных областей с разной концентрацией таких дефектов.

В изученных нами образцах такими дефектами, скорее всего, являются дисперсные кислородсодержащие преципитаты. Хорошо известно, что в выращенных методом Чохральского монокристаллах Si наблюдается характерная периодическая неоднородность распределения кислорода по «полосам роста». В процессе использованной нами многоступенчатой термообработки пластин со средним содержанием кислорода  $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  происходит распад пересыщенного по кислороду твердого раствора с образованием дисперсных кислородосодержащих преципитатов. Неоднородное распределение кислорода в исходных монокристаллах приводит к соответствующему неоднородному распределению кислородных преципитатов в термообработанных пластинах. В результате содержание преципитатов в соседних участках таких пластин может весьма существенно различаться [8–10]. Это, по-видимому, и вызывает появление наблюдавшихся нами эффектов. Учитывая значительные изменения показателя преломления в разных областях, которое демонстрируется секционными топограммами, можно предположить, что эти области образца могут отличаться и по другим физическим характеристикам.

Рассмотрим теперь границы между этими областями. В этом случае уже нельзя говорить о равномерном распределении микродефектов. В локальной области вблизи границы имеется явно выраженный градиент их концентрации, а, следовательно, и изменение совершенства кристалла. В этом случае кроме динамического контраста должен наблюдаться и кинематический. Однако изменение контраста на проекционной топограмме, представленной на рис. 3, находится на пределе восприятия и нельзя сделать определенный вывод.

Поясним причины высокой чувствительности метода секционной топографии к регистрации рассматриваемых дефектов. При динамическом режиме рассеяния все физически измеримые величины определяются  $h$ -коэффициентом фурье-разложения поляризуемости кристалла. Предположим, что этот коэффициент изменился на 3%. Тогда интенсивность, ширина кривой дифракционного отражения и экстинкционная глубина также изменятся на 3%. Геометрия динамической интерференционной картины определяется отношением  $t/\tau$  и имеет квазипериод равный единице, т.е. зависит от дробной части  $t/\tau$ . Для образца с  $t = 1020$  мкм экстинкционная глубина укладывается по толщине 22 раза. Отсюда следует, что параметр  $t/\tau$  изменится на 66%. Другими словами это означает, что метод секционной топографии в 22 раза чувствительней к рассматриваемым дефектам, чем методы проекционной топографии и двухкристального спектрометра.

**Моделирование дифракционного изображения.** В качестве объекта для моделирования были выбраны топограммы рис. 1 и соответствующие им параметры экспериментальной схемы: 400 Si, неполяризованное излучение  $MoK_{\alpha 1}$ . После расчетов топограмм для точечного неполяризованного источника излучения, изображение в плоскости рассеяния сворачивалось с функцией щели  $rect(x/L_x)$ , где ширина входной щели  $L_x = 8$  мкм. Аналогичная операция проводилась и в перпендикулярном направлении для  $L_y = 20$  мкм.

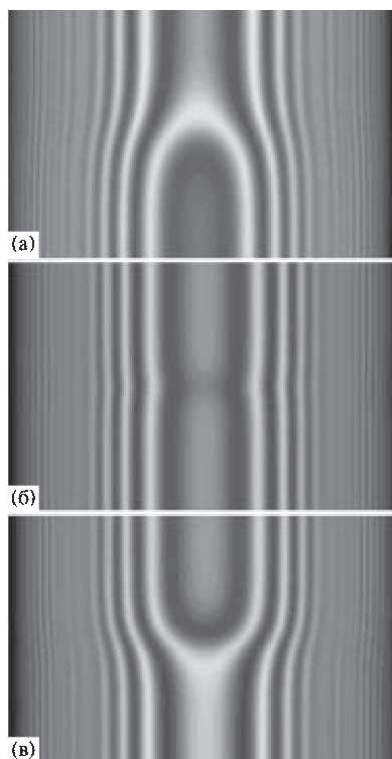


Рис. 4. Моделирование изображения секционных топограмм, соответствующих экспериментальным снимкам на рис. 1.

Результаты моделирования представлены на рис. 4. Из них следует, что структура интерференционных полос хорошо согласуется с экспериментальными топограммами. На периферии расчетных топограмм видны полосы с малым периодом, отсутствующие на экспериментальных топограммах. Это обстоятельство связано с не совсем корректным описанием свойств реальной входной щели. Дело в том, что танталовые пластины, образующие губки щели, имеют клиновидную форму и через них проникает рентгеновское излучение. Более точное математическое описание соответствует функции  $rect(x/L_s)$ , но с боковыми крыльями описываемыми выражением  $\exp[-\mu\alpha(|x| - L/2)\theta(|x| - L/2)]$ , где  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения щели,  $\alpha$  – клиновидность пластин,  $L$  – ширина щели,  $\theta$  – тета-функция.

При математическом моделировании дифракционного изображения дефектов оказалось возможным с достаточной точностью воспроизвести структуру интерференционных полос. Однако не удалось получить в полной мере размытость изображения в областях сбоев интерференционных полос, которая присутствует на экспериментальных топограммах.

## ВЫВОДЫ

Подводя итог сказанному, можно утверждать, что в исследованных нами бездислокационных пластинах Si присутствуют дефекты, представляющие собой объемные макрообласти, в которых изменяются дифракционные характеристики кристалла, например, такие как действительная часть поляризуемости, или иными словами коэффициент преломления. Причем изменения эти очень незначительны.

Описанные выше дефекты уверенно наблюдаются только методом секционной топографии как искажение динамической интерференционной картины совершенного кристалла. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого дефектообразования является неравномерное распределение в объеме исследованных термообработанных пластин дисперсных кислородсодержащих преципитатов, обусловленные неравномерным распределением кислорода в исходных монокристаллах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты № 00-02-17314 и № 98-02-16652.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lang A.R. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 597.
2. Lang A.R. // Acta Met. 1967. V. 5. P. 358.
3. Indenbom V.L., Nikitenko V.I., Suvorov E.V., Kaganer V.M. // Pys. Stat. Sol. (a). 1978. V. 46. P. 379.
4. Lang A.R. // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 249.
5. Инденбом В.Л., Чуховский Ф.Н. // УФН. 1972. Т. 107. С. 229.
6. Пинскер З.Г. // Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 462 с.
7. Aristov V.V., Kohn V.G., Polovinkina V.I., Snigirev A.A. // Phys. Stat. Sol.(a). 1982. V. 72. P. 483.
8. Borghesi A., Pivac B., Sassella A., Stella A. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77(9). P. 4169.
9. Sugita Y., Sugiyama H, Iida S., Kawata H. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 1903.
10. Li M., Mai Z.-H., Cui S.-F. // Acta Cryst. 1994. V. A50. P. 725.

---

## ЧАСТЬ III

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Работы Ю.А. Осипяна и его сотрудников, посвященные исследованию сверхпроводимости, периодически публиковались, начиная с 1987 г, т.е. во время огромного интереса к этой области, который возник после обнаружения Мюллером и Беднорцем в лантан-стронциевых оксидах сверхпроводящего перехода при температуре  $T_c$  выше 36 К [J.G. Bednorz, K.A. Muller, Z. Phys. B64, 189, (1986)]. Это открытие положило начало эпохе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Уже в 1987 году в ИФТТ были синтезированы керамические системы  $YBaCuO$ , а затем выращены и монокристаллы с  $T_c$  выше температуры жидкого азота. Нельзя переоценить большую организационную роль Ю.А. Осипяна в пропаганде исследований в области высокотемпературной сверхпроводимости не только в ИФТТ, но и в масштабе всей страны в целом. Как известно, в этот период он возглавлял всесоюзную программу по ВТСП. Интерес к сверхпроводниковой тематике не был случайным для Ю.А.: ещё в 1969 году он предложил при поступлении в ИФТТ одному из авторов настоящего предисловия (Л.Я.В) заняться влиянием дислокаций на сверхпроводимость в кристаллах, тематикой, довольно неожиданной в тот период. Статьи Ю.А.Осипяна по высокотемпературной сверхпроводимости можно примерно разбить на четыре раздела: электромагнитные свойства, структурные исследования, механические свойства и допирование галогенидами. Представленные в сборнике работы являются только частью его публикаций по этой теме (все-го их около сорока); именно они, как нам представляется, являются наиболее важными и выдержавшими испытание временем.

Исследования электромагнитных свойств представлены работами по измерению электросопротивления, намагниченности, наблюдению вихрей Абрикосова (методом декорирования). На основе этих исследований в кристаллах  $YBaCuO$  (123) впервые определен объёмный характер сверхпроводимости, визуализированы вихри Абрикосова, обнаружен их пиннинг на двойниковых

границах. Эти первые эксперименты позволили подтвердить то, что сверхпроводимость возникает во всем объеме образца (а не на поверхности или в области двойниковых границ) и образуется электронными парами, как и в низкотемпературных сверхпроводниках. В этих работах были изучены особенности вихревой структуры ВТСП, измерены анизотропные свойства. Наряду с изучением вихревой структуры методом декорирования магнитными частицами активно развивался магнитооптический метод исследования магнитной структуры ВТСП, который в настоящее время активно используется во всем мире. Рентгеноструктурные, электронномикроскопические и оптические исследования посвящены, в основном, изучению структурных переходов и двойниковых границ в YBaCuO (123). Отдельный цикл работ связан с влиянием замены кислорода в соединениях 123 на галогениды (хлор, бром, йод). Эти исследования были очень важны в начальный период изучения ВТСП, поскольку структурные особенности и отклонения от стехиометрии играют решающую роль для возникновения свободных носителей заряда в этих новых сверхпроводниках. В керамических образцах и монокристаллах высокотемпературных сверхпроводников были также исследованы механические свойства в широком диапазоне температур.

*Л.Я. Винников, В.В. Рязанов*

Ю.А. Осипьян, Н.С. Афоникова, Г.А. Емельченко, Т.К. Парсамян,  
И.М. Шмытько, В.Ш. Шехтман

### ПОЛИДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_3O_7^*$

Методами рентгендифракционного анализа в кристаллах иттрий-бариевого купрата обнаружена система ориентированных структурных доменов. Возникновение правильной субструктуры связывается с высокотемпературным переходом мартенситного типа из тетрагональной фазы в орторомбическую ( $P4/mmm \rightarrow Pmmm$ ).

Дифракционное исследование кристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$  было предпринято для выявления особенностей реальной структуры, связанных с возможным протеканием фазового перехода [1] в высокотемпературном интервале. Были выращены монокристаллы  $YBa_2Cu_3O_7$  медленным охлаждением расплавленной смеси оксидов  $Y_2O_3$ ,  $BaO$  и  $CuO$ . Кристаллы имели форму прямоугольных пластинок черного цвета с зеркальными гранями размером до 1,5 мм в поперечнике и толщиной 30–50 мкм.

Рентгеновские исследования проводились путем съемки при комнатной температуре лауэграмм, рентгенограмм качания и неподвижного кристалла, топограмм углового сканирования с использованием аппаратов УРС-60, ДЮН-3, УРС-0,02, камеры РКВ-86. Симметрия расположения пятен на лауэграммах отвечает дифракционному классу  $mmm$ . По рентгенограммам качания ориентированного кристалла определены постоянные орторомбической решетки  $a = 3,86$  А,  $b = 3,92$  А,  $c = 11,59$  А; систематические погасания рефлексов не обнаружены, что позволяет в соответствии с литературными данными [2] отнести кристалл к пространственной группе  $Pmmm$ .

Характерной особенностью всех образцов является размытие либо разбиение дифракционных пятен, указывающее на развитую субструктуру. Существенно, что рефлекс субструктуры располагаются не беспорядочно, а образуют ориентированные сочетания, строго заданные кристаллографическими индексами отражений. Так, на рис. 1, а представлены схематически лауэграммы, на которых видно, что плоскости, параллельные  $[001]$  дают расщепление

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46, вып. 5. – С. 189–192.



рефлексов вдоль периметра зонального эллипса. В противоположность этому рефлексы, принадлежащие зоне  $[100]$  (рис. 1,б), расщеплены поперек периметра зонального эллипса. При этом хорошо видно, что рефлексы типа  $(001)$  во всех порядках отражения остаются сфокусированными нерасщепленными точками. Все эти особенности дифракционной картины непротиворечивым образом объясняются при детальном кристаллографическом анализе предполагаемой трансформации решеток путем однородного сдвига. При этом главным утверждением является то, что данная структура образовалась путем двойникового прототипной (исходной) тетрагональной решетки по системе  $\{110\} / \{110\}$ .

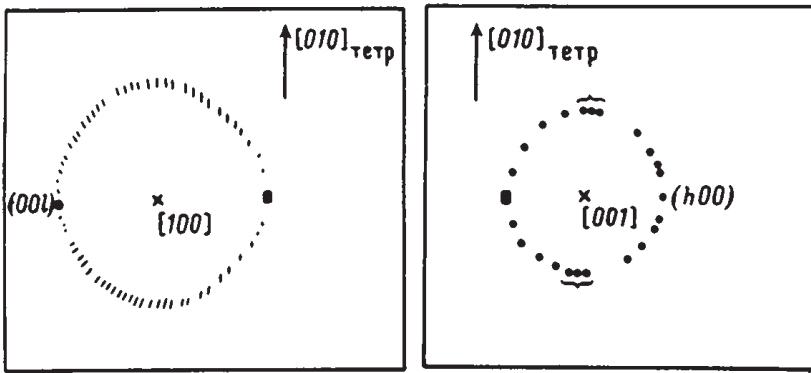


Рис. 1. Схема лауэграмм монокристалла  $YBa_2Cu_3O_7$ ;  $a$  – ось зоны рефлексов параллельна  $[100]_{тетр}$  фазы;  $b$  – ось зоны рефлексов параллельна  $[001]_{тетр}$

На схеме рис. 2,  $a$  показано, как путем наклона сторон квадрата OEDB на произвольный угол  $\phi$  исходная решетка может быть преобразована в прямоугольную с элементарной ячейкой OABC. В этом варианте двойникового сдвига новая фаза образуется в ориентационном состоянии (ОС) I, а зеркально-симметричный домен обозначен II. В альтернативной системе двойникового возникают домены III и IV (см. рис. 2, б). Соответственные изменения претерпевает дифракционная картина. На рис. 2, г показана суперпозиция обратных решеток всех четырех ОС. Обратим внимание, что в этой схеме с однородными деформациями осуществляется переход из группы  $4/m\bar{m}m$  в ее подгруппу  $mmm$ , а в совокупной обратной решетке сохраняется симметрия исходной тетрагональной фазы. Представленная кристаллометрическая модель полностью соответствует наблюдаемым дифракционным картинам. В такой схеме только узлы типа  $(00l)$  обратной решетки остаются неизменными при переходе, а компоненты расщепления других узлов лежат в плоскостях, параллельных  $x * y * 0$ . Тогда очевидными становятся и особенности расщепления рефлексов вдоль зонального эллипса на рис. 1, б.

Итак, проведенный анализ показывает, что в реальной структуре кристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$  могут быть представлены субзерна четырех ОС орторомбической фазы.

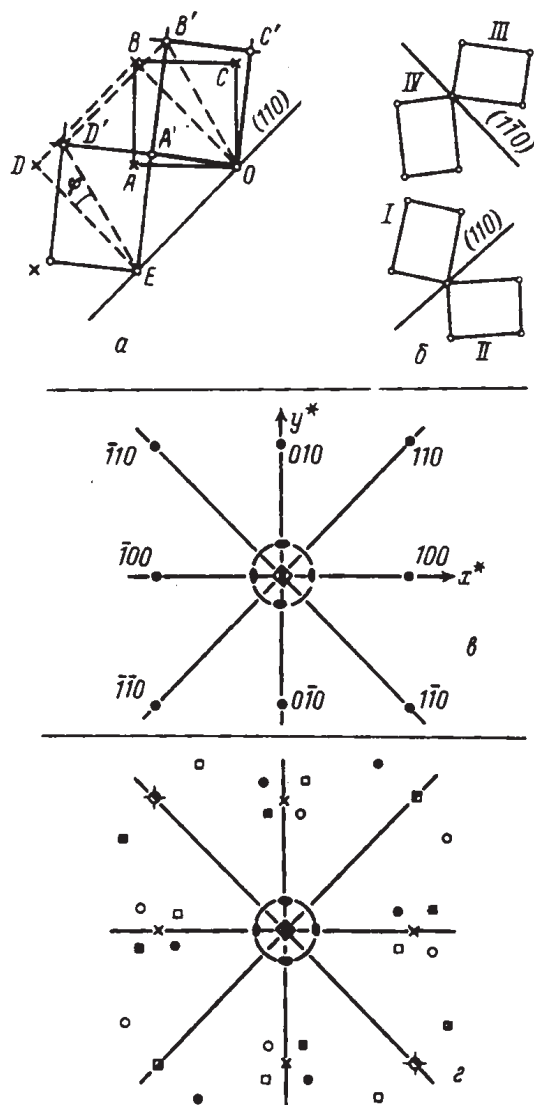


Рис. 2. Двойникование тетрагональной решетки по системе  $\{110\}/\{110\}$ : а – схема двойникования, б – совокупность образовавшихся 4 ОС, в – фрагмент обратной решетки исходной фазы, z – суперпозиция обратных решеток четырех ОС орторомбической фазы, x-положения узлов тетрагональной фазы

Прямой эксперимент подтверждает этот вывод. На снимках рис. 3, а, полученных методом топографии углового сканирования [3], видны 4 группы контрастных дифракционных изображений кристалла (отражение  $(200) CuK_{\alpha}$ ). Измерения вертикальной составляющей расщепления, проведенные по этим топограммам, дают значения угла двойникования  $\phi = 0,9^{\circ}$ . Независимое

определение угла  $\phi$  может быть проведено согласно схеме рис. 2, а, если известны параметры  $a$  и  $b$  орторомбической ячейки (для близких значений параметров справедливо соотношение  $\phi \approx 1 - (a/b)$ ). Величина  $\phi = 0,86^\circ$ , полученная при таком расчете, соответствует данным промера топограммы.

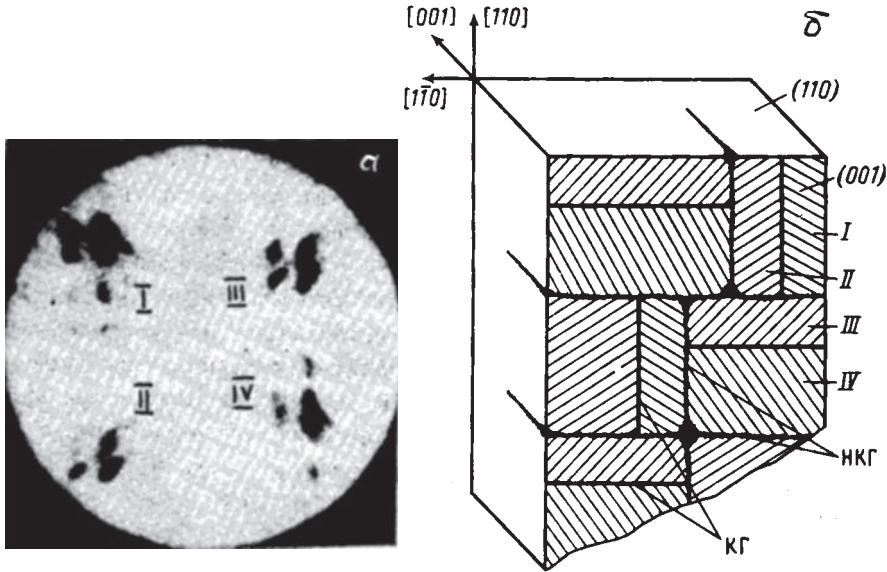
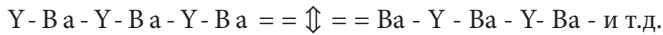


Рис. 3. а – Топограмма углового сканирования. Отражение (200)  $\text{CuK}\alpha$ , I, II, III, IV – отражения от четырех ориентационных состояний; б – схема полидоменного кристалла орторомбической фазы. КГ – когерентная граница, НКГ – некогерентная граница

Полученные результаты позволяют построить предварительную модель субструктуры низкотемпературной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , представленную на рис. 3, б. Обратим внимание на характерное разбиение кристалла орторомбической фазы параллельно  $\{110\}$  исходной тетрагональной фазы двумя типами плоских границ: когерентными (КГ), каковыми являются инвариантные плоскости двойникования, и некогерентными (НКГ), которыми отделены друг от друга доменные комплексы. Соответственно имеются и два характерных размера наблюдаемых элементов субструктуры. Для структурного домена одного ОС толщина оценивается по нашим данным от 10 мкм и ниже. Для доменного комплекса, состоящего из ОС I + II либо III + IV поперечный размер, оцениваемый по топограмме — от 50 мкм и выше. В этой модели естественной является и упоминаемая уже в литературе антифазная плоская граница ориентации (001), отвечающая «пересшиванию» цепочки вдоль оси  $z$ :



Представленная картина обнаруживает сходство с доменной структурой одноосного сегнетоэлектрика  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), детально изученного ранее [4, 5]. Заметим, что для KDP сейчас уже имеются экспериментальные данные о кон-

фигурации некогерентной границы. При этом зафиксированы дифракционные эффекты от переходного слоя толщиной  $\sim 1000\text{Å}$ , в котором ромбические ячейки ориентаций I – II постепенно возвращаются к тетрагональной решетке ( $\varphi \rightarrow 0$ ), которая далее также постепенно «опрокидывается» к ОС III – IV.

В качестве заключения заметим, что факт возникновения развитой доменной структуры  $YBa_2Cu_3O_7$  требует дальнейшей разработки с точки зрения роли указанных плоских границ в формировании критических параметров сверхпроводимости. Не менее интересной является проблема механизма фазового превращения.

Так, в литературе имеется большое количество данных о том, что при различных термических обработках от  $400^\circ\text{C}$  и выше при наличии различных атмосфер ( $O_2$ , вакуума и др.) происходит изменение концентрации кислорода, а также возможное упорядочение как кислорода так и его вакансий. Об этом свидетельствует зависимость  $T_c$  от  $T_{\text{закалки}}$  в интервале  $400\text{--}800^\circ\text{C}$  существования орторомбической фазы. Если бы дело ограничивалось только этим, то можно было бы при объяснении использовать лишь представления об упорядочении кислорода, как о фазовом переходе второго рода. Однако факт существования спонтанной пластической деформации монокристалла, которая накапливается и реализуется путем двойникования, говорит о наличии параллельного процесса перестройки решетки путем однородной деформации, как это бывает в случае фазовых переходов первого рода.

Возможно, поэтому, что весь процесс можно описывать как двухстадийный: 1) перераспределение кислорода (например, с образованием цепочек вдоль ребра  $b$  элементарной ячейки); 2) закономерная кооперативная перестройка решетки. В этом случае процесс имеет черты сходства с бейнитным превращением в сталях, где первая стадия – перераспределение углерода, а вторая – спонтанная деформация решетки железа.

## Литература

1. Takayama-Muromachi E., Uchida V., Yukino K., Tanaka T., Kato K. Jap.J. ApplPhys., Part 2, Letters, 1987, 26, 5, L665.
2. Caponi J.J., Chailbut C., Hewat A. W., Lejay P., Mareiiio M., Nguyen N., Reveau B., Soubeyroux J.L., Tholence J.L., Toumier R. Submitted to Europhysics Letters, March, 1987.
3. Шулаков Е.В., Аристов В.В. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л, СКБ РА, 1978, №21, с. 151.
4. Акназаров С.Х., Шабельников Л.Г., Шехтман В.Ш. ФТТ, 1975, 17,30.
5. Абдикамалов Б.А., Аристов В.В., Мухина Л.В., Шехтман В.Ш. ФТТ, 1977, 20, 1593.

Г.А. Емельченко, М.В. Карцовник, П.А. Кононович, В.А. Ларкин,  
Ю.А. Осипьян, В.В. Рязанов, И.Ф. Щеголев

### ОБЪЕМНЫЙ ХАРАКТЕР СВЕРХПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $YBa_2Cu_3O_{x^*}$

Резистивные и магнитные измерения проведены на монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_x$ , выращенных из расплава и демонстрирующих сверхпроводящий переход в районе 80–90 К. Исследование эффекта Мейсснера свидетельствует об объемном характере сверхпроводимости.

Ответы на многие вопросы, касающиеся природы и механизма сверхпроводимости новых высокотемпературных сверхпроводников типа Y – Ba – Cu – O или La – Ba – Cu – O, невозможно получить без исследования монокристаллов. В частности, это относится к вопросу о том, является ли сверхпроводимость этих соединений объемной или, как это утверждается, например, в [1] связана с поверхностями раздела между кристаллитами в поликристаллических образцах.

В данной работе приведены результаты измерений эффекта Мейсснера на синтезированных нами монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_x$ , демонстрирующих резистивный сверхпроводящий переход с  $T_c$  в районе 90 К шириной 2–5 К. Монокристаллы были выращены из нестехиометрического расплава смеси окислов  $Y_2O_3$ , BaO и CuO путем медленного охлаждения на воздухе. Кристаллы представляют собой пластины черного цвета, прямоугольной формы с зеркальными гранями, размером до 2 мм в поперечнике и толщиной 30–50 мкм.

Рентгенографическое исследование кристаллов (по рентгенограммам вращения и вайссенбергограммам) показало, что они являются монокристаллами фазы  $YBa_2Cu_3O_x$ , обнаруженной ранее в сверхпроводящих керамических образцах [2], и имеют ромбическую (псевдотетрагональную) решетку с параметрами  $a \approx b = 3,85 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,68 \text{ \AA}$ . Количественное содержание иттрия, бария и меди в монокристаллах по данным элементного рентгеноспектрального анализа также оказалось в соотношении 1:2:3. Следует отметить, что не исследованные рентгенографически кристаллы характеризуются наличием двойников.

\* Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46, вып. 4. – С. 162–164.

Резистивные свойства монокристаллов изучались стандартным четырех-контактным способом на постоянном токе с использованием подклеенных графитовой пастой платиновых проволочек диаметром 10 мкм. Сопротивление контактов не удалось сделать ниже  $\approx 100$  Ом, по-видимому, из-за следов диэлектрической пленки на поверхности образцов. Величина удельного сопротивления при 300 К в произвольном направлении плоскости  $ab$  составляет 400–600 мкОм·см.

Температурные зависимости сопротивления, нормированного на 300 К, в области сверхпроводящего перехода представлены на рис. 1. Температуры начала перехода  $T_H$  для образцов 1, 2, 3 равны 83, 88, 90 К. соответственно. Критерием качества монокристаллов может служить отношение  $R_{300} / R_{T_H}$ , характеризующее температурное падение сопротивления к моменту начала сверхпроводящего перехода. Из рис. 1 видно, что с ростом  $R_{300} / R_{T_H}$  начало перехода сдвигается к более высоким температурам, а сам переход становится более узким. Для образца 3 с  $R_{300} / R_{T_H} = 2,5$   $T_H$  достигает  $\approx 90$  К, а полная ширина перехода составляет  $\approx 2$  К.

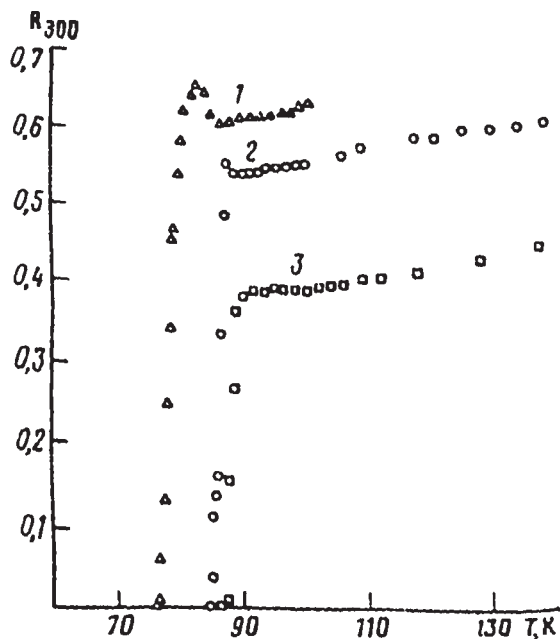


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления трех монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_x$  в области сверхпроводящего перехода.

Обращает на себя внимание то, что с уменьшением отношения  $R_{300} / R_{T_H}$  появляется предшествующий сверхпроводящему переходу рост сопротивления. По мере ухудшения качества кристаллов начало этого роста смещается, как и сам сверхпроводящий переход, в сторону низких температур. Поэтому можно думать, что мы имеем здесь дело с некоторым предпереходным явлени-

ем, возможно, связанным с перераспределением токовых путей в сильно анизотропных и дефектных кристаллах.

Для оценки количественной доли сверхпроводящей фазы в исследуемых кристаллах с помощью магнитометра на основе сквида были проведены измерения температурной зависимости их статической намагниченности в плоскости  $ab$ . На рис. 2, *a* изображены результаты по диамагнитному экранированию для образца 3. В этих экспериментах магнитное поле включалось при температуре  $T \approx 10$  К и изменение магнитного момента образца фиксировалось в ходе его отогрева до  $T \approx 100$  К. Амплитуда изменения магнитного момента практически совпадала с величиной скачка намагниченности при  $T = 7,2$  К у специально приготовленного свинцового репера. Полное изменение восприимчивости при диамагнитном экранировании обозначается здесь как  $\chi_{ид}$ .

Результаты по измерению эффекта Мейсснера на этом же образце показаны на рис. 2, *б*. В этих экспериментах образцы охлаждались от температуры превышающей  $T_H$  в присутствии магнитного поля. Можно видеть, что в малых магнитных полях отношение сигналов для двух указанных типов экспериментов превышает 50%.

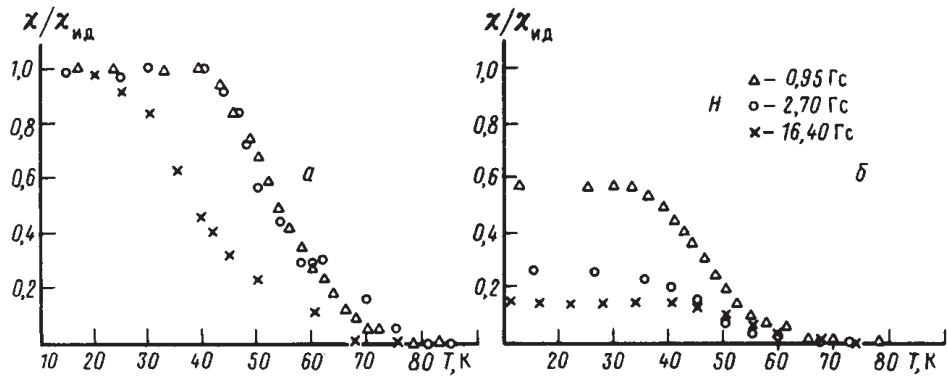


Рис. 2. Температурная зависимость приведенной магнитной восприимчивости образца 3 для случаев диамагнитного экранирования (*a*) и эффекта Мейсснера (*б*)

Следует отметить, что величина диамагнитного момента в случае экранирования пропорциональна магнитному полю  $H$  вплоть до  $H \approx 40$  Гс. В то же время, величина момента, измеряемая в случае эффекта Мейсснера, изменится лишь на 20–25% при увеличении приложенного поля от 1 до 16 Гс. Это эквивалентно уменьшению доли вытолкнутого магнитного потока от 55 до 14%. Такое поведение может быть связано с пиннингом потока на двойниковых границах и других возможных дефектах структуры. Структурные несовершенства, а также анизотропия сверхпроводящих свойств, скорее всего, ответственны и за значительное уширение сверхпроводящего перехода, измеряемого по магнитному моменту, и его заметное смещение в малых магнитных полях.



Вместе с тем, результаты магнитных измерений на всех исследованных образцах показывают, что магнитное поле при уменьшении температуры ниже  $T_C$  может выталкиваться из значительного объема образца. Это, несомненно, свидетельствует об объемном характере сверхпроводимости в исследованных монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_x$ . Что касается возможного влияния двойниковых границ и других дефектов кристаллического строения на особенности сверхпроводимости и магнитного поведения исследованных монокристаллов, то этот вопрос требует дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Р.П. Шибяевой и Л.П. Розенберг за рентгенографический анализ образцов.

### Литература

1. Oda Y., Nakada I., Asayama K. Jap. Journ. Appl. Phys., 1987, 26, L608.
2. Semba K., Tsurumi S., Hikiia M. et al. Jap. Journ. Appl. Phys., 1987, 26, L429.

Л.Я. Винников, Л.А. Гуревич, Г.А. Емельченко, Ю.А. Осипьян

**ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ВИХРЕЙ АБРИКОСОВА  
В МОНОКРИСТАЛЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
СВЕРХПРОВОДНИКА  $YBa_2Cu_3O_x^*$**

Методом декорирования дисперсными ферромагнитными частицами исследовалась магнитная структура в монокристалле  $YBa_2Cu_3O_x$ . Получены картины распределения магнитного потока с разрешением вихрей Абрикосова, ряды которых преимущественно ориентированы вдоль двойниковых границ.

Из результатов уже проведенных измерений электрических и магнитных свойств следует, что новый класс высокотемпературных сверхпроводников на основе окислов меди можно отнести к сверхпроводникам второго рода, с большой величиной параметра Гинзбурга – Ландау  $\kappa$  [1]. Однако, до настоящего времени имеются расхождения в данных для оценки порядка величин таких важных параметров сверхпроводников второго рода как нижнее критическое поле  $H_{c1}$  и глубина проникновения  $\lambda(T)$  [1, 2]. Отсутствуют также сведения о прямом наблюдении вихревой магнитной структуры, что связано с большими методическими трудностями не только для высокотемпературных сверхпроводников, но и для обычных сверхпроводников с высокими значениями  $\kappa$  [3]. Нам удалось преодолеть эти трудности и наблюдать магнитную вихревую структуру на поверхности монокристаллов соединения  $YBa_2Cu_3O_x$  выращенных из расплава [4]. Это удалось сделать, используя развитую ранее высококонтрастную методику декорирования поверхности малыми ферромагнитными частицами с применением сканирующего электронного микроскопа [5]. Ниже приводятся электронно-микроскопические снимки, полученные при использовании монокристалла с размерами  $0,7 \times 0,5$  мм, толщиной порядка десятка микрон с ориентировкой широкой грани параллельно плоскости (001). Магнитное поле  $H = 20$  Э, перпендикулярное широкой грани образца, вводилось выше  $T_c$  и монокристалл охлаждался в поле до температуры 4.2К, при которой проводилось декорирование. Исходная грань выращенного монокристалла была оптически гладкой и не подвергалась обработке. На отдельных участках

\* Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, вып. 2. – С. 109–111.

поверхности, чаще в центральной части образца иногда наблюдался некоторый микрорельеф (рис. 1), который, как оказалось, не препятствовал разрешению картины распределения магнитного потока методом декорирования. Типичная картина после декорирования приведена на рис. 2. Видно, что отдельные вихри Абрикосова (светлые точки на позитивном изображении, в виде скопления дисперсных ферромагнитных частиц) в местах локализации магнитного потока на поверхности монокристалла отчетливо разрешаются (рис. 2 а). На снимке, снятом при меньшем увеличении (рис. 2 б) видно, что вихревые ряды преимущественно ориентируются в направлениях  $\langle 110 \rangle$  которые являются направлениями диагонали базисной плоскости (001). На других участках образца преимущественная ориентация вихревых строчек лежит вдоль направления того же типа  $\langle 110 \rangle$ , но перпендикулярного первому (рис. 2 в). Среднее расстояние как между строчками вихрей, так и между отдельными вихрями в строчке составляло  $d \approx 1 \text{ мкм}$ . Магнитная вихревая структура, характеристики которой (направление залегания вихревых строк, расстояние между вихрями (приведены выше) наблюдалась в центральной части образца. По периферии образца, по всему периметру наблюдалась полоса мейсснеровской фазы свободной от вихрей. Ее ширина была  $\approx 20 \text{ мкм}$ .

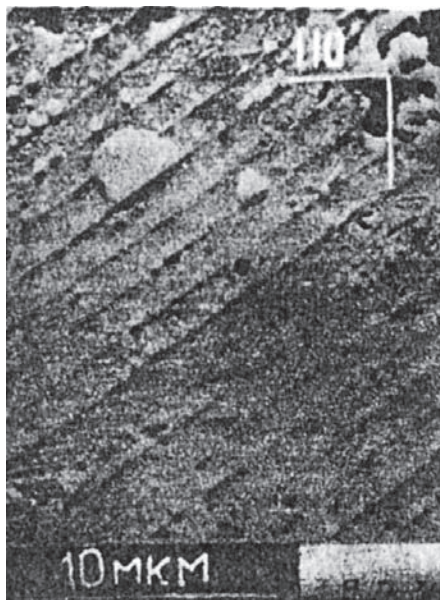


Рис. 1. Участок поверхности (001) монокристалла с микрорельефом, отражающим особенности его роста (негативное изображение)

Из приведенных данных по магнитной вихревой структуре естественно следуют, некоторые непосредственные выводы.

**1. Анизотропия вихревых строк.** Она естественно связывается с расположением двойников всегда наблюдающихся в орторомбической фазе  $YBa_2Cu_3O_x$  [1], для которых плоскости типа  $\{110\}$  являются плоскостями двой-

никования. В этом случае упорядоченное расположение вихрей вдоль  $\langle 110 \rangle$  можно связать с пиннингом на двойниковых границах. Этим пиннингом, по-видимому, обусловлена неполнота эффекта Мейсснера в микрокристаллических образцах [6]. Только часть образца по его периферии свободна от вихрей, в то время как большая часть магнитного потока из-за пиннинга на двойниковых границах остается в центральной части образца.

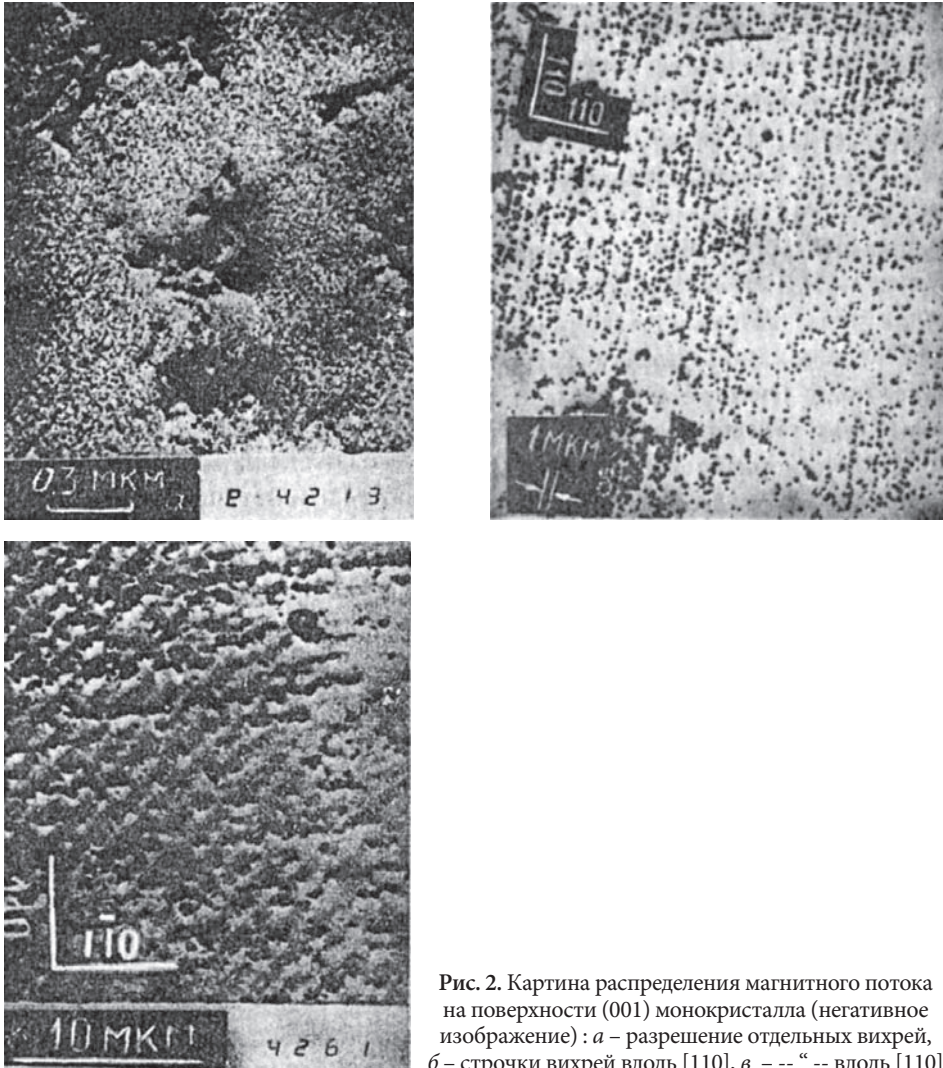


Рис. 2. Картина распределения магнитного потока на поверхности (001) монокристалла (негативное изображение): а – разрешение отдельных вихрей, б – строчки вихрей вдоль [110], в – – – – вдоль [110]

2. Расстояние между вихрями оказалось существенно больше расстояния между двойниковыми границами, которое составляет около  $10^{-2}$  мкм и никогда не превышает  $10^{-1}$  мкм. Наблюдаемое в эксперименте расстояние между вихрями  $d \approx 1$  мкм хорошо соответствует периоду вихревой структуры, если

предположить, что она определяется величиной магнитного поля,  $d \approx \sqrt{\Phi_0/B}$ , где  $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2$  — единичный квант магнитного потока, а для тонкой пластины  $B = H$  (в нашем случае  $H = 20 \text{ Э}$ ). Еще одну оценку можно сделать для величины глубины проникновения. Если полагать, что для изолированного вихря ферромагнитные частицы должны локализоваться в области порядка  $2\lambda$ , то для  $\lambda(4,2)$  получается величина,  $\sim 0.3 \text{ мкм}$ . Полагая  $\kappa \approx 10^2$ , можно оценить снизу величину  $H_c$  в направлении  $[001]$ , перпендикулярном широкой грани монокристалла:  $H_{c1} \geq 80 \text{ Э}$ . Таким образом, полученные в этой работе результаты основательно свидетельствуют в пользу представлений о макроскопически объемной сверхпроводимости в  $YBa_2Cu_3O_x$ -монокристаллах и представляют аргументы против модели сверхпроводимости по двойниковым границам.

Авторы благодарны И.Ф. Щеголеву за полезные обсуждения, Исаевой Л.Г. за помощь в работе.

### Литература

1. Worthington T.K., Gallager W.J., Dinger T.R. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 1160.
2. Osofsky M.S., Fuller W.W., Toth L.E. et al. Preprint, 1987.
3. Kdhne U. Phys. Lett., 1981, 83A, 353.
4. Емельченко Г.А., Карцовник М.В., Кононович П.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 162.
5. Винников Л.Я., Голубок А.О. Препринт ИФТТ АН СССР, Черноголовка, 1984, с. 8.
6. Авдеев Л.З., Быков А.Б., Демьянец Д.Н., и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 169,

Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, В.С. Бобров, В.С. Цой

### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДОМЕН В Y-Ba-Cu-O-КЕРАМИКЕ И ЕЕ АНАЛОГАХ\*

При пропускании электрического тока через образец Y-Ba-Cu-O-керамики и ее аналогов возникает область локального повышения температуры и сопротивления (температурно-электрический домен). В режиме постоянного тока наблюдается дрейф этого домена. Направление дрейфа зависит от полярности тока.

При пропускании электрического тока через  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ -керамику происходит сначала общий нагрев образцов, а затем возникает область локального повышения температуры, которая наблюдается визуально по свечению. Границы такого локализованного температурного домена хорошо очерчены, а его длина примерно совпадает с поперечным размером образцов. В режиме постоянного тока наблюдается дрейф домена к отрицательному полюсу источника тока. Направление дрейфа изменяется на противоположное при изменении полярности тока, причем инверсию дрейфа домена по образцу можно проводить многократно.

Основным объектом исследований служили образцы  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  керамики с характерными размерами  $3 \times 3 \times 40$  мм<sup>3</sup>, изготовленные путем синтеза и прессования порошков[1]. Опыты обычно проводились на воздухе при исходной температуре образцов  $T_0 \approx 300$  К. Осуществлялось также варьирование  $T_0$  и изменение состава окружающей газовой среды, использовались образцы керамики других составов.

Пороговые значения напряжения и тока, при которых возникает тепловой домен, зависят от размеров образцов и их структуры. Значения  $U_n$  и  $J_n$  увеличиваются при охлаждении образцов и уменьшаются при их нагреве. Наблюдается влияние на  $U_n$  и  $J_n$  условий теплоотвода, состава окружающей среды, состояния контактов и т. п. Все эти факторы связаны с условиями нагрева образцов при пропускании тока. Для исследованных образцов типичные значения  $U_n \approx 3 - 4$  В и  $J_n \approx 8 - 10$  А. После начала формирования теплового домена происходит падение тока до значений 3 - 5 А и понижение  $T$  участков образца, удаленных

\* Письма в ЖЭТФ. - 1988. - Т. 47, вып. 5. - С. 257-260.



от домена. В отдельных случаях наблюдалось формирование двух, а иногда и трех доменов, но по мере «разгорания» одного из них остальные «угасали».

Дрейф доменов происходит со скоростью  $\sim 10$  см/час и его можно наблюдать визуально. На рис. 1 представлены фотографии одного из образцов в разные моменты времени с интервалом 5 мин. Скорость дрейфа зависит от структуры образцов и уменьшается при уменьшении  $T_0$  и улучшении условий теплоотвода. Наблюдается «пиннинг» доменов в области токовых контактов, в местах локального теплоотвода и на неоднородностях образцов. Существует влияние на кинетику движения доменов градиентов  $T$ . Скорость дрейфа, как правило, выше при движении домена в область образца с более высокими значениями  $T$ . При «пиннинге» домена его движение можно стимулировать созданием дополнительного градиента  $T$ . В отличие от постоянного тока переменный ток не приводит к заметному дрейфу доменов.

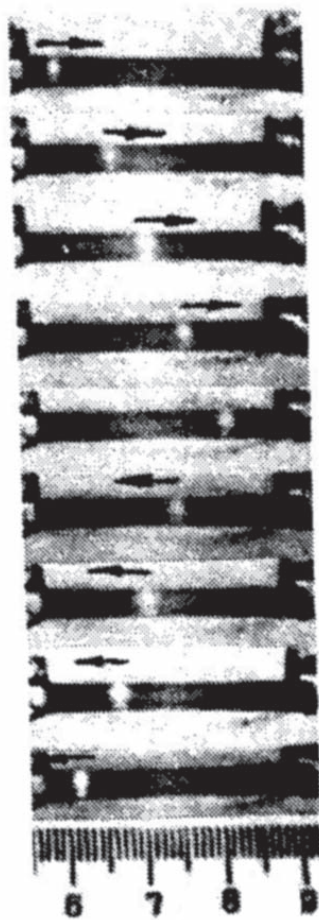


Рис. 1. Фотографии образца иттриевой керамики в условиях дрейфа теплового домена при изменении полярности тока ( $\Delta t \approx 5$  мин)



В зонах образцов, удаленных от домена на  $\Delta l > 1$  см, температура по показаниям термопар ( $d = 0,1$  мм) составляет 450 – 600 К в зависимости от условий теплоотвода и уровня свечения домена, а в области домена соответствующая оценка  $T \approx 800 - 900$  К. Следует, однако, иметь в виду, что из-за низкой теплопроводности образцов показания использованных термопар дают только оценку снизу для истинных значений  $T$ . Поэтому проводились также измерения  $T$  в области доменов с использованием оптического пирометра и при разном уровне свечения доменов получены оценки  $T \approx 1000 - 1250$  К. Исследования обычно осуществлялись при свечении доменов, соответствующем  $T \approx 1100 - 1200$  К.

Предварительные исследования спектра излучения доменов свидетельствуют, что в видимой области он примерно совпадает со спектром обычных нагретых тел (вольфрамовая нить, селитовый стержень), но в спектре излучения доменов наблюдаются и особенности, которые в настоящее время уточняются.

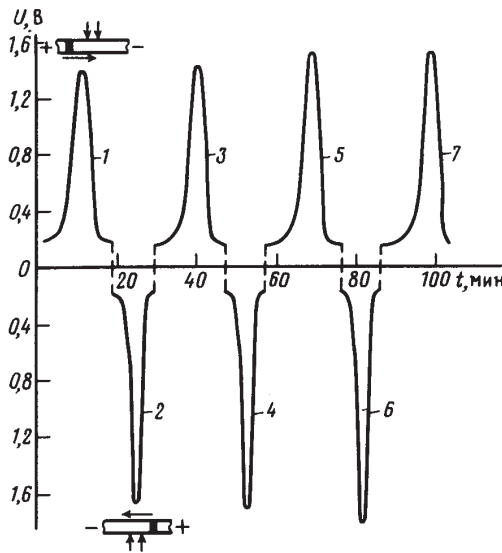


Рис. 2. Зависимость напряжения  $U$  от времени  $t$  в условиях инверсий дрейфа теплового домена при изменениях полярности тока  $J \approx 4$  А, (расстояние между потенциальными контактами  $\Delta l \approx 7$  мм)

В условиях формирования тепловых доменов наблюдается немонотонная зависимость тока от напряжения. При значениях напряжения ниже  $U_n$  ток зависит от  $U$  примерно линейно, а выше  $U_n$  наблюдается резкое увеличение сопротивления и падение  $J$ . Это коррелирует с результатами работы [2], в которой наблюдалось значительное увеличение  $R$  при нагреве иттриевой керамики выше 900 К. При формировании теплового домена основной прирост сопротивления образцов связан с ростом  $R$  в области домена. Об этом свидетельствуют, например, приведенные на рис. 2 результаты регистрации  $U$  при многократной инверсии дрейфа домена через область между потенциальными контактами. Из этих данных можно также судить о зависимости дрейфа от градиента температуры образца. При

градиенте из-за разности тепловыделения в области контактов  $dT/dx \approx 30$  К/см время прохождения доменом расстояния между потенциальными контактами ( $\approx 7$  мм) примерно в 1,6 раза меньше при движении в область более высоких  $T$ . Регистрируя прохождение домена между последовательно расположенными парами потенциальных контактов, можно судить о кинетике его дрейфа.

Проводились опыты в замкнутых объемах с изменением состава наполняющих газов. В кислороде наблюдалось увеличение скорости дрейфа домена по сравнению с опытами на воздухе в 1,2–1,5 раза, а в гелии наблюдалось сужение домена и уменьшение скорости его дрейфа примерно в 10 раз, после нескольких инверсий дрейфа домена образцы разрушались. Аналогичное поведение наблюдалось и в опытах с азотом. В вакууме также наблюдалось формирование узкого светящегося домена, но из-за быстрого разрушения образца не было установлено его заметного дрейфа.

Определялось количество выделившегося кислорода при нагреве образцов до 1100 К. Проведенный анализ показал, что после многократного прохождения домена по одному из образцов содержание кислорода в нем уменьшалось на 0,12 г-ат, а значение  $T_c$  упало с 92 до 71 К.

Осуществлялись наблюдения движения домена в оптическом микроскопе. После прохождения домена происходит отчетливое изменение морфологии поверхности. Фотография области раздела зоны прохождения домена и исходной поверхности одного из образцов представлена на рис. 3. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что исходные образцы и образцы после многократной инверсии дрейфа домена состоят преимущественно из орторомбической фазы, но доля тетрагональной фазы после прохождения домена несколько выше. Учитывая данные по фазовым превращениям в иттриевой керамике при нагреве и обеднении кислородом (см., например, [3]), можно полагать, что в области домена происходят обратимые фазовые превращения. Дальнейшие исследования позволят говорить об этом более определенно.

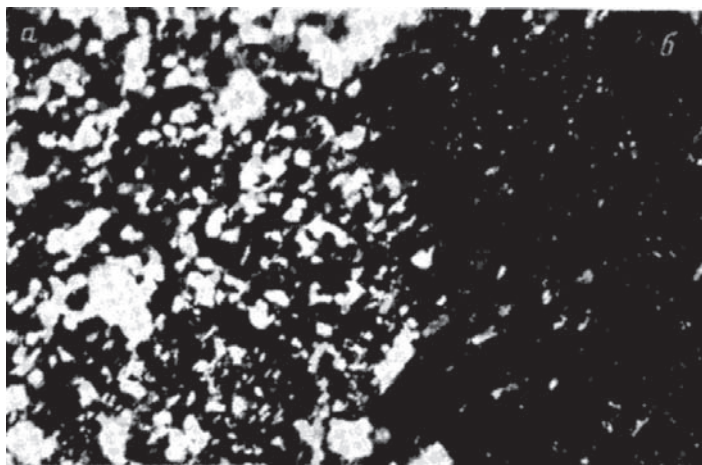


Рис. 3. Поверхность образца ( $\times 300$ ) иттриевой керамики: *a* – область исходного образца, *б* – зона прохождения домена

Кроме иттриевой керамики в опытах использовались образцы других составов:  $\text{Ho}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , и  $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ , имеющие  $T \approx 96, 66$  и  $37$  К, соответственно. Поведение гольмиевых и эрбиевых образцов было аналогично иттриевой керамике. В лантановой керамике область локализации нагрева было заметно более размытой и не наблюдалось дрейфа этой области. Это может быть связано с особенностями состояния кислорода в этой керамике. Были также проведены опыты с использованием керамики  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [4], в структуре которой не содержится выраженных вакансий по кислороду. При пропускании тока через эту керамику происходил разогрев образцов по всей длине, возникновения теплового домена не наблюдалось.

Обнаруженное явление может быть связано с нелинейной зависимостью сопротивления от температуры, резким увеличением  $R$  при интенсивном выделении кислорода в условиях нагревания током. Это, как показывает теоретический анализ и данные для металлов (см., например, [5]), может привести к возникновению температурного домена. Образование домена, по-видимому, протекает автокаталитически с образованием высокой концентрации положительно заряженных кислородных вакансий, что при высокой их подвижности может определять наблюдаемый дрейф домена в электрическом поле. Важное значение при этом, по-видимому, также имеет газовый обмен с окружающей средой. Определенную роль при образовании и движении доменов могут играть и другие эффекты (например, диодный и пирозлектрический).

Авторы благодарят Г.К. Баранову, О.В. Жарикова, М.В. Инденбома, Б.Г. Карпова, Н.В. Классена, В.В. Коршунова, В.Ш. Шехтмана и И.М. Шмытько за содействие при проведении исследований и обсуждение, В.С. Лунева, Б.А. Скакуна и С.С. Шевага за помощь.

### Литература

1. Wu M.K., Asburn J.R., Torny C. J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
2. Gurvetch M., Fiory A.T. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 1337.
3. Schuller J.K., Hinks D.G., Jorgensen J.D. et al. Novel Superconductivity, ed. S.A.Wolf, V.Z. Kresin. N.Y.-London: Plenum Press. 1987, p. 647.
4. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов, справочник, М.: Металлургия, 1987, с. 41.
5. Абрамов Г.И., Гуревич А.Вл., Захарченко С.И. и др. ФТТ, 1985, 27, 2250.

Ю.А. Осипьян, Н.С. Афоникова, Т.К. Парсамян,  
В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько

СТРУКТУРА ГРАНИЦ МЕЖДУ ДВОЙНИКАМИ  
И ДВОЙНИКОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ \*

Рентгенографически установлено, что границы между двойниками и полидвойниковыми комплексами в кристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  не являются моноатомными плоскостями, а представляют собой переходные области, вдоль которых непрерывным образом параметр  $a$  переходит в параметр  $b$ , проходя через состояние тетрагональной фазы ( $a = b$ ). Общий объем, занимаемый этими областями, составляет  $\sim 6$  % кристалла.

Ранее мы сообщали о наличии в двойниковых кристаллах 1–2–3 развитой системы границ между структурными доменами (двойниками) [1]. Настоящая работа посвящена детальному изучению структуры этих границ, поскольку известно влияние двойниковой структуры на сверхпроводящие характеристики [2]. При постановке экспериментальной задачи учитывалось, что границы в некоторых двойниковых кристаллах, имеющих аналогичный ВТСП фазовый переход тетрагон – орторомб, не являются моноатомными плоскостями, а представляют собой переходные области толщиной в несколько микрон, вдоль которых угол ромбичности непрерывным образом меняется из одной двойниковой ориентации в другую, проходя через состояние тетрагональной фазы [3, 4].

Исследовался кристалл, выросший в процессе медленного охлаждения расплавленной смеси оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{CuO}$ . Кристалл имел форму прямоугольной пластины черного цвета с зеркальными гранями размером  $0,5 \times 1,0 \times 0,03$  мм<sup>3</sup>. Параметры решетки, измеренные рентгенографически, составляли  $a = 3,86$  Å,  $b = 3,92$  Å,  $c = 11,59$  Å.

Метод исследования основывался на использовании стандартной рентген-дифрактометрической схемы в геометрии на прохождение. Особенностью являлось использование точечного (5 мкм) источника излучения в отличие от традиционного протяженного. В этом случае наряду с обычными рентген-дифрактометрическими исследованиями можно проводить запись

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, вып. 10. – С. 501–504.

топограмм углового сканирования, помещая перед детектором излучения фотопластинку\*.

Пример топограмм углового сканирования, полученных при отражении от плоскостей типа  $\{100\}$ , показан на рис. 1. Черные интенсивные пятна  $A, B (A', B')$  – отражения от фрагментов кристалла, принадлежащих разным полидоменным комплексам. Каждому такому пятну  $A (B)$  в отражении  $(200)$  ( $a$ -параметр) соответствует пятно  $A' (B')$  в отражении  $(020)$  ( $b$ - параметр). На топограмме рис. 1  $b$  выделено отражение от отдельного полидвойникового комплекса. Вертикальная шкала на этих топограммах соответствует углам разориентации фрагментов. Углы между компонентами  $A$  и  $A'$  и  $B$  и  $B'$  отвечают углу двойниковогоания.

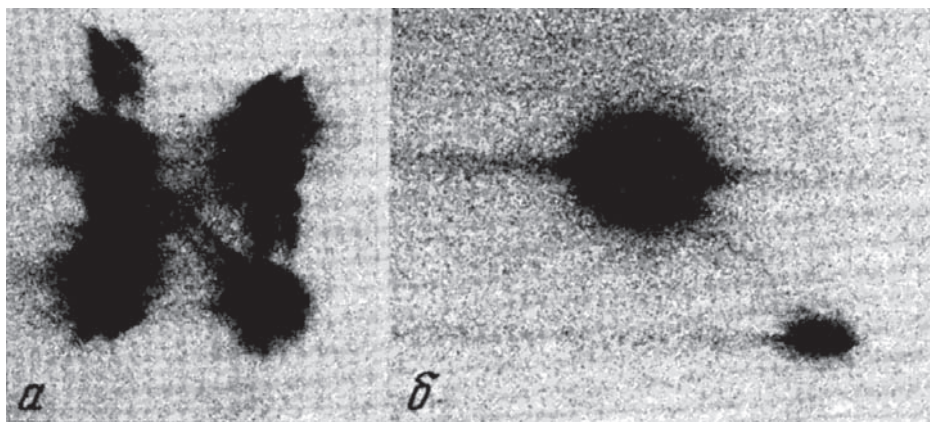


Рис. 1. Топограммы углового сканирования в геометрии Лауэ кристаллов 1-2-3, отражение  $\{200\}$ ;  $a$  – кристалл, состоящий из нескольких полидвойниковых комплексов с взаимоперпендикулярными плоскостями двойниковогоания;  $b$  – кристалл, состоящий из одного полидвойникового комплекса

Слабые размытые линии, соединяющие изображения двойниковых компонент, отображают переходные области при сопряжении двойников и двойниковых комплексов между собой. На топограмме можно выделить три типа соединительных линий. Линии  $AB$  и  $BA'$  соответствуют непрерывному изменению межплоскостных расстояний из  $a$  в  $b$  фактически без изменения ориентации решетки. Линии  $AB$  и  $A'B'$  соответствуют непрерывному изменению угла разориентации двойниковой компоненты, имеющей определенное значение параметра решетки ( $a$  или  $b$ ) Линии  $AA'$  и  $BB'$  отвечают непрерывному изменению параметра решетки из  $a$  в  $b$  при одновременном изменении угла разориентации отражающих плоскостей. Направление линий  $AA'$  к  $BB'$  совпадает с направлениями типа  $\langle 110 \rangle$ .

Следует особо остановиться на интерпретации «диффузных» линий типа  $AA'(BB')$ ,  $AB'(BA')$  и  $AB (A'B')$  в виде переходных областей между двойниками и двойниковыми комплексами. Рассмотрим для примера линии типа  $AA'(BB')$ . Простейшим истолкованием такого дифракционного изображения могло бы служить предположение, что диффузные линии представляют фурье-образ

\* В геометрии: на прохождение фотопластинка должна быть неподвижной в отличие от геометрии Брегга, когда осуществляется  $\theta - 2\theta$  сканирование

набора тонких двойниковых прослоек, параллельных плоскостям (110). Однако в этом случае изображение должно быть симметричным относительно изображений от макроскопических двойниковых участков  $A$  ( $A'$ ) и  $B$  ( $B'$ ). На топограммах (рис. 1 *a, б*) линии  $AA'$  и  $BB'$  фактически не выходят за пределы изображений макроучастков  $A$  ( $A'$ ) и  $B$  ( $B'$ ). Нет диффузных линий, аналогичных  $AA'$  ( $BB'$ ) и на изображении кристалла в отражении (220). Можно было бы также предположить, что диффузные линии обусловлены отражением от набора тонких прослоек, параллельных плоскостям {110} и имеющих параметр  $(a+b)/2$  тетрагональной фазы. Однако в этом случае следовало бы ожидать распределения интенсивности вдоль  $AA'$  с максимумом посередине между  $A$  и  $A'$  ( $B$  и  $B'$ ). Однако измерение интегральных интенсивностей между отражениями (200) и (020) показывает, что параметру  $d_{(200)} + d_{(020)}/2$  отвечает не максимальная интегральная интенсивность, а минимальная. Таким образом, остается предположить, что линии типа  $AA'$  и  $BB'$  отображают переходные области в кристалле, вдоль которых непрерывно меняется параметр решетки из  $a$  для одной двойниковой ориентации в параметр  $b$  для другой двойниковой ориентации, и одновременно изменяется ориентация отражающих плоскостей. Аналогичные рассуждения: справедливы и для линий типа  $AB$ ,  $A'B'$ ,  $AB'$  и  $BA'$ .

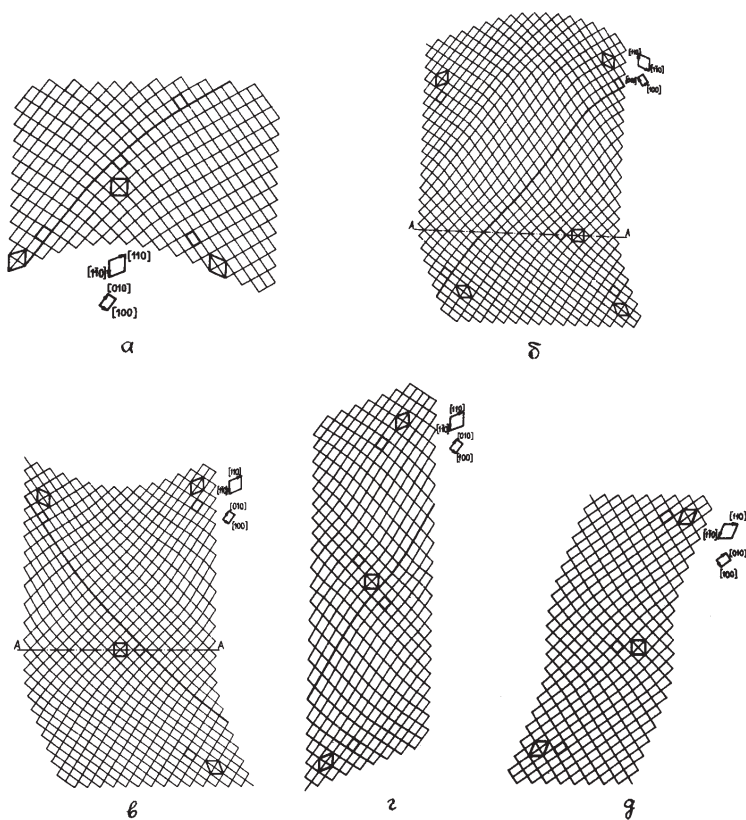


Рис. 2. Схемы границ сопряжения двойников и двойниковых комплексов



Вышесказанное позволяет предложить схемы структур переходных областей между двойниками и двойниковыми комплексами. Такие схемы показаны на рис. 2. На рисунке выделены следующие ситуации: – когерентная двойниковая граница (рис. 2 а); — некогерентная граница между двойниковыми комплексами, имеющими взаимоперпендикулярные плоскости двойникового (рис. 2 б, в); - когерентная граница внутри отдельного двойника (рис. 2 г, д).

Верхние части схем 2б и 2в, зеркально отраженные относительно линии AA', дают схемы некогерентных границ между полидоменными комплексами, имеющими одну плоскость, но противоположные направления двойникового. На рисунках выделены ориентации отражающих плоскостей при переходе через границу.

Для оценки размеров переходных областей между двойниками и двойниковыми комплексами были измерены интегральные интенсивности отражения для разных значений межплоскостных расстояний. Минимальная пиковая интенсивность для межплоскостных расстояний, лежащих между параметрами  $a$  и  $b$  ромбической ячейки и отвечающих переходным областям между двойниками, составляла величину  $\sim 3\%$  от пиковой интенсивности двойниковых компонент. Учет полуширины отражений показывает, что переходные области в кристалле занимают не менее  $4\%$  всего кристалла. Оценка, основанная на учете увеличения интегральной интенсивности при приближении к двойниковым компонентам ( $a$  или  $b$ ), дает величину  $\sim 6\%$ .

Полученные значения интегральной интенсивности позволяют оценить среднюю ширину переходных областей. Здесь следует отделить переходные области между двойниками и двойниковыми комплексами. Измерения интегральной интенсивности, проведенные для отдельного двойникового комплекса, показали, что «когерентные» двойниковые границы занимают объем меньше  $0,5\%$  от объема двойниковых компонент. Таким образом, основная часть интегральной интенсивности, зарегистрированная для переходных областей, в исследуемом кристалле обусловлена границами между двойниковыми комплексами. Отсюда следует оценка толщины «некогерентной» двойниковой границы, получаемая из среднего размера двойниковых комплексов ( $\sim 100$  мкм) и среднего объема, занимаемого переходными областями ( $\sim 4\div 6\%$ ). Она составляет величину  $\sim 2\div 3$  мкм. Оценить размер когерентных двойниковых границ из полученных данных не представляется возможным.

### Литература

1. Осипьян Ю.А., Афоникова Н.С., Емельченко Г.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 189.
2. Khlyustikov I.N., Buzdin A.I., Advances in Physics, 1987, 36, 271.
3. Афоникова Н.С., Шехтман В.Ш., Шмытько И.М. ФТТ, 1985, 27, 3201.
4. Афоникова И.С., Боровиков В.В., Шмытько И.М. ФТТ, 1987, 29, 813.



L.Ya. Vinnikov, G.A. Emelchenko, P.A. Kononovich, Yu.A. Ossipyan,  
I.F. Schegolev, L.I. Buravov, V.N. Laukhin

### ANISOTROPY OF THE RESISTIVITY AND TRAPPED MAGNETIC FLUX IN SINGLE CRYSTALS $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ \*

In the best crystals of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  the temperature behaviour of the  $c$ -axis resistivity is metallic. The structure of Abrikosov's vortices in  $ab$ -plane does not reveal the anisotropy of the penetration depth, possibly, due to the presence of a dense net of twins.

The question concerning the temperature behaviour of the  $c$ -axis resistivity,  $r_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  is of principal interest. In two recent publications [1, 2] a conclusion is made that it is semiconducting at temperatures above  $T_c$ . We present here the data which make this conclusion doubtful (see also [3]).

The measurements of  $r_c$  and the  $ab$ -plane resistivity,  $r_{ab}$ , have been performed by using Montgomery' method [4] in the version described in [5]. The modifications have consisted in using long contacts placed at finite distances from the crystal edges (see insert in Fig. 1). The platinum contacts of  $10 \mu\text{m}$  in diameter have been employed pasted by the graphite paste with contact resistances in the range of  $10^1 - 10^2 \text{ Ohm}$ .

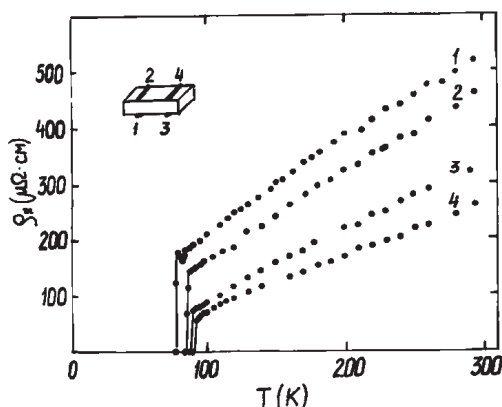


Fig. 1.

\* Physica C. - 1988. - Vol. 153-155. - P. 1359-1360.

The crystals grown from the solution in the melt have had typical dimensions of  $1 \times 1 \times 0,03 \text{ mm}^3$ . For as-grown crystals,  $T_c$  did not exceed 91–92 K and have reached 93–95 K for crystals annealed in oxygen.

In Fig. 1 the curves  $r_{ab}(T)$  are shown for four as-grown crystals whose quality, evidently, improves in going from crystals 1 to 4. The curves  $r_c(T)$  for the same crystals are shown in Fig. 2 (for crystals 1 and 3 the curves practically coincide).

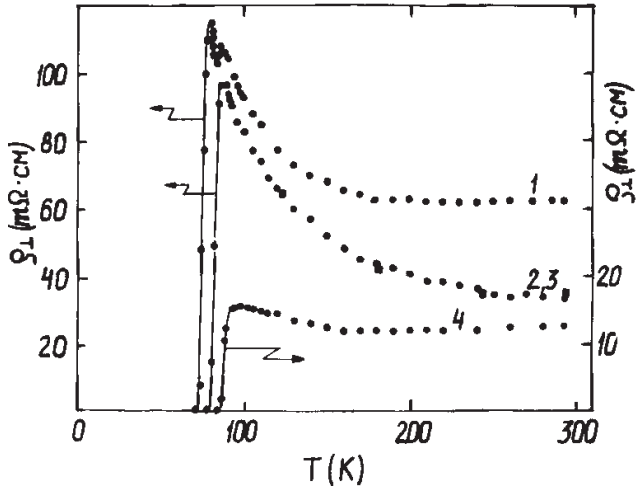


Fig. 2.

It is seen that the growth of  $r_c$  with lowering the temperature diminishes as the quality of the crystals improves. For crystal 5 subjected to the oxygen annealing the  $r_c(T)$  dependence is fully metallic (see Fig. 3).

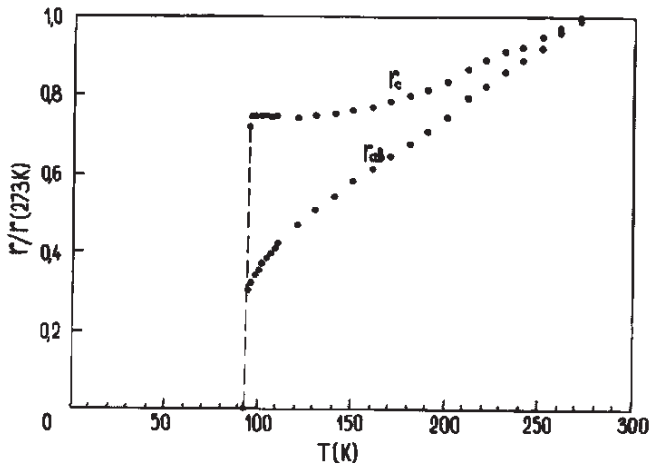


Fig. 3.

These data show that the semiconducting behaviour of  $r_c$  does not seem to be an inner property of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , so that this compound is not quasi 2 D, but rather highly anisotropic 3 D metal. The measured value of the anisotropy,  $r_c / r_{ab}$ , is indeed very high, amounting at 95 K to 230 and 350 for crystals 4 and 5, respectively.

An important information concerning the anisotropy of the superconducting parameters may be obtained by studying the structure of the trapped magnetic flux. In anisotropic crystals Abrikosov's vortices should have an elliptic shape and form the lattice of isosceles triangles. In fact, the formation of the equilibrium lattice is prevented by defects giving rise to the pinning of the vortices.

In the orthorhombic crystals of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  the defects are associated, primarily, with twin boundaries which may be often seen in a microscope by using the polarized light, as is shown in Fig. 4a. It is seen also that the twins do not show in some parts of the crystal where they are either absent or unresolved.

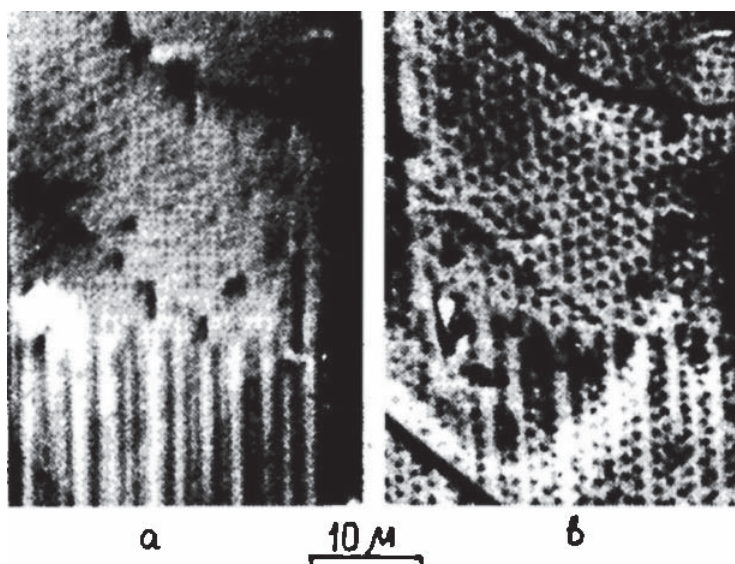
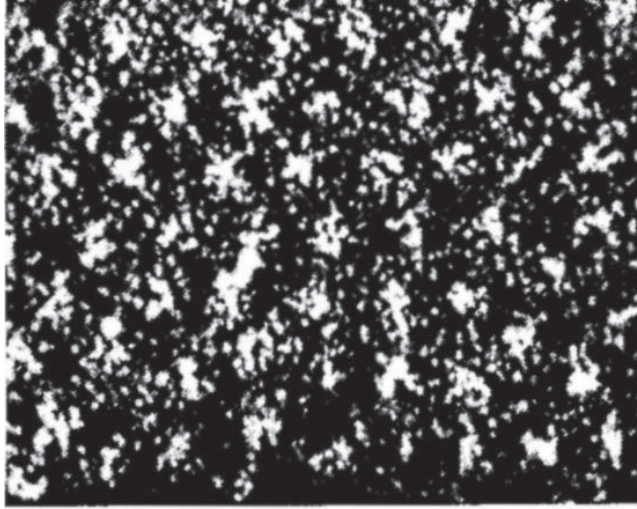


Fig. 4. a) A portion of the ab-plane visible in the polarized light. b) The structure of the trapped magnetic flux at the same part of the surface

After decorating the crystal surface by small (100 Å) ferromagnetic particles in weak (10–50 G) magnetic fields at 4.2 K, conglomeration of particles show on the surface corresponding to areas of the trapped flux quanta (Fig. 4b). The latest are pinned at the twin boundaries or form the regular lattice in the area where the twins do not show.

An enlarged view of the vortex lattice is shown in Fig. 5. The vortex shape and the form of the lattice do not attest any penetration depth anisotropy, possibly, due to the presence of a big quantity of unresolved twins in this part of the crystal. It may be, however, that the ab-plane anisotropy is not big.



1 μm

Fig. 5.

From the vortexes dimensions the penetration depth  $\leq 0,3 \mu m$  may be estimated resulting in the value of  $H_{c1}^c \geq 10^2$  Oe.

### References

1. S.W.Tozer, A. W. Kleinsasser, T.Penny et al., Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1768.
2. I. N. Makarenko, D.V.Nikiforov, A.B.Bykov et al., Pisma v JETP, 47 (1988) 50.
3. L. I. Buravov, B. Ya. Vinnikov, G.A.Emelchenko et al., Pisma v JETP, 47 (1988) 50.
4. N. C. Montgomery, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2971.
5. L. I. Buravov, J. Techn. Phys. (USSR), in print.

Л.Я. Винников, И.В. Григорьева, Л.А. Гуревич, Ю.А. Осипьян

## НАБЛЮДЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ ВИХРЕВОЙ РЕШЕТКИ В БАЗИСНОЙ ПЛОСКОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ \*

С помощью методики декорирования дисперсными ферромагнитными частицами обнаружено сжатие правильной треугольной решетки вихрей в плоскости  $ab$  монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , свидетельствующее об анизотропии взаимодействия вихрей в этой плоскости. Оценено отношение эффективных масс сверхпроводящих носителей в направлениях  $a$  и  $b$   $\mu_a/\mu_b = 1,4 + 0,2$ .

Высокотемпературный сверхпроводник  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  при низких температурах имеет орторомбическую структуру типа  $P_{mmm}$  [1], что должно приводить к анизотропии сверхпроводящих свойств по всем трем осям. При описании этих сверхпроводников в рамках теории Гинзбурга – Ландау это означает, что все три компонента тензора эффективных масс  $\mu_{ik}$  должны быть различны [2].

К настоящему моменту во многих работах определена анизотропия верхнего критического поля в  $\text{YBaCuO}$  при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси  $c$  и в базисной плоскости  $ab$ . По различным данным она составляет  $H_{c_2}^{\parallel} / H_{c_2}^{\perp} \approx 3 \div 6$  [3], что соответствует анизотропии эффективных масс

$$M^{\perp} / M^{\parallel} = (H_{c_2}^{\parallel} / H_{c_2}^{\perp})^2 \approx 10 \div 40$$

Однако определить анизотропию сверхпроводящих свойств между направлениями  $a$  и  $b$  с помощью магнитных измерений на имеющихся монокристаллах не удалось [3]. Это связано с тем, что монокристаллы  $\text{YBaCuO}$  содержат большое количество двойниковых доменов с характерными размерами  $\leq 10$  мкм, в то время как размеры образцов, используемых для магнитных измерений, обычно  $> 100$  мкм.

В настоящей работе удалось обнаружить анизотропию решетки вихрей (РВ) в плоскости  $ab$  с помощью методики декорирования дисперсными ферромагнитными частицами [4], которая позволяет прямо наблюдать распределение вихрей Абрикосова и возможные искажения в пределах одного домена.

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т. 49, вып. 2. – С. 83–86.

Исследовались монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , выращенные из расплава нестехиометрического состава окислов [5]. Поверхность образцов была оптической гладкой и дополнительно не обрабатывалась. Вихревую решетку удалось наблюдать на образце с размерами  $1 \times 1 \times 0.03 \text{ мм}^3$ , содержащем домены больших размеров (более чем  $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ ) по сравнению с межвихревыми расстоянием  $d$  в применяемых полях ( $d = 0,5 - 1,5 \text{ мкм}$ ). Образец охлаждался от комнатной температуры до  $4,2 \text{ К}$  во внешнем магнитном поле (режим «замороженного» поля), после чего осуществлялось декорирование по методике [6]. Эксперимент проводился при двух значениях внешнего магнитного поля  $H_e = 10 \text{ Э}$  и  $100 \text{ Э}^*$ . Полученные картины распределения вихрей наблюдались в сканирующем электронном и оптическом микроскопе. Области ВР, принадлежащие одному домену, выделялись с помощью оптического поляризационного микроскопа [7]. Далее изображения ВР на этих участках обрабатывались на лазерном дифрактометре. Углы на дифрактограммах определялись с помощью измерительного микроскопа с точностью  $\approx 1^\circ$  (с учетом размытия рефлексов).

Характерное изображение распределения вихрей на поверхности образца, полученное в полях  $10 \text{ Э}$  и дифрактограмма, снятая с него, приведено на рис. 1.

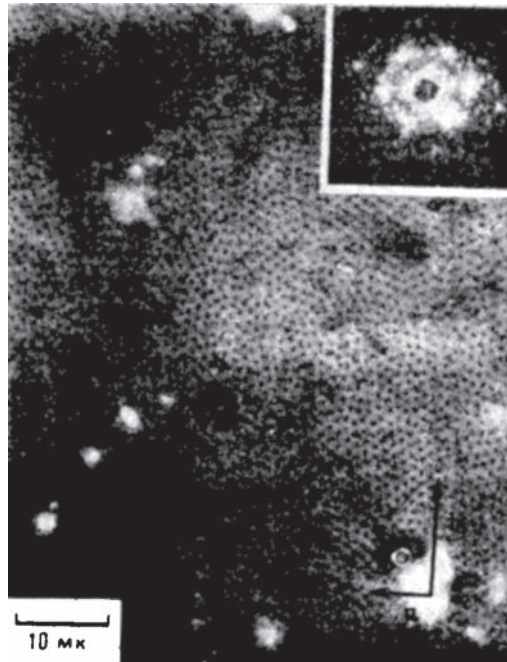


Рис. 1. Решетка вихрей на участке монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  не содержащем границ двойников. Среднее значение магнитной индукции  $B \approx 10 \text{ Гс}$ . На вставке – дифрактограмма с этого участка образца. (Снимок получен в оптическом микроскопе)

\* Размагничивающий фактор образца при  $H_e \parallel$  составлял  $\sim 1$ , что позволило работать в полях  $H_e < H_{c1}$ .

Видно, что на изображениях ВР трудно непосредственно выделить закономерные деформации правильной треугольной решетки, что связано как с локальными дефектами ВР, так и с общей мозаичностью картины. Однако из картин оптической дифракции видно, что решетка не является гексагональной. Закономерность наблюдаемых искажений становится очевидной, если представлять их в виде сжатия в  $\eta$  раз правильной треугольной решетки вдоль оси проходящей под углом  $\varphi$  к одному из ее векторов (см. схему на рис. 2). Такое представление эквивалентно вписыванию шестиугольной искаженной ячейки в эллипс с отношением полуосей  $\eta$ . (Реально  $\eta$  определялся с помощью машинного счета по углам  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  в искаженной треугольной ячейке ВР, измеренным на дифрактограммах). Оказалось, что в таком представлении коэффициент сжатия  $\eta$  одинаков на различных участках ВР. Более того, несмотря на ослабление взаимодействия между вихрями с уменьшением поля от 100 до 10 Э, коэффициент сжатия также не изменяется и составляет  $\eta = 1,2 \pm 0,1$ . Кроме того, направление оси сжатия всегда одинаково для доменов с одной ориентацией  $a$  и  $b$  (такие домены имеют одинаковый цвет при наблюдении поверхности образца в поляризованном свете) и перпендикулярно оси  $b^*$ , определенной с помощью фазокомпенсатора Берека как ось отставания фазы отраженного света [8]. При этом угол  $\varphi$ , как правило, близок к  $30$  или  $0^\circ$  (рис. 3), что указывает на расположение одного из плотноупакованных направлений в ВР параллельно оси  $a$  или  $b$ , как на рис. 1.

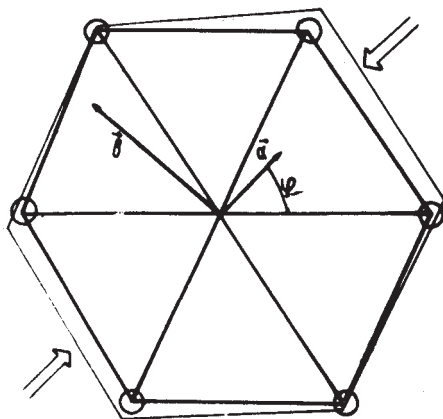


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая сжатие правильной треугольной решетки вдоль оси  $a$

Приведенные выше экспериментальные результаты, очевидно, свидетельствуют об анизотропии взаимодействия между вихрями. Согласно теоретическим результатам [9], такая анизотропия является следствием анизотропии эффективных масс сверхпроводящих носителей и проявляется как сжатие ВР вдоль оси, для которой эффективная масса больше, с коэффициентом сжатия  $\eta = \sqrt{\mu_a / \mu_b}$  ( $\mu_a > \mu_b$ ) даже при  $d \geq \lambda$ .

\* Вектора на дифрактограмме перевернуты на  $90^\circ$  по отношению к ВР (соответственно и к схеме на рис. 2).



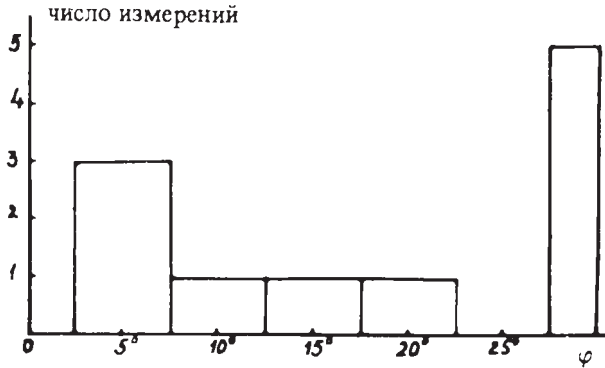


Рис. 3. Распределение областей ВР по углу  $\varphi$  между векторами ВР и осью  $a$  кристалла

Следуя [9] и исходя из найденного экспериментально значения  $\eta$  можно оценить отношение эффективных масс в плоскости  $(ab)$   $\mu_a / \mu_b = 1,4 \pm 0,2$ , что эквивалентно анизотропии глубины проникновения и нижнего критического поля  $\lambda_a / \lambda_b = H_{c2}^{\parallel} / H_{c2}^{\perp} \approx 1,2$

К сожалению, остается вопросом, насколько приведенная оценка анизотропии  $\mu_a / \mu_b$  сопоставима с результатами измерений других величин, например,  $H_{c2}$ , поскольку в известных экспериментах на Nb [10] и  $V_3Si$  [11] не наблюдалось количественной корреляции между анизотропией и искажениями правильной ВР в полях  $H \leq H_{c2}$ .

Авторы выражают благодарность Л.И. Бурлачкову за полезные обсуждения, Л.А. Доросинскому за помощь в поляризационных исследованиях, Л.Г. Исаевой за помощь в проведении эксперимента.

### Литература

1. Izumi F., Asano H., Ishigaki T. et al. JJP, 1987, 26, L611
2. Гинзбург В.Л., ЖЭТФ, 1952, 23, 236.
3. Worthington T.K., Gallagher W.J., Dinger T.R. Phys., Rev. Lett, 1987, 59, 1160
4. Essmann U., Trouble H. Phys. Lett, 1967, 10, 526.
5. Емельченко Г.А., Кариовник М.В., Кононович П.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 162.
6. Винников Л.Я., Голубок А.О. Высокора разрешающая методика прямого наблюдения магнитной структуры сверхпроводников II рода. Препринт, Черноголовка, 1984.
7. Vinnikov L.Ya., Gwevid L.A., Yemelchenko G.A., Ossipyun Yu.A. Sol. St. Comm., 1988, 67, 421.
8. Власко-Власов В.К., Инденбом М.В., Осипьян Ю.А. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 312.
9. Гришин А.М., Мартынович А.Ю., Ямпольский С.В. Препринт ДонФТИ, Донецк, 1988.
10. Schelten J. Anisotropy Effects in Superconductors. Ed by Weber H. W. New York: Plenum Press, 1977, p. 113.
11. Christen D.K., Kerchner H.R., Secula S.T., Chang Y.K. Physica B, 1981, 107, 301.

Yu.A. Osipyan, O.V. Zharikov, G.V. Novikov, N.S. Sidorov, V.I. Kulakov,  
L.V. Syravina, R.K. Nikolaev, A.M. Gromov

### OXYGEN-IODINE ISOMORPHISM IN THE Y-Ba-Cu-O CERAMICS\*

The possibility of oxygen substitution by iodine in the interbarium planes of the type Cu(1)-O in the Y-Ba-Cu-O ceramics has been proved by X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy methods.

Cation and anion substitution in complex metal oxides with the perovskite structure is essential both for understanding the specific features of the structure formation and its effect on the chemical and physical properties, and for studying the phenomenon of high- $T_c$  superconductivity in them. Numerous works, dealing with cation substitution and doping are available, specifically in the Y-Ba-Cu-O system. The attempts of anion substitution are comparatively scarce and are mainly concerned with the substitution of oxygen by fluorine or by sulphur according to a solid-phase reaction of a mixture of the starting oxides with the appropriate additions,  $\text{CuF}_2(\text{BaF}_2)$  or  $\text{CuS}(\text{BaS})$ , see, for example, refs. [1-4]. Regrettably, the results of these works are contradictory and do not contain any direct evidence for the accommodation of F or S in the Y-Ba-Cu-O lattice.

Recently we have proposed to employ a technique of the solid-gas reaction to carry out the anion substitution of oxygen by halogen in the Y-Ba-Cu-O lattice [5]. In particular, ref. [5] reports an attempt to substitute oxygen by chlorine, ref. [6] - oxygen by bromine and iodine in the Y-Ba-Cu-O system. Figure 1 presents the magnetic susceptibility,  $\chi_{AC}$  of the samples of Y-Ba-Cu-O-Cl, Y-Ba-Cu-O-Br, Y-Ba-Cu-O-I, demonstrating the appearance of the diamagnetic response in initially nonsuperconducting samples of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  tetragonal phase, thermally treated by chlorine, bromine and iodine gases [5, 6]. The susceptibility begins to alter at  $T \simeq 90 \text{ K} \simeq 75 \text{ K}$  and  $\simeq 50 \text{ K}$ , respectively, which we attribute to the appearance of the superconducting state in the ceramics. The experiments concerned with the substitution of oxygen by fluorine, using the gas-phase reaction, are also known [7].

---

\* Physica C. - 1989. - Vol. 159. - P. 137-140.

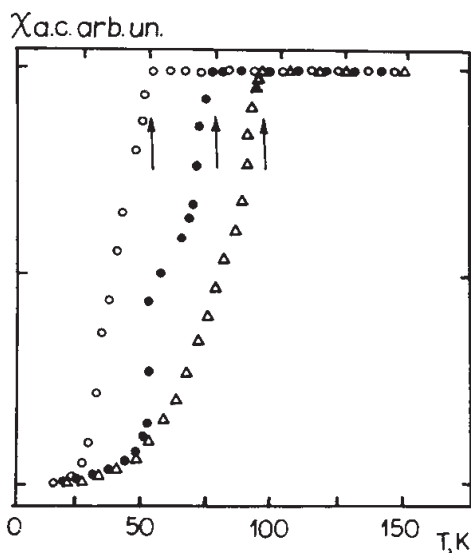


Fig. 1. Temperature dependences of the magnetic susceptibility  $\chi_{AC}$  of chlorinated ( $\Delta$ ), brominated ( $\bullet$ ) and iodinated ( $\circ$ ) samples of the  $YBa_2Cu_3O_6$  ceramics.

The attempts on anion substitution of oxygen by halogen in the Y–Ba–Cu–O system and the appearance of the diamagnetic response in these cases enable one to formulate a number of questions which have to be experimentally elucidated first of all.

Do halogen atoms accommodate in the crystalline lattice of Y–Ba–Cu–O and if they do, what are their crystallographic positions and valence?

Do oxygen atoms appear in Cu(1)–O chains as a result of the reaction  $YBa_2Cu_3O_6 + \text{halogen}$ ?

This work has been carried out using two physical methods, i.e. X-ray powder diffractometry and Mössbauer spectroscopy. The first method is conventional and is needed, first of all, for attesting the object, the second one is complementary due to its high sensitivity to the closest neighborhood of the Mössbauer nucleus.

The samples of  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$  ceramics and the samples in which copper was partly substituted by  $^{57}\text{Fe}$  (2 at%, 4 at% and 10 at%) were synthesized by the conventional procedure. The oxygen content was determined by an iodometric titration method. The synthesized samples were thermally treated in an argon atmosphere at  $650^\circ\text{C}$ , which reduced the oxygen content down to  $O_{6.1-6.2}$ . The resulting ceramics were further treated with iodine gas (in the absence of oxygen) at  $450^\circ\text{C}$ .

The starting ceramic samples, containing small amounts of iron ( $< 2$  at%) exhibited a diffraction pattern normal for the tetragonal structure modification (fig. 2a). As a result of iodination the ceramics acquired the orthorhombic structure. The structure modification is distinctly manifested in the characteristic interval of the diffraction pattern, containing solely the reflections of a particular position (fig. 2b: 006, 020, 200). The diffraction reflections of the formed orthorhombic phase, the basal ones excluded, are considerably broadened. Inasmuch as the impurity phases in the iodinated ceramics did not regularly exceed 5% (from the X-ray phase analysis data), and

the reflections of the initial phase disappear completely, it is clear that after iodination the ceramics modifies its structure for the orthorhombic one. Note, that always the iodinated ceramics demonstrated a specific feature – when ground, its particles had the form of flat pellets with elongated faces parallel to the basal planes of the unit cell. The X-ray and Mössbauer samples prepared from these particles exhibit a strongly developed texture – the basal planes are preferentially oriented parallel to the sample plane. This leads (fig. 2c, e) to a strong (by one order and higher) increase of the intensity of the basal reflections (00*l*) and decrease of the intensity of the general reflections. If measures are taken against the formation of the spontaneous texture, the texturing effect may be excluded, or, at least, considerably reduced (fig. 2b, d).

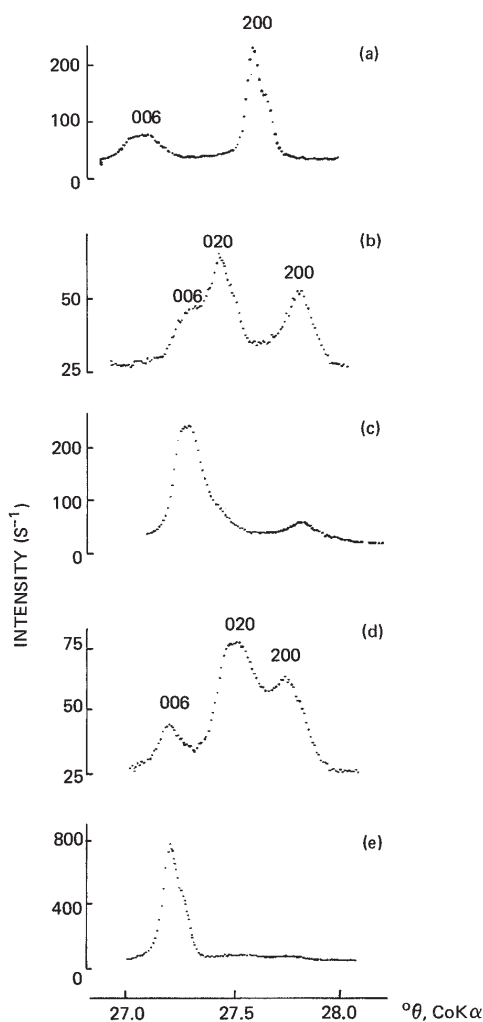


Fig. 2. Fragments of the X-ray diffraction pattern of the ceramics *a* – after the treatment in an argon atmosphere; *b* – after subsequent treatment in an iodine gas atmosphere; *c* – the same ceramics, texture; *d* – after iodination of the ceramics with 2 at% Fe; *e* – the same ceramics, texture

As shown by the concurrent experiments, the iodination of the iron-containing ceramics  $O_{6.1}$  also leads to its structure alteration – the orthorhombic modification is formed (fig. 2d). (Table I lists the values of the unit cell parameters of several investigated samples.)

The appearance of the texture in the Mössbauer spectrum is less apparent due to superposition of a great number of close components, however, at a detailed analysis of this spectrum, for example, by formally decomposing it into partial doublets without the account taken of the texture one can obtain principally erroneous conclusions. We did not attempt to exclude the texture formation in the Mössbauer samples but, rather, made use of their properties [8] – we obtained for each sample spectra for two textures of different type (type I and type II) and analyzed their total spectrum, that corresponded to the case of an isotropic distribution of the crystallographic axes of the particles. In this case relative intensities of the components inside each partial doublet are equal. Such spectra of two iodinated samples with different iron content (2 at% and 10 at% Fe) are demonstrated in fig. 3a, b. For comparison *ibid* are given the spectra of the starting ( $O_{6.1}$ ) sample (with 10 at%, fig. 3c) taken for iodination, and the spectrum of the same oxygen-saturated sample ( $O_{6.9}$ , fig. 3d). All the spectra were subjected to a mathematical procedure [9] reducing the half-width of each partial component by a factor of 1.5–2 at the expense of a certain loss in the signal-to-noise ratio.

Table I

Unit-cell parameters of the six ceramic samples studied

NN	Sample	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
1	$YBa_2Cu_3O_{-6.9}$	3.824(1)	3.885(1)	11.679(3)
2	$YBa_2Cu_3O_{-6.1}$	3.860(1)	–	11.814(3)
3	$YBa_2Cu_3O_yI_z$	3.840*	3.887	11.721
4	$YBa_2Cu_{2.94}Fe_{0.6}O_{-6.2}$	3.866(1)	–	11.760(3)
5	$YBa_2Cu_{2.94}Fe_{0.6}O_yI_z$	3.845*	3.874*	11.742*
6	$YBa_2Cu_{2.7}Fe_{0.3}O_yI_z$	3.872(1)		11.736(3)

\* Estimates have been obtained according to the centers of broadened reflections and can be treated as characteristics of the “sample as a whole”.

In normal ceramics with high oxygen content ( $O_{6.9}$ ) the iron ions mainly reside in the positions  $Cu(1)$  and have in the neighbourhood (in planes  $Cu_1$ ) oxygen ions  $O(Cu_1)$  – a greater part of these iron ions gives “doublet  $D_2$ ” (fig. 3d) the appearance of which makes it possible to identify such  $Fe(Cu_1)-O(Cu_1)$  groups in the ceramics even without a detailed analysis of the whole spectrum, see, for example, ref. [10].

The spectrum of the starting sample ( $O_{6.1}$ , fig. 3c), taken for the iodination, exhibits no “doublet  $D_2$ ”, which indicates the disappearance of the  $Fe(Cu_1)-O(Cu_1)$  neighborhoods. Doublet  $D_1$ , is given by iron ions in the  $Cu(1)$  positions that do not have in the closest neighborhood oxygen ions, residing in the  $Cu_1$  plane. After iodination,

(fig. 2b) no such configurations appear (“doublet  $D_2$ ” is absent) either. Therefore, the iron ions, residing, to our belief, as before in the  $Cu(1)$  positions, have not acquired oxygen ions in their closest neighborhood. Inasmuch as in the given case the Fe ions occupy not less than 30% of all the  $Cu(1)$  positions, this directly indicates a practically complete absence of oxygen ions in the interbarium planes in the structure of the ceramics after its iodination as well. At iodination of the ceramics containing a smaller amount of iron (2 at% Fe, fig. 3a) the situation persists – at an apparent structure modification after iodination (fig. 2b – orthorhombic structure)  $O(Cu_i)$  oxygen ions do not appear near  $Fe(Cu_j)$  ions – no signs of “doublet  $D_2$ ” are seen in the spectrum.

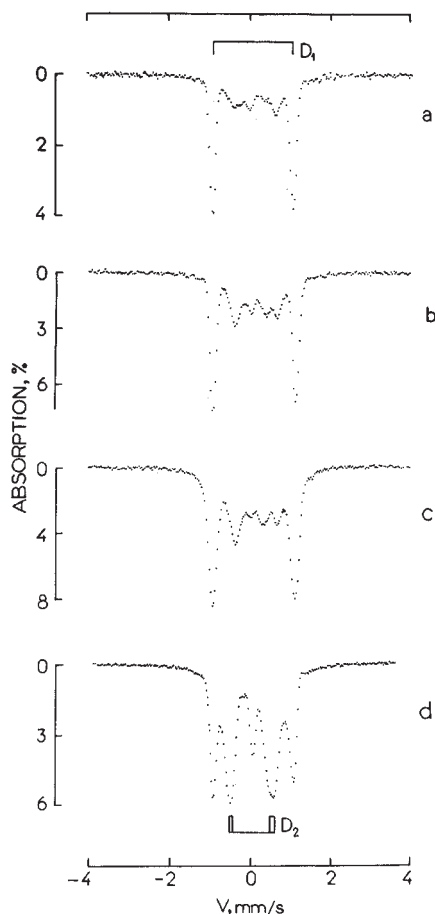


Fig. 3. Mössbauer spectra of the ceramics. *a* – 2 at % Fe, iodinated; *b* – 10 at % Fe, iodinated; *c* – 10 at % Fe, oxygen-saturated; *d* – 10 at % Fe, starting for iodination. All the spectra after the procedure of ref. [9] leading to narrowing of individual components.

So, we assume that iodine ions accommodate in the lattice and it is these ions that are responsible for the tetragonal-to-orthorhombic structure transformation of the ceramics. Evidently their ordered arrangement in the interbarium planes (preferentially

in the position (0 1/2 0)\* leads to the structure modification of the ceramics as a result of iodination.

Then no experimentally observable influence on the electronic shell of  $^{57}\text{Fe}$  of the appeared neighboring iodine may be the indication of its charged state close to  $\text{I}^0$ . This circumstance, in turn, eliminates the arising, at the first glance, contradiction, namely a considerable difference of the ionic radii of  $\text{I}^{-1}$  and  $\text{O}^{-2}$ . So, we have presented an experimental proof of isomorphism: oxygen-iodine in the Y-Ba-Cu-O system and we assume that the samples of the tetragonal ceramics after doping exhibit the appearance of iodine, accommodating mainly in the interbarium planes. The elucidation of this circumstance enables one to begin to study the physical properties of Y-Ba-Cu-(Fe)-O-I and their connection with the phenomenon of high temperature superconductivity.

### Acknowledgements

The authors express their gratitude to I.N. Kremenskaya, M.A. Nevedomskaya and N.V. Popandopulo for the determination of the oxygen content in the samples.

### References

1. S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred et al., Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2579.
2. K.N.R. Taylor, D.N. Matthews and G.J. Russell, J. of Crystal Growth 85 (1987) 628.
3. C. Perrin, O. Pena, M. Sergent et al., Phys. C 153-155 (1988) 934.
4. R. Hermann, N. Kubicki, H.-U. Muller et al. Phys. C 153— 155 (1988) 938.
5. Yu.A. Osipyan, O.V. Zharikov, N.S. Sidorov et al., Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 48 (1988) 225 (in Russian).
6. Yu.A. Osipyan, O.V. Zharikov, G.V. Novikov et al., Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 49 (1989) 61 (in Russian).
7. P.K. Davies, J.A. Stuart, D. White et al.. Solid State Commun. 64 (1987) 1441.
8. G.V. Novikov, Method of analyses of poorly-resolved spectra (1987), Report deposited in VINITI, No. 4112-B87 (in Russian).
9. G.V. Novikov, The determining of local crystal field parameters by means of NGR on axial textures (1987), Report deposited in VINITI, No 7533-B87 (in Russian). R.A. Brand, Ch. Sauer, H. Liitgemeier et al., Phys. C 156 (1988) 539.

---

\* From the preliminary data the ordered arrangement of iodine in the structure of the ceramics in the position O (Cu) is, as expected, manifested in a relative intensity of reflections on the diffraction pattern.



**В.С. Бобров, В.К. Власко-Власов, Г.А. Емельченко, М.В. Инденбом,  
М.А. Лебедкин, Ю.А. Осипьян, В.А. Татарченко, Б.Я. Фарбер**

### **МИКРОПЛАСТИЧНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ Y–Ba–Cu–O\***

Исследовалась микропластичность монокристаллов  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ . Обнаружена немонотонная зависимость микротвердости от температуры отжига в кислороде. Сообщаются данные по влиянию механических воздействий на двойниковую структуру и электрические свойства исследованных монокристаллов.

Открытие высокотемпературных сверхпроводников вызвало огромное количество публикаций, посвященных исследованиям их электрических, магнитных и оптических характеристик. Однако механические свойства ВТСП до настоящего времени практически не изучались. Это определяется сложностью проведения корректных экспериментальных механических испытаний. Так, в случае керамических образцов с помощью традиционных методик можно измерить лишь прочностные параметры, определяемые в основном условиями прессования и спекания образцов, а не внутренними свойствами составляющих их кристаллитов. В то же время опыты по деформированию монокристаллов ВТСП затруднены из-за их низкой пластичности, малой толщины и поперечных размеров образцов, а также неустойчивости состава по кислороду при повышении температуры. В результате до сих пор не удавалось провести изучение механизмов деформации ВТСП.\*\* Отметим, что эта задача не только имеет самостоятельное значение, но и актуальна для выяснения влияния механических воздействий на структуру, электрические и магнитные свойства ВТСП.

В настоящей работе сообщаются первые результаты изучения факторов, влияющих на пластичность монокристаллов Y–Ba–Cu–O. С помощью методики микроиндентирования были получены данные по влиянию температуры деформации и отжига в кислороде на микротвердость, выявлены эффекты изменения двойниковой структуры и электрических свойств исследованных кристаллов в результате деформации.

---

\* ФТТ. – 1989. – Т. 31, вып. 4. – С. 93–99.

\*\* Известна, например, попытка изучения процессов хрупкого разрушения монокристаллов иттриевого купрата [1].

## 1. Методика

Исследовались орторомбические монокристаллы  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  в виде пластин с развитой (a, b)-базисной плоскостью, которые образовывались при медленном охлаждении в порах или на поверхности расплава смеси окислов  $Y_2O_3$ ,  $BaO_2$  и  $CuO$ , близкого по составу к тройной эвтектике [2, 3]. Размеры наиболее крупных кристаллов составляли  $8 \times 6 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>. Монокристаллы имели развитую двойниковую структуру и в исходном состоянии (без предварительного отжига в кислороде) отличались друг от друга величиной проводимости и характером ее температурной зависимости. По данным резистивных измерений, полный переход исходных образцов в сверхпроводящее состояние завершался в диапазоне температур 50–60 К.

Микротвердость по Виккерсу  $H_v$  измерялась при комнатной температуре и в условиях нагрева на воздухе с использованием стандартной методики индентирования кристаллов алмазными пирамидками [4]. Измерения проводились с помощью микроскопа «Neophot» со специализированной приставкой *mhp-100*, а при повышенных температурах применялся модифицированный микротвердомер ПМТ-3 со свободно падающей алмазной пирамидкой. Для определения микротвердости использовалось соотношение  $H_v = 18,54 P/d^2$ , ГПа, где  $P$  – нагрузка на инденторе (в г),  $d$  – размер диагонали отпечатка индентора (в мкм). Измерения проводились при нагрузке  $P=10$  г, при которой, как показали исследования, несущественно упругое восстановление отпечатков индентора и отсутствует связанная с этим зависимость  $H_v$  от  $P$  [4].

Отжиг образцов в кислороде (давление 0.12 МПа) осуществлялся в диапазоне температур  $T_{отж} \approx 440 \div 740$  К, температура отжига увеличивалась ступенчато. При каждой  $T_{отж}$  образцы выдерживались 3 ч и затем охлаждались до комнатной температуры, при которой исследовалось влияние отжига на  $H_v$ . Время нагрева и охлаждения составляло в каждом опыте примерно 30 мин.

Электрические измерения проводились с помощью четырехконтактной методики. Токовые и потенциальные контакты на основе серебряной пасты наносились на поверхность одной из развитых граней образцов, после чего образцы прогревались около 1 ч на воздухе при  $T \approx 400 \div 420$  К. Это обеспечивало сопротивление контактов не выше нескольких Ом. Величина измерительных токов не превышала 1 мА. Двойниковая структура и ее изменения при механических воздействиях контролировались с помощью поляризационно-оптической методики [5].

## 2. Результаты

При комнатной температуре микротвердость исходных монокристаллов Y–Ba–Cu–O лежала в диапазоне 6–9 ГПа, что примерно соответствует  $H_v$  таких твердых материалов, как, например, германий и кремний. Значения  $H_v$  были выше в областях кристаллов с широкими двойниковыми доменами по сравнению с участками, содержащими мелкие двойники. Микротвердость зависела также от кристаллографической ориентации диагоналей отпечатков индентора. Минимальные  $H_v^{<110>}$  регистрировались при ориентациях диагоналей вдоль

направлений типа  $\langle 110 \rangle$  (направления границ двойников), а максимальные  $H_v^{\langle 100 \rangle}$  – при ориентациях диагоналей вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Исследования температурной зависимости  $H_v$ , и влияния отжига в кислороде проводились при «мягких» ориентациях индентора.

На рис. 1, 1 представлена температурная зависимость  $H_v$ , полученная в условиях нагрева образцов на воздухе и усредненная по серии измерений на нескольких образцах. Видно, что зависимость  $H_v(T)$  немонотонна и имеет минимум при  $T \approx 540$  К. Следует отметить, что подобный немонотонный вид зависимости  $H_v(T)$  не является типичным [4]. Кроме того, было установлено, что температурная зависимость  $H_v$ , характеризуется существенным гистерезисом. Он проявляется в том, что значения  $H_v$  измеренные при комнатной температуре после быстрого охлаждения кристалла, примерно совпадают с результатами предшествующих измерений при повышенных  $T$ . Одной из возможных причин этого гистерезиса может быть изменение при нагреве образцов концентрации и распределения в них кислорода.

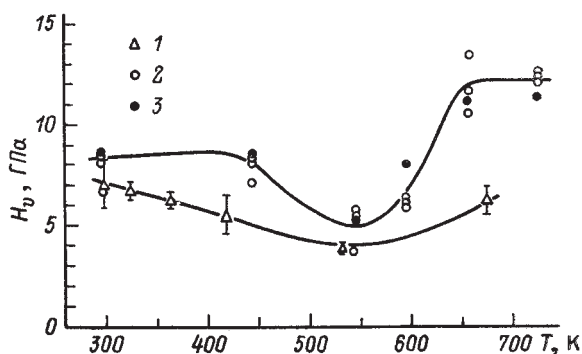


Рис. 1. Зависимость микротвердости  $H_v$  от температуры индентирования монокристаллов  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  на воздухе (1), 2, 3 – зависимость  $H_v$  (измерения при комнатной температуре) от температуры предварительного отжига в атмосфере кислорода

С целью уточнения роли кислорода в процессах, определяющих пластичность монокристаллов Y–Ba–Cu–O, было проведено исследование влияния предварительного отжига в атмосфере кислорода на значения  $H_v$  измеряемые при комнатной температуре. Данные для нескольких образцов (рис. 1, 2 и 3) свидетельствуют о том, что и в этих опытах на зависимости  $H_v$  от  $T_{отж}$  наблюдается минимум при  $T_{отж} \approx 540$  К, который выражен еще более отчетливо, чем в условиях измерений  $H_v(T)$  при нагреве на воздухе. Таким образом, можно полагать, что немонотонная зависимость  $H_v(T)$  связана в основном с изменением состояния исследованных кристаллов по кислороду.

Дополнительную информацию о влиянии отжига в кислороде на состояние монокристаллов Y–Ba–Cu–O можно получить, проводя параллельно с исследованиями механических характеристик изучение электрических свойств тех же образцов. Как уже отмечалось, выращенные кристаллы отличались характером температурной зависимости электрического сопротивления  $R$ . Часть

исследованных кристаллов выше  $T_c$  имела «полупроводниковый» вид зависимости  $R(T)$  (рост  $R$  при понижении  $T$ ), но существовали образцы и с «металлической» проводимостью в исходном состоянии (уменьшение  $R$  при понижении  $T$ ). Без предварительного отжига в кислороде сверхпроводящие свойства исходных кристаллов были заметно неоднородными. Отжиг в кислороде приводит к уменьшению сопротивления, изменению характера проводимости и перераспределению объемов фаз с разными значениями  $T_c$ .

Несмотря на отмеченные различия электрических свойств исходных кристаллов, вид зависимости  $H_v$  от  $T_{отж}$  для всех исследованных образцов оказался примерно одинаковым. Корреляция изменений  $H_v$  и  $R$  при отжиге иллюстрируется ниже на примере одного из исследованных образцов (рис. 1, 3 и рис. 2). Основной фазой этого образца в исходном состоянии являлась так называемая 60-градусная (по  $T_c$ ) фаза, но на зависимости  $R(T)$  наблюдалась также ступенька, связанная с существованием фазы с  $T_c \approx 80 \div 90\text{K}$  (рис. 2, 1). Известно, что эти фазы отличаются содержанием и характером упорядочения кислорода [6–8]. Ниже 440–470 К отжиг в кислороде слабо влиял на  $H_v$  и зависимость  $R(T)$ . После отжига при 540 К ступенька на зависимости  $R(T)$ , соответствующая 90-градусной фазе, исчезала и возникала особенность в виде дополнительного широкого максимума ниже температуры основного сверхпроводящего перехода (рис. 2, 2). Эту особенность можно связать с появлением в кристалле новой фазы с  $T_c \approx 30 \div 40\text{K}$ , которая, согласно существующим данным [6], для керамики  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  имеет высокий дефицит кислорода ( $x \approx 0,7$ ). Таким образом, минимум микротвердости при  $T_{отж} \approx 540\text{K}$ , по-видимому, связан с перераспределением кислорода (и, возможно, с его частичным выходом из кристалла), приводящим к исчезновению насыщенной кислородом 90-градусной фазы и возникновению обедненной по кислороду 30-градусной фазы.

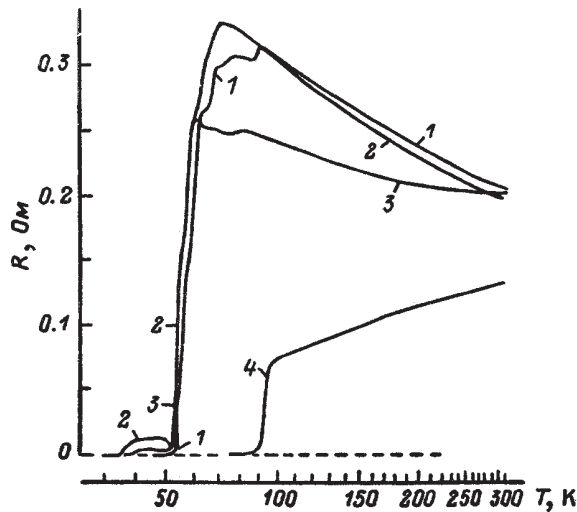


Рис. 2. Температурные зависимости электрического сопротивления одного из монокристаллов  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  после отжига в атмосфере кислорода.  $T_{отж}$ , К: 1 – 440, 2 – 540, 3 – 650, 4 – 720 (3 – рис. 1).

При повышении  $T_{\text{отж}}$  начинаются процессы насыщения кристаллов кислородом. В диапазоне  $T_{\text{отж}} \approx 570 \div 670\text{K}$  фаза с  $T_c \approx 30 \div 40\text{K}$  постепенно исчезает, начинается переход к «металлической» проводимости и на зависимости  $R(T)$  вновь возникает ступенька, связанная с 90-градусной фазой (кривая 3). Для этого диапазона температур характерно резкое увеличение микротвердости. При дальнейшем повышении  $T_{\text{отж}}$  в диапазоне  $670 \div 740\text{K}$  завершается «металлизация» образца, концентрация 90-градусной фазы достигает уровня, обеспечивающего перколяцию, и сверхпроводящий переход смещается в область  $T_c \approx 80 \div 90\text{K}$ . Эти изменения электрического состояния данного образца (и других кристаллов) уже не сопровождаются заметным увеличением микротвердости, зависимость  $H_v$  от  $T_{\text{отж}}$  переходит к насыщению. Отметим, что в этом диапазоне  $T_{\text{отж}}$  продолжается существенное увеличение анизотропии микротвердости. Отношение  $(H_v^{<100>} - H_v^{<110>}) / H_v^{<110>}$  возрастало от  $15 \div 20$  у исходных до  $50\text{--}80\%$  у кристаллов после насыщения кислородом при  $T_{\text{отж}} \geq 670\text{K}$ . Возможной причиной этого являются процессы упорядочения кислорода в цепочках Cu–O [7, 8].

Отжиг образцов в кислороде, приводя к изменению микротвердости, оказывает влияние на процессы хрупкого разрушения кристаллов Y–Ba–Cu–O. В исходных образцах вблизи отпечатков индентора наблюдается образование радиальных и кольцевых трещин. В области же минимума  $H_v$  ( $T_{\text{отж}} \approx 540\text{K}$ ) радиальные трещины отсутствуют, а последующие отжиги при более высоких температурах, увеличивая  $H_v$ , вновь усиливают трещинообразование.\*

С помощью поляризационно-оптической методики было обнаружено явление частичного или полного раздвойнивания кристаллов вблизи отпечатков индентора. На рис. 3, а, б двойники отсутствуют в светлых областях вокруг уколов. Кристаллы с высокой плотностью мелких двойников, неразрешимых оптически, имеют темную окраску (рис. 3, а), которая в отличие от окраски бездвойниковых участков не изменяется при поворотах образца в скрещенных поляроидах [5]. Наблюдалась зависимость кинетики раздвойнивания от исходной структуры кристаллов. Полное раздвойнивание в образцах с мелкими двойниками наблюдалось при комнатной температуре примерно через сутки, а на участках кристаллов с широкими двойниками (рис. 3, б) для стимуляции процесса раздвойнивания был необходим нагрев до  $350\text{--}420\text{K}$ . Отметим также, что эффект раздвойнивания был примерно одинаков как при выдержке образцов под нагрузкой на инденторе, так и при удалении индентора после уколов.

Анализ с помощью компенсатора Берека [5] показал, что в «лепестках» раздвойнивания, окружающих отпечатки, короткая ось **a**, как и следовало ожидать, ориентирована вдоль направления радиального сжатия (схема на рис. 3, в).\*\* Наблюдалось и обратное явление – зарождение Двойников в монодоменных областях кристаллов (рис. 4). Клинья новых доменов возникали вблизи тех углов отпечатков индентора, где наведенные напряжения имеют со-

\* Известно [4], что трещинообразование может приводить к уменьшению эффективного значения  $H_v$ . Поэтому рис. 1 следует рассматривать как оценку снизу для истинного значения микротвердости в тех диапазонах температур деформации и отжига  $T < 440 \div 470\text{K}$  и  $> 570\text{K}$ , где процессы трещинообразования были существенны.

\*\* Аналогичное изменение двойниковой структуры в поле сосредоточенной нагрузки наблюдалось ранее в кристаллах сегнетоэлектриков, имеющих структуру полисинтетического двойника [9].

ответствующий знак (рис. 3, в). При этом следует отметить, что для стимуляции процессов зарождения двойников также был необходим нагрев до  $T \geq 350\text{K}$ .

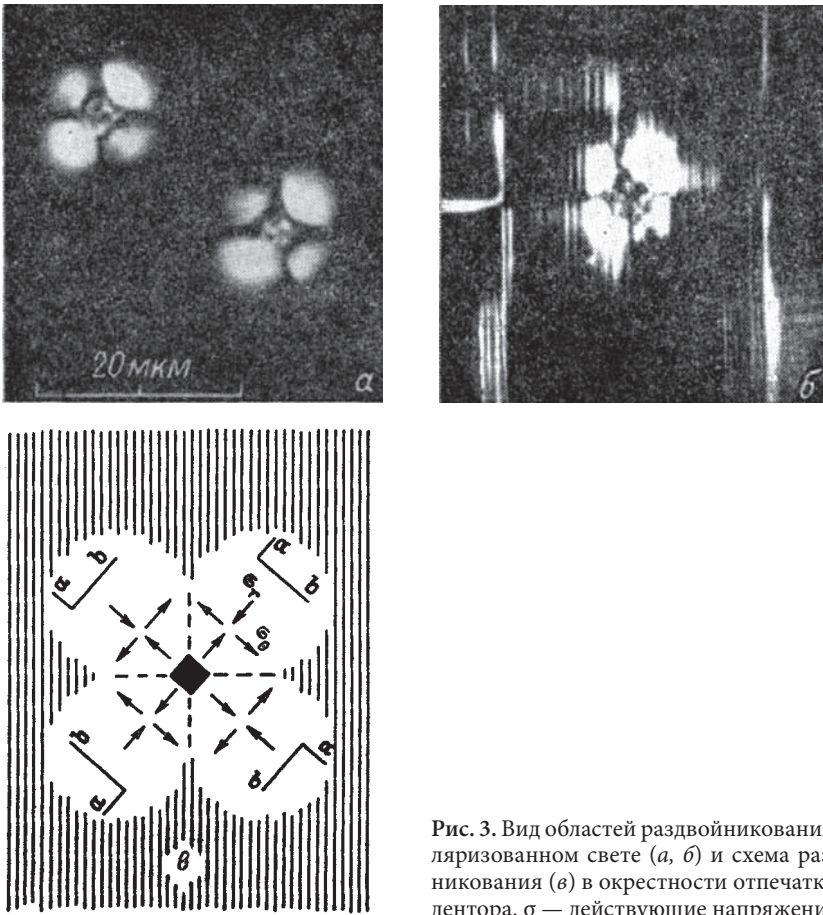


Рис. 3. Вид областей раздвоивания в поляризованном свете (а, б) и схема раздвоивания (в) в окрестности отпечатков индентора.  $\sigma$  — действующие напряжения

Изменение двойниковой структуры было обнаружено и в опытах, когда образцы нагревались выше 950 К, т. е. переводились в тетрагональную фазу [10], а затем охлаждались под одноосной нагрузкой вдоль  $\langle 100 \rangle$ . В результате возникла доменная структура, в которой двойники с осью  $a$  вдоль направления сжатия были заметно шире двойников, у которых ось  $a$  была перпендикулярна этому направлению или вообще их вытесняли. При идентифицировании кристаллов были выявлены существенные изменения их электрического сопротивления при  $T > T_c$ . В частности, после нанесения цепочки уколов поперек образца (между потенциальными электрическими контактами) наблюдалось резкое увеличение сопротивления ( $\Delta R/R \sim 10^2$ ), если между отпечатками индентора возникала система пересекающихся поверхностных трещин. При этом происходило также изменение зависимости  $R(T)$  (например, «металлическая» проводимость сменялась «полупроводниковой»). Такое влияние растрескивания по-



верхности образцов может быть связано с ролью анизотропии проводимости [11-13] между плоскостью (a, b) и осью c в формировании токовых путей. Гораздо более неожиданным является уменьшение  $R$ , обнаруженное при аналогичном индентировании более пластичных кристаллов, когда между отпечатками не возникало сплошной системы трещин, а области раздвой-никования перекрывались. В разных образцах этот эффект был выражен в разной степени, а в отдельных образцах с выраженной анизотропией двойниковой структуры  $\Delta R/R$  достигало 50–70 % (характер зависимости  $R(T)$  при этом не изменялся). Безусловно, природа такого влияния механических воздействий на  $R$  нуждается в дополнительных исследованиях. Отметим, однако, что в настоящее время имеются свидетельства в пользу анизотропии проводимости в плоскости (a, b) [5, 13]. Возможно, что обнаруженный эффект связан с влиянием двойниковой структуры на анизотропию токовых путей в плоскости (a, b). Следует, по-видимому, также принять во внимание возможность возникновения при индентировании токовых перемычек между слоями базисных плоскостей и более эффективного вовлечения в проводимость объема кристаллов.

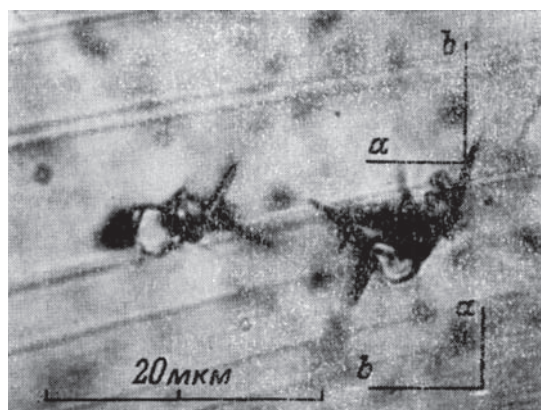


Рис. 4. Зарождение двойников около укола индентора в области кристалла  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , свободной от двойников.

Проведенные исследования являются первым шагом на пути комплексного изучения механических свойств монокристаллов ВТСП и влияния механических воздействий на их структуру и свойства. Однако уже на основании полученных данных можно сделать некоторые предварительные выводы.

Высокое значение микротвердости и слабая зависимость  $H_v(T)$  свидетельствуют о том, что процессы микропластичности в неоднородном поле напряжений определяются генерацией и перемещением точечных дефектов. Следует также отметить, что существенную роль при этом играют кислородные вакансии. Для конкурирующего механизма дислокационной пластичности, как показывают исследования, выполненные на хрупких материалах [4], характерны существенно меньшие значения  $H_v$  (на уровне 0.2–1 ГПа). Это не исключает возможности зарождения дислокаций в области отпечатков индентора, но роль их в процессах деформации во всем исследованном диапазоне температур, по-видимому, невелика.



В пользу доминирующей роли кислородных вакансий в микропластичности монокристаллов Y–Ba–Cu–O свидетельствует также влияние на  $H_v$ , предварительного отжига в кислороде, изменяющего содержание и упорядочение кислорода. В связи с этим отметим, что проведенные исследования позволяют, по-видимому, говорить о более высокой микротвердости насыщенной по кислороду 90-градусной фазы по сравнению с 30- и 60-градусной фазами, имеющими более высокий дефицит кислорода [6–8]. Увеличение доли этих фаз и соответственно концентрации кислородных вакансий должно способствовать стимуляции пластичности, что объясняет наличие минимума на зависимости  $H_v$  от  $T_{отж}$  (и  $T$  деформации) и ослабление процессов хрупкого разрушения после отжига кристаллов при  $\sim 540$  К. Определенную роль в пластификации исследованных кристаллов может играть также гетерофазность (сосуществование 30- и 60-градусной фаз) в области минимума  $H_v$ , что может облегчить перераспределение кислорода в поле напряжений (например, за счет смещения межфазных границ).

При проведении исследований были обнаружены эффекты раздвойнивания и зарождения двойников, которые также являются проявлением перераспределения кислорода в поле напряжений. Эти эффекты могут служить одним из механизмов деформации, но, как показали исследования, они не оказывают существенного влияния на размер отпечатка (т. е. на  $H_v$ ). Представленные данные по влиянию механических воздействий на двойниковую структуру указывают на один из путей направленного изменения структурного состояния кристаллов ВТСП, а отмеченное влияние индентирования на проводимость исследованных кристаллов позволяет судить о связанных со структурными преобразованиями изменениях их электрических свойств.

Авторы благодарят В. И. Никитенко, Б. И. Смирнова и В. В. Шпейзмана за обсуждение результатов и критические замечания, А. А. Жохова и С. С. Шевага за помощь при росте кристаллов и проведении исследований.

### Литература

1. Cook Robert F, Digner Timothy R, Clarke David R. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 6. P. 454–459.
2. Takekawa S., Iyi N. // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1987. V. 26. N 5. P. L851–L854.
3. Емельченко Г.А., Карцовник М.В., Кононович П.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 4. С. 162–164.
4. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев, 1986. 294 с.
5. Власко-Власов В.К., Инденбом М.В., Осицыян Ю.А. // Письма в ЖЭТФ, 1988. Т. 47. № 6. С. 312–315.
6. Cava R. J., Batlogg B., Chen C. H. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5719–5722.
7. Will L. T., Berera A., de Fontaine D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N11. P. 1065–1068.
8. Chaillout C., Alario-Franko M.A., Capponi J.J. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 4. P. 283–286.
9. Класен-Неклюдова М.В. Механическое двойникование кристаллов. М., 1960. 261 с.
10. Jorgensen J.D., Beno M.A., Hinks D.G. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3608–3616.
11. Murata K., Hayashi K., Honda Y et al., // Jap. J. Appl. Phys. Pt 2. 1987. V. 26. N 12. P. L941–L943.
12. Буравов Л.И., Винников Л.Я., Емельченко Г.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 188. Т. 47. № 1. С. 50–52.
13. Веркин Б.И., Дмитриев В.М., Дикин Д.А. и др. // ФНТ. 1988. Т. 14. № 2. С. 218–221.

Yu.A. Ossipyan, Yu.S. Greznev, V.L. Matukhin, I.A. Safin,  
N.S. Sidorov, G.B. Teitelbaum, O.V. Zharikov

### SPECIFIC FEATURES OF NQR AND EPR SPECTRA OF Y-Ba-Cu-O CERAMICS DOPED BY IODINE AND BROMINE\*

Nuclear quadrupole and electron paramagnetic resonance methods have been employed to study samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ceramics, treated in iodine or bromine vapours. The sampled singularities may be attributed to the appearance of I or Br ions in Cu(l)-O type planes.

A STRONG dependence of the physical properties of high- $T_c$  superconductor perovskite structures on the oxygen content stimulates research into effects of its exchange for other oxidants. Recently it has been observed [1–3] that treatment of the initially dielectric tetragonal samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  in halogen vapours (Cl, Br, I) leads to the formation of orthorhombic superconducting phases with different  $T_c$ . Seemingly, analogous results can be obtained upon treating Y-Ba-Cu-O ceramics in  $\text{NF}_3$  vapours [4]. In this respect it is important to elucidate the question concerned with the character of introduction of halogens into different crystallographic positions of the Y-Ba-Cu-O lattice. This work is devoted to a study of this question using NQR and EPR spectroscopic methods.

The synthesized samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  ceramics to be studied were subjected to a high temperature anneal in argon which was followed by a reduction of the oxygen content down to  $\text{O}_{6.1}$  and transition to the dielectric tetragonal structure with conventional for this case parameter values:  $a = b = 3.861 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.791 \text{ \AA}$ . Then, in accord with the data of [2] the samples were treated (in the absence of air) by iodine (at  $T = 400^\circ\text{C}$ ) or bromine ( $T = 230^\circ\text{C}$ ) gas. By measuring the magnetic susceptibility using an induction method the transition to the superconducting state was recorded at 55 K for iodinated and 80–85 K for brominated samples. As observed by X-raying, the iodinated samples were single-phase, orthorhombic with the following crystal lattice parameter values:  $a = 3.834 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.884 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.73 \text{ \AA}$ . The brominated samples, with the treatment regimes employed, were, regularly, two-phase, they exhibited the presence of the initial tetragonal phase, of which the parameters did not change, and of the orthorhombic phase, formed upon bromination, with the parameters close to those

---

\* Solid State Communications. – 1990. – Vol. 74, № 7. – P. 617–619.

for the above iodinated samples. A rough estimation of the amount of each phase in brominated sample yielded the ratio 1:1, as a rule.

In order to elucidate the effect of halogenation on the properties and structure of Y-Ba-Cu-O, a comparative investigation of NQR of  $^{63,65}\text{Cu}$  nuclei was conducted on iodinated and brominated samples and on starting tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  and orthorhombic, oxygen-saturated,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ . Figure 1(a) demonstrates the spectrum of a starting tetragonal sample. Its two lines at frequencies 30.3 MHz and 27.8 MHz corresponded to the signals from  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{65}\text{Cu}$  isotopes, respectively, being present in chain positions Cu(1). It is now widely known [5] that a change of the crystal field gradient, that accompanies the appearance of the orthorhombic phase, leads to a shift of these lines towards 22 MHz, and at frequencies 31.5 MHz and 29 MHz there appear new lines (see Fig. 1d) of  $^{63,65}\text{Cu}$  NQR isotopes, occurring in  $\text{CuO}_2$  planes. (In a tetragonal sample due to antiferromagnetic frequency shift these lines lie in the range of 90–100 mHz).

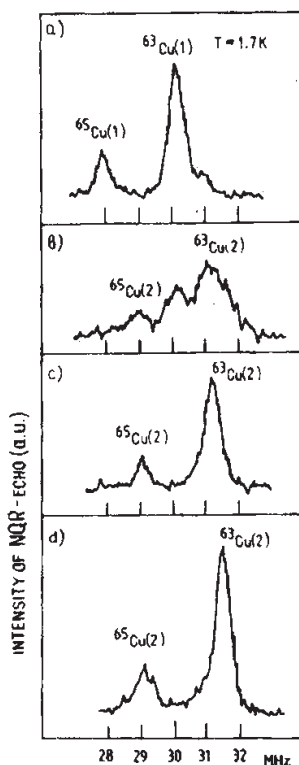


Fig. 1. NQR spectrum of  $^{63,65}\text{Cu}$  nuclei in the investigated samples,  $T = 1.7\text{ K}$ : (a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ , (b)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{Br}_x$ , (c)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{I}_x$ , (d)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ .

The spectrum of an iodinated sample [Fig. 1(c)] is very much like that of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  in the arrangement of the signal. This suggests that the electric field gradient in the Cu(2) position and, therefore, its neighbourhood in the  $\text{CuO}_2$  plane, do

not alter upon iodination. A small (0.3 MHz) displacement of the lines towards lower frequencies (as compared with the phase  $O_{6,9}$ ) may be attributed to a large value of the parameter  $c$ , leading to an increase of the Cu(2)-O(1) spacing or, else, to a partial substitution of oxygen in the position O(1) by iodine.

In bromine-doped ceramics, along with some broadening and extinction of the same, as in the case of iodine, lines one can observe a third signal [middle in Fig. 1(b)]. It corresponds in frequency to the  $^{68}\text{Cu}(1)$  line in the tetragonal phase. It indicates the presence of the latter in the sample and heterogeneous character of the system as a whole, which is also prompted by the X-ray data.

Note, that in the range of 22 MHz neither iodinated nor brominated samples exhibited the signal characteristic for Cu(1) in the orthorhombic phase. This may be indicative of an oxygen-free environment of the chain copper Cu(1). Apart from that, possibly, nonuniformity of the halogen ions arrangement around Cu(1), leading to spread of the NQR frequencies, may make the signal unobservable.

It is well known that disturbances of the structure of the chain planes (oxygen vacancies, for example) give rise to localized magnetic moments  $\text{Cu}^{2+}$  [6]. Their behavior, which is, to a large extent, determined by the properties of anions, was studied by EPR. The samples were powder oriented by a strong magnetic field and fixed in paraffin. An analysis of the spectrum of the starting tetragonal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$  ceramics yielded the following results. In all the cases at a frequency of 9.4 GHz an EPR signal was observed characteristic of  $\text{Cu}^{2+}$ . At elevated temperatures the signal width was 150–200 Oe, and a mean value of the temperature independent  $g$ -factor made up 2.11. An integral intensity of the signal, proportional to the susceptibility, grows with decreasing temperature in the range from 300 to 50 K (Fig. 2, curve 1). By correlating this dependence with the Curie susceptibility  $\kappa = C / (T - \theta)$ , where  $C$  is the constant, and  $\theta$  is the Curie-Weiss temperature, we obtain  $\theta = -\theta_N = -135$  K. We have thus the case of antiferromagnetic connection between the magnetic moments. Below 50 K a sharp drop of the signal integral intensity is observed, indicating ordering in the chains [7]. This is confirmed, too, by the behaviour of the EPR line width (Fig. 3), that drastically increases at temperatures below 40 K.

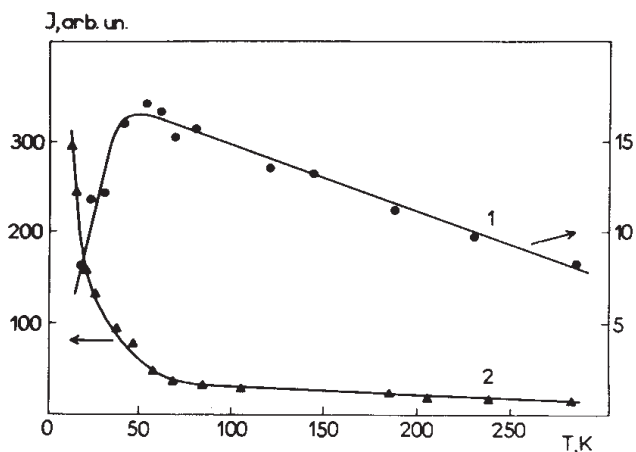


Fig. 2. Temperature dependence of the EPR signal integral intensity:  
 ● -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ , ☒ -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{I}_x$ .

After iodination of the samples the EPR behaviour exhibits a number of singularities. First, at room temperature a relative number of spins, participating in the resonance, is nearly by 4 times smaller than it follows from the estimations (with respect to the signal intensity) of the number of paramagnetic particles. Second, at temperatures below 50 K the signal intensity increases ( $\approx 1/T$ ) rather than drops as in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ , and its high temperature behaviour may be described by the Curie-Weiss formula with  $\theta = 50$  K. Finally, the line width, that increases a little with decreasing temperature, does not demonstrate a sharp increase in the region of 30 K (the dashed line in Fig. 3). In brominated samples the EPR measurements yield the results qualitatively analogous to those obtained for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ , which is likely to be due to a noticeable content of the tetragonal phase in the brominated samples. It should be noted that the temperature dependence of the impedance indicates the superconducting transition in the region of 90 K.

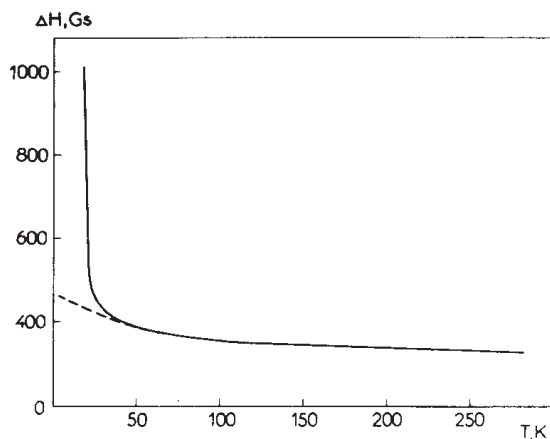


Fig. 3. Temperature dependence of the EPR line width  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  (solid line),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{I}_x$  (dash).

We shall briefly outline a possible interpretation of the EPR results. A decrease of a relative number of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, participating in the resonance (in a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  sample they make up  $\approx 20\%$  of the total number of  $\text{Cu}(\text{I})$  ions whereas the rest of the  $\text{Cu}^{1+}$  ions are nonmagnetic) may be associated with the appearance of an additional negative charge in  $\text{Cu}(\text{I})$ -O planes. We shall compare this fact with the observed decrease of the Curie-Weiss temperature that is proportional to the magnitude of the antiferromagnetic exchange. This interaction is stipulated by hybridization of  $\text{Cu}(3d_{x^2-y^2}^9) - \text{O}(2p_{x,y})$ , and in the absence of holes leads to antiferromagnetism. A decrease of the negative charge on oxygen sites decreases hybridization appreciably, and, hence, the exchange [8]. It is exactly what happens upon doping of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  ceramics by iodine. So, the appearance of additional negative charge in  $\text{Cu}(\text{I})$ -O

planes and the formation of oxygen holes in  $\text{CuO}_2$  planes probably indicate the transition of electrons from “planes” to “chains” occurring as a result of iodination of a tetragonal sample. This process may be followed by the appearance in the sample of an internal electrical field leading, in turn, to a decrease of the parameter  $c$ . This behavior also correlates with the picture of a step-wise change of  $T_c$  as a function of oxygen deficit [9]. A decrease of the exchange in an iodinated sample leads to absence of the magnetic ordering, i.e. to independence of spins in the chains. In these conditions an integral intensity of the EPR line must increase by a  $\approx 1/T$ , which, precisely, is experimentally observed.

In conclusion it may be said that an analysis of the NQR spectra showed the presence in  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  ceramics, treated in halogen vapors, of nondistorted structure of  $\text{CuO}_2$  planes and, also, the absence of an increase of the oxygen content in chains of  $\text{Cu}(1)\text{-O}$  type, as compared with a starting tetragonal sample. Note, too, that the entrance of oxygen into the chains upon halogenation should have led to an increase of the number of  $\text{Cu}^{+2}$  spins, participating in the EPR, which contradicted our experimental data.

An analysis of the specific features of the EPR of the investigated samples suggests that halogenation leads to transfer of the negative charge to the chains and to the formation of holes in the  $\text{CuO}_z$  plane. We believe that further studies of the doping mechanism of the Y-Ba-Cu-O system will yield a more detailed information on the charged state of halogen and, therefore, on its function in the formation of the high- $T_c$  superconducting state.

## REFERENCES

1. Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, N.S. Sidorov *et al.* *JETP Lett.* 48, 246 (1988).
2. Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, G.V. Novikov *et al.* *JETP Lett.* 49, 73 (1989).
3. A.G. Klimenko, V.I. Kuznetsov, Ya.Ya. Medikov *et al.* *Superconductivity* 2, 5 (1989) (in Russian).
4. J.R. La Graff, E.C. Behrman, J.A. Taylor *et al.* *Phys. Rev. B* 49, 347 (1989).
5. T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Imai *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* 57, 2494 (1988).
6. R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 58, 1676 (1987).
7. H. Kadowaki, M. Nishi, Y. Yamada *et al.* *Phys. Rev. B* 37, 7932 (1988).
8. G.M. Eliashberg, Preprint, 1989, Chernogolovka, L.D. Landau Institute for Theor. Phys.
9. R.J. Cava, B. Batlogg, K.M. Rabe *et al.* *Physica C* 156, 523 (1989).

Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, A.M. Gromov, V.K. Kulakov,  
R.K. Nikolaev, N.S. Sidorov, Yu.S. Grushko, Yu.V. Ganzha, M.F. Kovalev,  
L.I. Molkanov, E.F. Makarov and A.T. Maylybaev

MÖSSBAUER STUDY OF  $^{129}\text{I}$  IN A HIGH- $T_C$   
SUPERCONDUCTOR  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}\text{I}_x^*$

A Mössbauer study of valence states of iodine has been performed in  $^{129}\text{I}$ -doped samples of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  ceramics, demonstrating the superconducting transition with the onset at  $T_{c0} \approx 55$  K. Iodine is shown to be mainly present in the form of iodide-ion; insignificant quantities of orthoperiodate-ion are also observed. The isomeric shift magnitude suggests that the iodide-ion charge ( $Q_i$ ) in this system does not exceed  $-0.87$  ( $-0.87 < Q_i < 0$ ).

It has been shown recently [1–3] that treatment of tetragonal nonsuperconducting ceramics  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  in halogen vapours recovers its superconducting properties. In the work [2] a number of important questions were posed, the answers to which are important for elucidating specific features of the occurrence of high-temperature superconductivity (HTSC) in the halogen-doped Y-Ba-Cu-O system. In this work we have attempted to determine charge states of iodine in this system using Mössbauer spectroscopy methods.

Samples of tetragonal nonsuperconducting ceramics  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , were treated in  $^{129}\text{I}$  vapours by the technique described in [2,4]. Elementary iodine-129 ( $T_{1/2} = 1.7 \times 10^7$ , enrichment 94%) was prepared by solid-phase oxidation of KI by potassium bichromate and purified by sublimation. After the synthesis the samples were boiled in  $\text{CCl}_4$  in order to remove the adsorbed iodine. The chemical composition of a typical I-doped sample corresponded to the formula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{I}_{0.96}$ , wherein the content of  $^{129}\text{I}$  was determined by a method of sulphide leaching, described in ref. [5]. It should be noted that mentioned quantity of iodine ( $\text{I}_{0.96}$ ) is the top estimate of its possible content in the Y-Ba-Cu-O-I crystal lattice, since the employed technique determines all the iodine available in the sample, including, for example, possible by-products of reactions and amorphous X-ray-nonsensitive forms. The crystal structure of iodinated samples, as prompted by X-ray structural analyses data, corresponds to the orthorhombic phase with the parameters, close to the earlier obtained ones [2, 4], see fig. 1.

\* Physica C. – 1990. – Vol. 171. – P. 311–314.



No impurities of other phases were observed by X-ray methods. The measuring of the magnetic susceptibility  $\chi_{AC}(T)$  of  $^{129}\text{I}$ -doped samples demonstrates the occurrence of the superconducting transition with the onset at  $T_{c0} \approx 55$  K and the transition width  $\Delta T_c \approx 15$  K. These values also agree well with the earlier obtained ones.

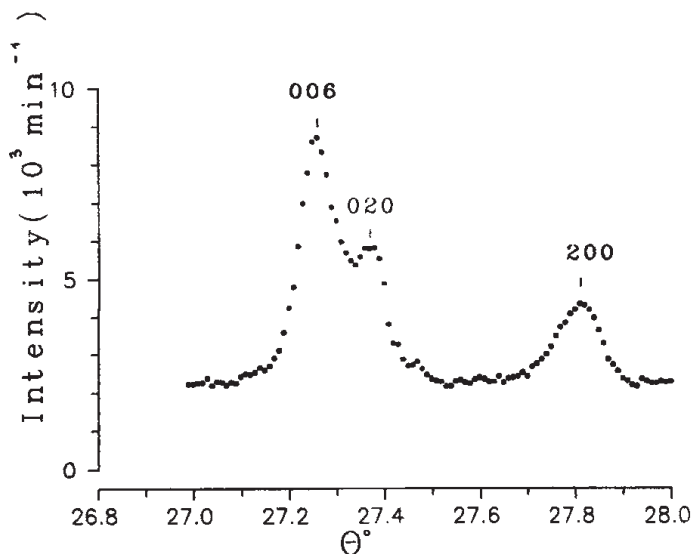


Fig. 1. Fragment of X-Ray powder pattern of the typical I-doped sample;  $\text{CoK}_{\alpha 1}$  radiation. (Details will be published elsewhere.)

The Mössbauer spectra of the transition  $5/2^+ \rightarrow 7/2^+$  with the energy 27,7 keV in  $^{129}\text{I}$  were measured in a transmission geometry. The source and the sample were at  $T=4.2$  K. The sample was moved at a constant acceleration.  $5\text{MgO} \cdot ^{129\text{m}}\text{TeO}_3$  ( $T_{1/2} = 33$  d) prepared according to the technique, described in [6], was used as a source. The spectrometer was calibrated in real time with the metallic  $^{57}\text{Fe}$  spectrum. The spectra were fitted using a least squares technique with a sum of quadrupole multiplets with a line shape described by the transmittance integral. Figure 2 demonstrates, as an example, the spectrum of the iodinated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{I}_{0.96}$  sample.

The obtained spectra are well described by the sum of subspectra, corresponding to two chemical forms of iodine. The spectral parameters of these forms are tabulated in table 1.

Figure 3 demonstrates the diagram of isomeric shifts for some iodine compounds and for two forms, obtained by us, which are designated 1 and 2. A comparison of the obtained values of the isomeric shifts for forms 1 and 2 with known systematics of isomeric shifts of  $^{129}\text{I}$  compounds shows that the system studied involves the forms  $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_6^{-5}$ , corresponding to formal valences of iodine  $-1$  and  $+7$ . It should be emphasized that the multiplet corresponding elementary iodine is absent in the spectrum. The spectrum of elementary iodine is strongly split ( $e^2qQ \approx 2300$  MHz) and should be well resolved.

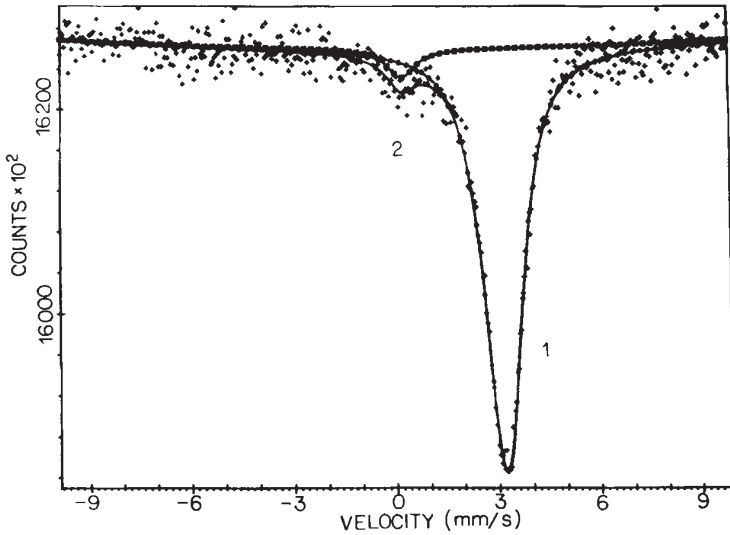


Fig. 2. The Mössbauer spectrum of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}\text{O}_{0.96}$  sample.  $T = 4,2 \text{ K}$ .  
Form 1: iodide-ion; form 2: orthoperiodate-ion

Table 1

The parameters of the Mössbauer spectrum of Y-Ba-Cu-O, doped with iodine

$T_{\alpha 1}$ (arb. units)	94.4%
$T_{\alpha 2}$ (arb. units)	5.6%
$\delta_1$ (mm/s)	0.19 (1)
$\delta_2$ (mm/s)	-2.74 (5)
$e^2qQ_2$ (MHz)	52 (3)
$D$ (mm/s)	1.07 (2)
$M$ (%)	0.3 (1)

$T_{\alpha}$ : effective thickness of the sample.

$\delta$ : isomeric shift.

$e^2qQ$ : constant of the quadrupole splitting.

$D$ : experimental line width.

$M$ : misfit criterion.

Indices 1 and 2 stand for the corresponding spectral forms of iodine (see fig. 2).

The ratio of the areas covered by the spectra of the iodide-ion and the  $\text{IO}_6^{-5}$ -ion is approximately 16:1 at 4.2 K. The area beneath the spectrum for thin absorbent is proportional to  $nf(T)\sigma_0$ , where  $n$  is the number of resonance atoms per sample unit area,  $f(T)$  is the Debye-Waller factor, and  $\sigma_0$  is the absorption cross section. In order to determine the quantitative relationship of the found iodine forms, one has to know

their  $f(T)$  for the system in question. It can also be determined from Mössbauer spectra. However, it has to be additionally studied. Nevertheless one can use the known values of  $f_{4,2K}$  for alkali iodides and  $\text{Na}_5\text{IO}_6$  for the estimation. For all alkali iodides  $f_{4,2K} \approx 0,58-0,64$  [7], and for  $\text{Na}_5\text{IO}_6$   $f_{4,2K} \approx 0,9$  [8]. Allowing for this fact the ratio of the quantity of iodide to that of  $\text{IO}_6^{5-}$  becomes 24:1. So, it is obvious that the  $\text{IO}_6^{5-}$  ion is present in very small quantities. It should also be noted that the  $f(T)$  dependence for iodide in the Y-Ba-Cu-O-I system may differ noticeably from the case of individual alkali iodides, and the character of this dependence yields the information on the dynamics of the sublattice, comprising iodine.

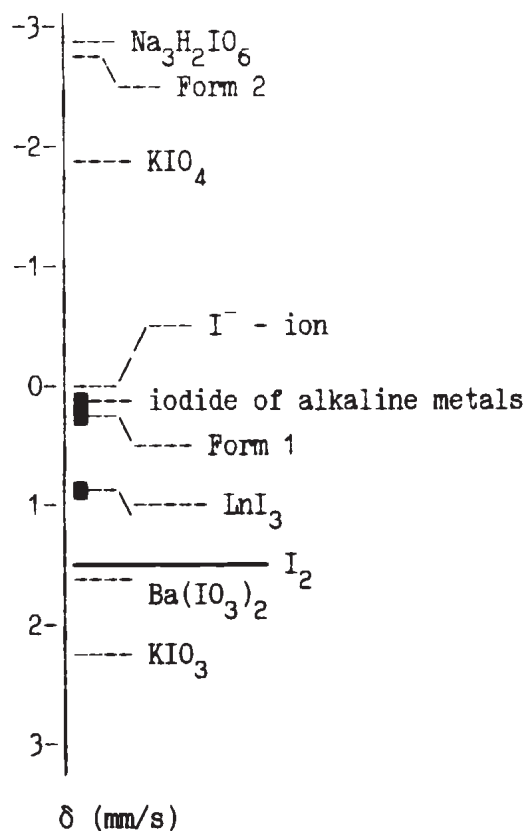


Fig. 3. Diagram of isomeric shifts for some iodine compounds and for two chemical forms of iodine found by us in Y-Ba-Cu-O-I. Form 1: iodide-ion; form 2: orthoperiodate-ion

The population of the valence electronic shell of the atom, dependent on its chemical bond in the given compound, determines an isomeric shift, measured in the Mössbauer experiment. So, from the isomeric shift magnitude one may judge about the electronic valence configuration and the ion charge. A free iodine atom has a valence shell  $5s^2p^5$ , i.e. one  $5p$ -electron smaller than the filled shell of Xe  $5s^2p^6$ . The systematics of isomeric shifts in  $^{129}\text{I}$  compounds and the Hartree-Fock atomic calculations give

the relationship between the value of the isomeric shift and the number of vacancies (holes) in the valence shell of iodine against the Xe shell [9]:

$$\delta = -(9 \pm 1)h_s + (1.5 \pm 0.1)h_p, \quad (1)$$

where  $\delta$  is an isomeric shift in mm/s with respect to the iodide-ion with the shell  $5s^2p^6$ , and  $h_s$  and  $h_p$  stand for the number of vacancies in 5s- and 5p-shells of iodine with respect to  $5s^2p^6$ . Evidently, the iodine charge is determined by the expression

$$Q_1 = (h_s + h_p) - 1. \quad (2)$$

By combining (1) and (2), we obtain the dependence of the charge on  $h_p$ :

$$h_p = \delta/10.5 + (6/7)(Q_1+1). \quad (3)$$

It is seen that for a given isomeric shift value the charge of iodine may be different depending on the values of  $h_p$  and  $h_s$ , connected with  $h_p$  via eq. (1). So, in order to estimate the iodine charge from the isomeric shift magnitude one has to make an assumption about the value of the sp-hybridization of iodine valence electrons. Nevertheless, some limitations on the iodine charge may be obtained from the condition, that  $h_s$  and  $h_p$  may assume only positive value.\* Putting  $h_s \geq 0$  and substituting the value  $\delta = 0,19$  into (1), we obtain the limitation on  $h_p \geq 0,13$ , and from the eq. (2) the value  $0 \geq Q_1 \geq -0,87$ . Note, that the charge value is very sensitive to the degree of the sp-hybridization. So,  $h_s = 0,05$  for the given value  $\delta = 0,19$  requires  $h_p = 0,45$  and then  $Q_1 = -0,5$ . As the iodide-ion charge changes from  $-1$  to  $0$ , its dimensions have to decrease from the ionic radius ( $2,16 \text{ \AA}$ ) to the covalent radius ( $1,33 \text{ \AA}$ ) [10]. So, for example, a linear interpolation for the case  $Q_1 = -0,5$  yields the ion radius  $1,74 \text{ \AA}$ .

The experimental absorption line of the iodide-ion is somewhat broadened. However, the obtained data do not make it possible to reliably see whether the cause of broadening is nonhomogeneity of the nearest surroundings of the iodide-ion, that leads to distribution with respect to isomeric shifts or, else, it is the unresolved quadrupole splitting of the line. If the latter is assumed, then there exist two possible causes of the appearance of the electric field gradient (EFG) on the ion nucleus: the gradient from charges on the nearest neighbourhood in the lattice at the symmetry of their arrangement lower than the tetrahedral one and the gradient, resultant from the difference of distribution of 5p valence electrons of iodine from the spheric one. The estimation of the lattice contribution to the EFG on the iodine nucleus in the 01 position in this lattice, believing the Sterneimer antishielding for I is negligible, maximally gives the value of the quadrupole splitting constant  $\approx 10 \text{ MHz}$  with its experimental value of  $52 \text{ MHz}$ . So, if the cause of broadening is splitting, then the latter is due to the covalence or electrical multipolar polarization effects, leading to a smaller population of the 5pz-orbitals of iodine as compared with  $5p_{x,y}$  and decreasing the negative charge of the iodide-ion and its dimensions.

\* Negative  $h_s$  and  $h_p$  imply that the populations of 5s and 5p orbitals are greater than 2 and 6, respectively, in violation Pauli's rule.

In conclusion we note that the main result of our study is recognition of the presence in the Y-Ba-Cu-O-I system of negatively charged iodine atoms, whose charge value is within  $-0.87 < Q_i < 0$ , the fact being experimentally found from the isomeric shift value.

### Acknowledgements

The authors express their deep gratitude to G.V. Novikov, L.V. Sipavina and A.P. Shibaev for the permission to publish their X-ray experimental data of  $^{129}\text{I}$ -doped samples.

### References

1. Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, N.S. Sidorov, et al., JETP Lett. 48 (1988) 246.
2. Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, G.V. Novikov, et al., JETP Lett. 49 (1989) 73.
3. A.G. Klimenko, V.I. Kuznetsov, Ya.Ya. Medikov, et al. Superconductivity 2 (1989) 5 (in Russian).
4. Yu.A. Ossipyan, O.V. Zharikov, G.V. Novikov, et al., Physica C 159 (1989) 137.
5. Yu.S. Grushko, USSR Patent No. 417007 (26 October 1973).
6. A.J. Alexandrov, Yu.S. Grushko, E.F. Makarov, KY. Mishin and D.A.J. Baltrunas, U.S. Patent 4,004,970, (24 January 1977).
7. G.J. Kemerink, N. Ruvi and H. de Waard. J. Phys. C 19 (1986) 4897.
8. M. Pasternak, M. Van der Heyden and G. Langouche, J. Chem. Phys. 80 (1) (1 January 1984).
9. H. de Waard, Mössbauer Effect Data Index, eds. J.G. Stevens and V.E. Stevens (Plenum, New York, 1975).
10. L. Pauling and P. Pauling. Chemistry, Moscow (1978) p. 153–154 (in Russian).

Н.Н. Колесников, М.П. Кулаков, Ю.А. Осипьян, С.А. Шевченко

### ЭФФЕКТ ХОЛЛА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x^*$

В монокристаллах  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$  впервые измерена температурная зависимость коэффициента Холла. Для модели простой зоны с одним типом носителей определены концентрация дырок в расчете на одну плоскость  $Cu_2O$  в элементарной ячейке  $p^*$  и (с использованием значения удельного сопротивления) длина свободного пробега дырок  $l$ . Значения  $p^*$  оказались близкими к значениям, полученным ранее на керамических образцах. Делается вывод о влиянии атомов Tl, замещающих атомы Ca, на значения  $l$  и  $T_c$ .

Интерес к измерениям эффекта Холла в ВТСП в нормальном состоянии связан, прежде всего, с возможностью получения информации о типе и концентрации свободных носителей тока и изучения зависимости температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  от этих параметров, что весьма важно для определения механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Результаты таких измерений на керамических и монокристаллических образцах ВТСП из различных систем [1–3] свидетельствуют о росте величины коэффициента Холла  $R$  при понижении температуры пропорционально  $1/T$ , что представляется аномальным в сравнении с простыми металлами, где  $R$  не зависит от температуры.

Поскольку величина  $R$  зависит от структуры энергетического спектра твердого тела, механизма рассеяния и других факторов, для выяснения причины такого типа зависимости  $R(T)$  в ВТСП были предприняты многочисленные теоретические и экспериментальные исследования. Перед теоретиками стояла задача объяснить в рамках единой модели экспериментально наблюдаемые температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициента Холла и термоэдс. Подбор механизма рассеяния и ряда параметров для некоторых специальных моделей энергетического спектра позволил получить требуемые решения [3–5]. Экспериментаторы исследовали, в основном, влияние кислорода и замещений катионного типа на величину  $R$  и характер зависимости  $R(T)$ . Было обнаружено, что увеличение концентрации вакансий кислорода или некоторых замещающих элементов способствует росту абсолютных

\* Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 5. – С. 957–960.

значений  $R$ , ослаблению зависимости  $R(T)$  и соответственно уменьшению  $T_c$  [3]. Это позволило исключить из рассмотрения рассеяние на магнитных моментах, локализованных вне плоскости  $\text{CuO}_2$ , обратить внимание на важность кулоновских корреляций [1] и высказать предположение о неизвестном асимметричном рассеянии в плоскости  $\text{CuO}_2$ , как причине зависимости  $R(T)$  [3]. Однако в настоящее время этот вопрос окончательно не решен, что ставит под сомнение саму возможность определения концентрации свободных носителей тока  $p$  из простого выражения  $p = 1/Re$  ( $e$  – заряд электрона). Тем не менее, анализ результатов измерения  $R$  в ВТСП [3] показал, что в веществах, содержащих две плоскости  $\text{CuO}_2$  на формульную ячейку, величина  $p$  примерно в 2 раза превышает концентрацию дырок, определенную химическим способом. Этот факт позволяет надеяться, что значение  $p$  весьма близко к реальной концентрации дырок в ВТСП.

Исследования коэффициента Холла в Т1-монокристаллах представляют интерес в связи с тем, что в керамических образцах Т1-2212 и Т1-2223 [6, 7] холловская концентрация дырок  $p^*$  в расчете на одну плоскость  $\text{CuO}_2$  в элементарной ячейке оказалась весьма малой ( $0,1 e/\text{CuO}_2$ ), что противоречит экспериментальным данным о пропорциональности между  $T_c$  и  $p^*$  в La-, Y- и Bi-системах [2, 6, 7].

В настоящей работе исследовались монокристаллы  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , выращенные из стехиометричного расплава по методу Бриджмена в атмосфере кислорода при давлении 1 атм (без перемешивания). Расплав охлаждался от температуры  $950^\circ\text{C}$  до комнатной со скоростью  $3\text{--}5^\circ$  в час. Монокристаллы представляют собой пластинки, по форме близкие к четырехугольникам, с поперечными размерами  $1 \times 1$  мм или  $1 \times 2$  мм и толщиной 0,2 мм. Данные рентгеноструктурного анализа указывают на тетрагональную структуру фазы  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Т1-2212) с параметрами решетки  $a = 3,859 \pm 0,001 \text{ \AA}$  и  $c = 29,351 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $29,33 \pm 0,016 \text{ \AA}$  и  $29,29 \pm 0,02 \text{ \AA}$  соответственно в образцах 1–3. Измерение спектра комбинационного рассеяния света с длиной 488 нм (размер пятна примерно 2 мкм), проведенное в нескольких точках на широких гранях, а также на сколотой боковой грани в одном из образцов, подтвердили структуру типа 2212 в этих точках.

Электрические контакты изготавливались вжиганием серебряной пасты при температуре  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  в потоке кислорода и имели сопротивление  $10^{-4}$  Ом·см<sup>2</sup>. Электросопротивление и ЭДС Холла измерялись на постоянном токе по четырех- или пятизондовой схеме. ЭДС Холла измерялась при двух направлениях тока величиной 1–50 мА и двух направлениях магнитного поля напряженностью  $H = 14$  кЭ, перпендикулярного к плоскости  $ab$ .

Приведенные ниже результаты измерения удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R$  получены в условиях выполнения закона Ома и линейной зависимости величины ЭДС Холла от напряженности магнитного поля. Из рис. 1 видно, что величина  $\rho$  уменьшается линейно с понижением температуры практически до температуры сверхпроводящего перехода. Температура начала резкого падения  $\rho$  составляет примерно 110 К для образца 1 и 105 К для образцов 2 и 3. Ширина сверхпроводящего перехода основной фазы  $\Delta T_c$  имеет величину 2–3 К в образцах 1 и 2 и 10 К в образце 3. Образцы отличаются значениями  $\rho$  при комнатной температуре ( $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-3}$  Ом·см соответственно для образцов 1–3).



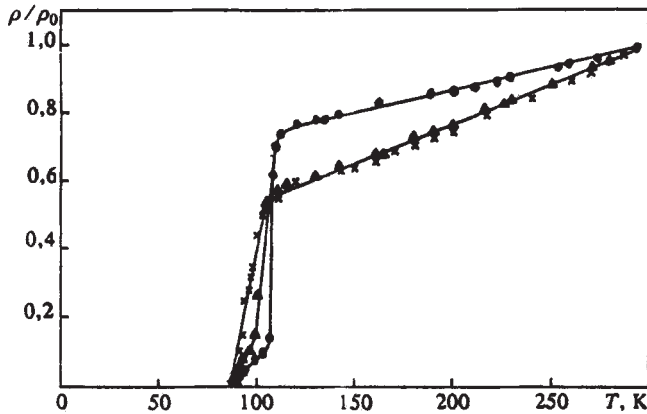


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$ , приведенного к значению  $\rho_0$  при комнатной температуре для образцов 1 – ●, 2 – ▲ и 3 – ×.

Знак коэффициента Холла  $R$  соответствует проводимости дырочного типа во всех образцах. В образцах 1 и 2 концентрация свободных дырок  $p$ , рассчитанная по вышеприведенной формуле, уменьшается при понижении температуры до 200 К, а затем не изменяется вплоть до 130 К (рис. 2). Для образца 1 зависящая от температуры часть кривой  $p(T)$  экстраполируется в нуль, что по данным [8] может свидетельствовать о хорошем качестве образцов. Величина наклона  $\delta p/\delta T = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ К}^{-1}$ , что существенно меньше наклона для многих образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . В образце 3 концентрация дырок постоянна.

Используя экспериментальные значения  $\rho$  и  $p$  для определения импульса Ферми  $p_f$  в двумерном случае, можно оценить длину свободного пробега дырок  $l = p_f/\rho p e^2$ . Для образцов 1–3 получено  $l = 11$ ; 3 и 0,6 Å соответственно при комнатной температуре и 17; 7 и 0,8 Å при самой низкой температуре, при которой было определено значение  $p$ . Заметим, что в упорядоченных кристаллах длина свободного пробега не может быть меньше параметра решетки [9], как это имеет место в образце 3. Поэтому соответствие величины  $p$  в этом образце концентрации свободных дырок вызывает сомнение. Полученные значения  $l$  коррелируют с  $T_c$  и значениями параметра  $c$ : а) уменьшение  $l$  в образцах 2 и 3 сопровождается уменьшением  $T_c$  и расширением области сверхпроводящего перехода (см. рис. 1); б) большим значениям  $l$  соответствуют большие значения  $c$ .

В Тl-системе небольшие изменения параметра  $c$  (~ 1%) связывают с присутствием микроскопических дефектов типа замещения: на местах атомов Са располагаются атомы Тl [10]. При этом меньшему значению  $c$  соответствует большее число таких замещений. Исходя из этого, можно полагать, что разные значения параметра  $c$  в исследованных образцах 1–3 обусловлены различным содержанием дефектов такого типа (при этом, конечно, нужно помнить, что метод рентгеноструктурного анализа дает информацию только о слое толщиной порядка 1 мкм). В таком случае уменьшение  $T_c$  и длины пробега  $l$  в монокристаллах Тl-2212 можно объяснить увеличением числа замещений указанного типа. Уменьшение  $T_c$  наблюдалось также при увеличении числа замещений атомов Са

трехвалентными атомами Nd и Y в керамических образцах Tl-2212 [19]. Замещение ионов  $\text{Ca}^{+2}$  ионами  $\text{Tl}^{+3}$  должно приводить к увеличению концентрации электронов. С этим согласуется небольшое уменьшение концентрации дырок в образце 2 по сравнению с образцом 1. Изложенное выше позволяет связать наличие двойного сверхпроводящего перехода в образцах 1 и 2 с существованием в объеме этих образцов областей с различным содержанием атомов Ca и Tl. Из-за большой вязкости оксидных ВТСП (с чем связан малый коэффициент диффузии этих элементов в расплаве) в толстых Tl-монокристаллах возможно появление локальных неоднородностей состава на малых расстояниях [10].

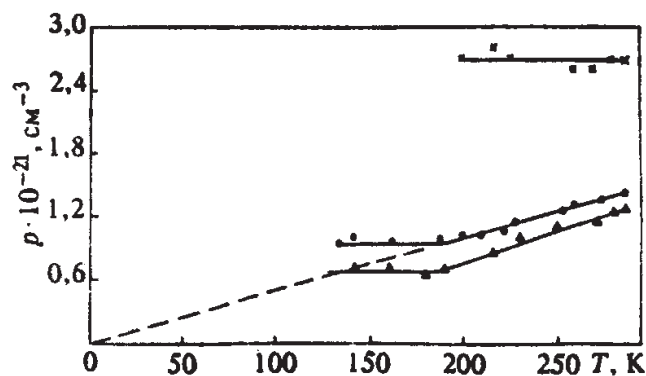


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации дырок в тех же образцах, что и на рис.1.

Для сравнения мы оценили длину пробега дырок во всех монокристаллах Y- и Bi-систем, в которых измерялись  $\rho$  и  $\rho_c$ . Наибольшее значение  $l = 80 \text{ \AA}$  при температуре вблизи  $T_c$  получено в очень тонком монокристалле Bi-2212 [3]. Удаление кислорода из этого образца приводит также к коррелированному уменьшению  $T_c$ ,  $\rho$  и  $l$ . Таким образом, вакансии кислорода и дефекты типа замещения, расположенные в плоскостях, соседних с плоскостями  $\text{CuO}_2$ , влияют не только на величины  $\rho$  и  $T_c$ , но и на длину пробега в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

После пересчета значений  $\rho$  (см. рис. 2) на одну плоскость  $\text{CuO}_2$  в элементарной ячейке объемом  $4,4 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  мы получили  $p^* = 0,1$  и  $0,08 \text{ e/ CuO}_2$  при  $T = 130 \text{ K}$  в образцах 1 и 2 соответственно, что подтверждает данные для керамических образцов Tl-2212 [6,7]. Представляет интерес сравнить величины  $p^*$  вблизи  $T_c$  для монокристаллов Y- и Bi-2212 систем. Используя литературные данные о значениях  $\rho$ ,  $\rho_c$  или  $p^*$  [11–17] и пересчитывая в ряде случаев экспериментальные значения  $\rho$  на одну плоскость  $\text{CuO}_2$  в ячейке объемом  $1,75 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  для Y- и  $4,4 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  для Bi-2212 монокристаллов, можно построить зависимость  $T_c(p^*)$ . Оказалось, что в монокристаллах Y- и Bi-2212 систем со значениями  $T_c$  близкими к имеется большой разброс значений  $p^*$  (от 0,1 до 0,4  $\text{e/ CuO}_2$ ) и длин свободного пробега  $l$  (15–42  $\text{ \AA}$  в Y- и 12–80  $\text{ \AA}$  в Bi-2212 монокристаллах). Если учесть и зависимость  $T_c(p^*)$  в La-системе [18], то получается, что значению  $p^* = 0,1 \text{ e/ CuO}_2$  в различных системах ВТСП соответствуют сильно отличающиеся значения  $T_c$  (30, 85, 91 и 105 K соответственно в La-, Bi-2212-, Y-,

Tl-2212-системах). Это означает, что величина  $T_c$  определяется не только концентрацией дырок, хотя в конкретных образцах Y- или Bi-систем изменение концентрации, например, кислорода приводит к коррелированному уменьшению  $p^*$  и  $T_c$ . В Y- и Bi-монокристаллах величина  $\delta\rho/\delta T$ , характеризующая степень зависимости коэффициента Холла R от температуры, в общем, пропорциональна  $p^*$ , что наблюдалось и в Y-керамиках при увеличении концентрации некоторых замещающих элементов [3]. При этом для  $p^* > 0,1$  e/ CuO<sub>2</sub> величина  $\delta\rho/\delta T$  существенно выше в Y-монокристаллах по сравнению с Bi-2212, а для  $p^* < 0,1$  e/ CuO<sub>2</sub> различие значений  $\delta\rho/\delta T$  в Y-, Bi- и Tl-монокристаллах небольшое. Учитывая все изложенное выше, мы приходим к выводу, что удельное сопротивление и коэффициент Холла в монокристаллах ВТСП отражают влияние различных дефектов на транспортные свойства. Поэтому для решения вопроса о природе температурной зависимости R в ВТСП требуются систематические исследования транспортных свойств на качественных монокристаллах с надежно контролируемой дефектной структурой.

Таким образом, результаты первых измерений коэффициента Холла в монокристаллах Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> показывают, что величина концентрации дырок в расчете на одну плоскость CuO<sub>2</sub> в элементарной ячейке близка к значениям, ранее полученным на керамических образцах этой же системы. Делается вывод о влиянии атомов Tl, замещающих атомы Ca, на значения  $I$  и  $T_c$ .

В заключение авторы выражают благодарность Хасанову С.С., Тартаковскому И.И., Максимову А.А. и Логвену Г.Ю. за анализ монокристаллов, а также Кононовичу П.А. и Копылову В.Н. за методические советы.

### Литература

1. Cheong S.W. et al. – Phys. Rev. B, 1987, v. 36, №7, p. 3913–3916.
2. Forro L., Cooper J.R. – Europhys. Lett., 1990, v. 11, № 1, p. 55–60.
3. Ong N.P. – В кн.: «Physical properties of the high temperature superconductors». Ed. by D.M. Ginsberg, World Scientific, 1990, p. 459–502.
4. Xing D.Y. et al. – Z. Phys. B: Condensed Matter, 1989, v. 77, № 1, p. 61–64.
5. Moschalkov V.V. – Sol. State Comm., 1990, v. 73, № 11, p. 777–781.
6. Clayhold J. et al. – Phys. Rev. B, 1988, v. 38, №10, p. 7016–7018.
7. Mandal P. et al. – Phys. Rev. B, 1989, v. 40, №1, p. 730–733.
8. Stormer H.L. et al. – Phys. Rev. B, 1988, v. 38, №4, p. 3472–3475.
9. Ioffe A.F. and Regel A.E. – Progress Semicond., 1960, v. 4, p. 237.
10. Morosin B. et al. – Physica C, 1990, v. 161, №1, p. 115–124.
11. Penney T. et al. – Phys. Rev. B, 1988, v. 38, №4, p. 2918–2921.
12. Iye Y. – Journ. Mod. Phys. B, 1989, v. 3, №13, p. 367–388.
13. Forro L. et al. – Sol. State Comm., 1989, v. 69, №11, p. 1097–1101.
14. Forro L., Hamzic et al. – Sol. State Comm., 1989, №12, p. 1099–1103.
15. Crommie M.F. et al. – Physica C, 1989, v. 162–164, p. 397–400.
16. Takagi H. et al. – Nature, 1988, v. 332, №6161, p. 236–238.
17. Lu Y. et al. – Phys. Rev. B, 1989, v. 39, №1, p. 729–730.
18. Torrance J.B. et al. – Phys. Rev. Lett., 1988, v. 61, №9, p. 1127–1180.
19. Martin C. et al. – Physica C, 1990, v. 168, №1, p. 8–12.

I.K. Bdikin, I.M. Shmyt'ko, V.Sh. Shekhtman, N.V. Abrosimov,  
G.A. Emel'chenko, Yu.A. Ossipyan

## THE USE OF THE X-RAY ANOMALOUS TRANSMISSION EFFECT IN THE STRUCTURE INVESTIGATION OF HIGH- TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS\*

The effect of the anomalous transmission of X-rays (the Borrmann effect) was observed in high quality  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals. With the help of it we have shown that the  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  crystals grown in an alundum container are noncentrosymmetrical. They have the polarity axes along [100] and are divided into antiphase domains. The space group of such crystals is Pmm2. We also obtained the result of the existence of the X-ray anomalous transition effect in strongly distorted crystals. It shows that the theory of the Borrmann effect demands future development.

### Introduction

Dynamical X-ray diffraction effects are known to exist only in high quality crystals. For example, the anomalous transmission effect, the Pendellosung effect, moire interference, focusing of diffraction beams, etc. are realized only in semiconductors like silicon or germanium single crystals and in a few others [1]. In this sense the occurrence of dynamical scattering effects in new crystals is a passport to the high quality of these crystals and can be used for the investigation of their fine structure effects. In the present investigation we observed the X-ray anomalous transmission effect in high-temperature superconductors and used it for the observation of fine structural features in such materials.

### 2. Experimental procedures

Samples of  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  in the form of a thin plate were investigated. Their thickness  $\tau$  varied from 50 to 150  $\mu\text{m}$  thus producing a linear absorption coefficient  $\mu\tau \sim 5-15$ , sufficient for the observation of the Borrmann effect. The specific features of the growth of these crystals are described in refs. [2] and [3].

---

\* Physica C. – 1992. – Vol. 201. – P. 69–74.

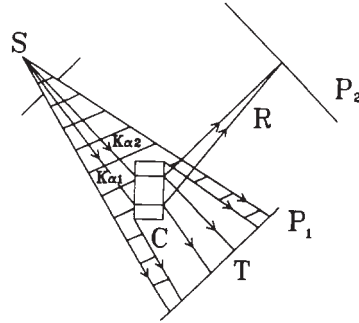


Fig. 1. Schematic presentation of the experiment. S is the radiation source, C is the crystal,  $P_1$ , is the position of the X-ray diffraction pattern to obtain the image from a zero diffracted beam,  $P_2$  is the position of the X-ray diffraction pattern to obtain the angular scanning topogram, T is the course of the zero- beam diffracted rays for wavelengths  $K\alpha_1$ , and  $K\alpha_2$ , R is the same for the first-order diffracted ray.

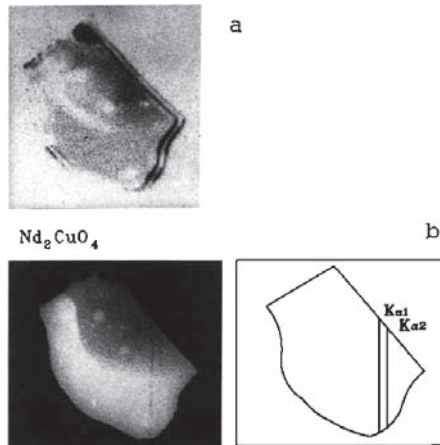


Fig. 2. (a) Angular scanning topogram of the  $Nd_2CuO_4$  single crystal, reflection (110) (the photo plate is in the  $P_1$  position,  $\theta$ - $2\theta$  scanning); (b) Borrmann topogram of the  $Nd_2CuO_4$  single crystal (the photo plate is in the  $P_2$  position, the crystal is immobile)

The investigations were conducted by the method of angular scanning topography [4]. The experimental procedure is shown schematically in fig. 1. In the experiment we used a standard X-ray diffractometer, in which a linear source was replaced by a point one. For this purpose an X-ray tube BSM-1, (Cu Ka, 40 kV, 450  $\mu$ A) with an effective size of the focal spot of 50 x 5.0  $\mu$ m<sup>2</sup> was used. The topograms were obtained in the following way. For the chosen reflection ((200) or (110)) a standard adjustment was carried out until the X-ray detector got the reflection. Then in front of the detector the X-ray pattern was placed in the position of zero (T in fig. 1) or the diffracted (R in fig. 1) beams. The X-ray pattern was obtained on exposing the immobile sample, detector in zero beam, or angular sample scanning was used with the film immobile, when the diffracted beam was used. In the former case the image is obtained owing to primary

beam attenuation when it passes through the sample and the anomalously diffracted radiation from the zero beam is imposed on it, see fig. 2(b), fig. 3(b), fig. 4(a, b, c) and fig. 7. Inasmuch as a divergent beam of polychromatic radiation is used in the angular scanning procedure, the diffraction image from the anomalously transmitted radiation for the reflection plane in question is seen as a grey background of a continuous part of the radiation with double extended lines from the  $K\alpha$  doublet imposed on it [5]. The illumination from the primary beam is registered outside the crystal image.

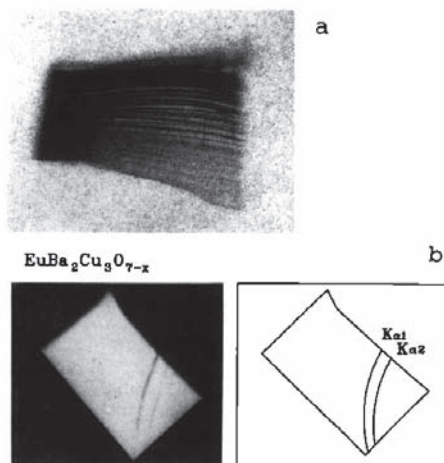


Fig. 3. (a) Angular scanning topogram of the  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal, reflection (0013); (b) Borrmann topogram of the  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal

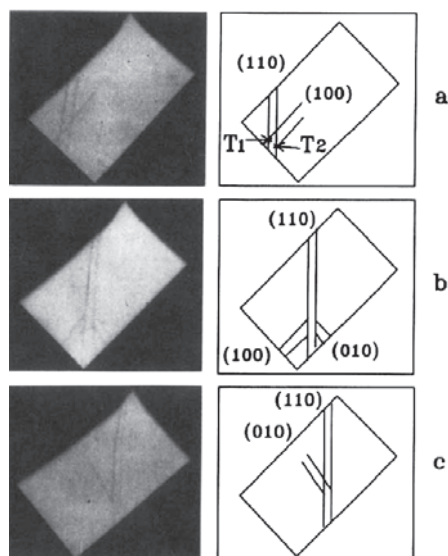


Fig. 4. (a, b, c) Borrmann topograms of the  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal after rotation of the sample around goniometer axes with  $\Delta\theta=0.1^\circ$ .

It follows from fig. 4(a, b, c) that turning the crystal by  $0.05^\circ$  noticeably displaces the diffraction lines. Therefore, if the angular dimensions of the X-ray source are larger than  $0.05^\circ$ , this will lead to a visible smearing of the image. Using a  $50 \times 5.0 \mu\text{m}^2$  source (the angular dimension of the X-ray source is in this case  $0.01^\circ$ ) explains the success of our experiments. Moreover, we used natural faceting of these crystals to exclude surface disturbances introduced upon treatment.

In the case that the image is obtained in the diffracted beam, the image along the crystal surface emerges due to the sample angular scanning. At such scanning each crystal position complies with the line on the surface, satisfying the Wolf-Bragg diffraction conditions, that sweeps the whole of the sample surface at scanning. In this case there exists unambiguous correspondence of the points on the surface with those on the image. Since all the wavelengths of the continuous and characteristic spectra participate in the diffraction, the image is composite in this case. Examples of such topograms are shown in figs. 2(a) and 6(a–f).

### 3. Results and discussion

Figure 2(b) shows the topogram of a  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  single crystal obtained in the zero diffraction from (100) planes for a  $100 \mu\text{m}$ -thick crystal ( $\mu\tau=10$ ). The inhomogeneous contrast of the topogram demonstrates a change in the sample thickness. Here a darker part of the image corresponds to a thinner sample part. A  $\text{K}\alpha$  doublet, transmitting both through the thinner and thicker crystal parts is clearly seen on the topogram. Allowing for the fact that in experiment a polychromatic radiation with a short-wave spectrum region ( $\lambda = 0.3 \text{ \AA}$ ) was used, one could expect homogeneous darkening of the X-ray pattern of a thin crystal in this spectrum region. The occurrence of the light contrast with diffraction lines from  $\text{K}\alpha$  doublet indicates that even for the short-wave spectrum region of the tube radiation the crystal is thick enough, which is a complementary support to the observation of the effect of the anomalous transmission.

The topogram of fig. 2 (a) shows the image of same crystal in the symmetric Laue case. The unambiguous correspondence of the image shapes is seen in the zero and diffracted beams. The double black image framing represents the Bragg diffraction from the sample edges, facing to the X-ray source, on the  $\text{K}\alpha$  doublet. In this case the diffraction depth is only several microns and is independent of the crystal thickness. One can see a considerable difference in the intensities for Laue (gray inhomogeneous, in accord with a thickness change, contrast of the topogram) and Bragg diffraction case.

We studied the Borrmann effect in  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  crystals in samples of thickness close to  $50 \mu\text{m}$ . The topograms in the zero diffracted beam are shown in figs. 3(b) and 4(a, b, c). Figure 3(b) characterizes a two-wave diffraction from a (110) plane. An unusual form of  $\text{K}\alpha$  doublet lines is noteworthy. They have a clear curvature. However, a simple geometrical consideration suggests that the diffraction lines in this case are actually rectilinear, parallel to the reflecting planes. The curving of the lines may be explained under the assumption that the crystal surface should be curved. This curving is in fact observed on the topograms from (0013) planes, parallel to the crystal plate surface, fig. 3(a). So one may conclude that the Borrmann effect has a low sensitivity to elastic deformation of the samples. The observation of this Borrmann effect



manifestation is impossible for germanium or silicon crystals since the Borrmann thickness for them is much larger than for HTSC crystals, and they would collapse at such curving. So, HTSC crystals may be a good object for the development and verification of the dynamical diffraction theory in the case of anomalous transmission. The case of the four-wave diffraction from (110), (100) and (010) planes is realized on the topograms of fig. 4(a, b, c) [6]. This situation is not unexpected. It may be observed both for the case of the orthorhombic and tetragonal lattices in which the  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  structure is realized. Figure 5 shows the cross-section of the reciprocal space  $a^*-b^*$  plane with Ewald's sphere for tetragonal and orthorhombic cells. It is clearly seen that for this plane one can select the geometry of entering into Ewald's sphere of all the four nodes (000), (110), (100) and (010). Note the characteristic feature of the diffraction lines intersection points ( $T_1, T_2$  in fig. 4(a)). They have a much stronger intensity than a simple summing of the intensities of the intersecting lines. Possibly, there arises in this case a multiwave focusing known in the multiwave diffraction theory [6]. More detailed studies are required to prove this assumption.

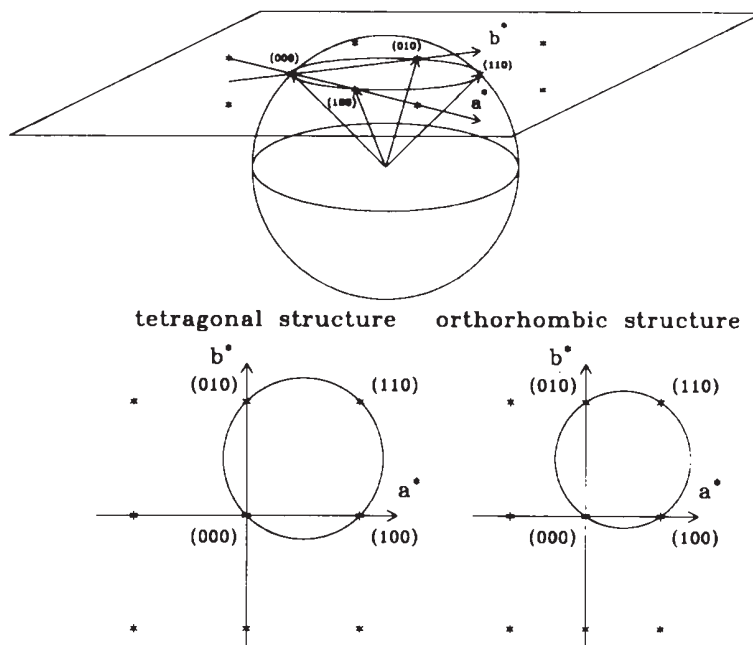


Fig. 5. Schemes of four-wave diffraction for tetragonal (a) and orthorhombic (b) cells.

The results obtained by us on the topograms in the symmetric Laue case in our studies of anomalous transmission of X-rays in  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  crystals were most unexpected, see fig. 6(a-f). These figures show the topograms of the same crystal differing in the arrangement of the reflecting planes with respect to the incident beam, as is depicted in the nearby diagrams. Figure 6(a) pertains to the situation of reflection from (1-10) planes. The topogram at reflection from (-110) planes, obtained at the

crystal rotation against the scanning axis by  $180^\circ$  is shown in fig. 6(b). It is seen that in either case the image consists of two parts: the dark and the complementary light regions. The crystal rotation is followed by the inversion of the topogram contrast, namely, the dark part of the image in fig. 6(a) becomes light in (b), and the light part, accordingly, becomes dark. The inversion of the contrast of the same region at reflection from the  $(hkl)$  and  $(-h-k-l)$  planes implies that  $F(hkl) \neq F(-h-k-l)^*$ . This is possible if the crystal has no inversion center, i.e. if it is polar. The reversal of the contrast of the neighboring regions implies that the crystal is sectioned to regions (antiphase twins) having a different direction of the polar axis. The antiphase boundary is seen to be parallel to the  $(110)$  planes.

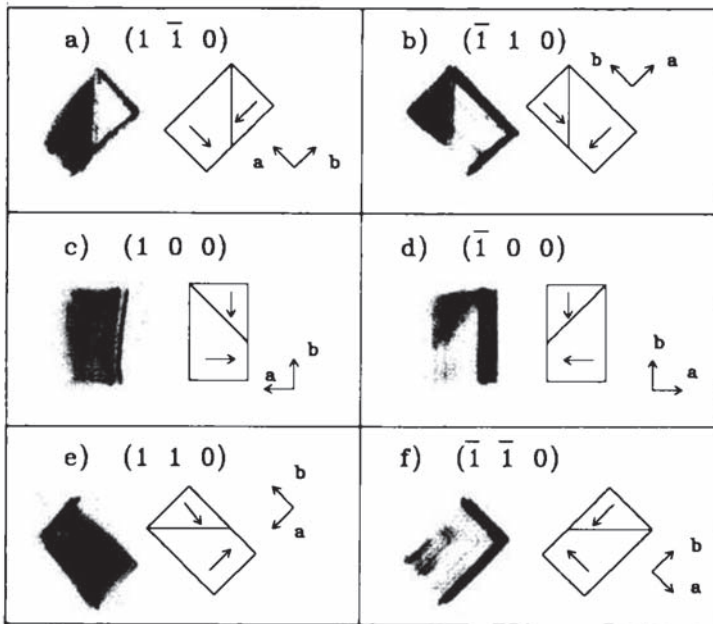


Fig. 6. Angular scanning topograms of the  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystal: (a) reflection  $(1-10)$ , (b) reflection  $(-110)$ , (c) reflection  $(200)$ , (d) reflection  $(-200)$ , (e) reflection  $(110)$ , (f) reflection  $(-1-10)$

The topograms in fig. 6(e-f) correspond to the crystal rotated against the normal to the crystal plane by  $90^\circ$  in relation to positions of fig. 6 (a, b). In this geometry no antiphase twins are observed, but the reversal of the contrast in the transition from the  $(-110)$  to the  $(1-10)$  planes is clearly seen. Analogous images for reflections from  $(100)$  planes are shown in fig. 6(c, d, e, f). All the results presented enable one to define the crystallographic orientation of the polar axis. It coincides with the  $[100]$  direction. Thus, the space group for such crystals is not  $P4/mmm$ , it is  $Pmm2$ .

\* The condition  $F(hkl) \neq F(-h-k-l)$  may also be realized for the nonsymmetric Laue case under the dynamical scattering. However, the difference in the  $F(hkl)$  and  $F(-h-k-l)$  intensities is insignificant in this case and is due to the different orientation of the  $(hkl)$  and  $(-h-k-l)$  planes with respect to the sample surface. We are dealing here with the symmetric Laue case for which this effect is missing.

Additionally to noncentrosymmetrical features and antiphase domains the topograms of fig. 6(a-f) exhibit thin lines of enhanced contrast along the [100] directions. They are particularly well seen on fig. 6(e, f). These lines rotate by  $90^\circ$  in the antiphase boundary region. The latter circumstance suggests that these lines are one way or the other related to antiphase domains. A most simple interpretation of these lines consists in the assumption that each large antiphase domain is sectioned to smaller ones having opposite directions of the polar axis. This assumption does not contradict the observation of the contrast from large antiphase domains if the number of small domains of one orientation is greater than the domains of the other orientation.\*

It can also be assumed that the banded contrast is due to the growth bands wherein the composition inhomogeneity in this or the other element shows up. In this case it is not clear what is the cause of the representation of the antiphase domain structure by these bands. Analogous bands were obtained on topograms at Bragg diffraction from (001) planes, fig. 3(a). In this case the bands also represent the crystal partitioning to antiphase domains. The difference from the geometry of the anomalous transmission consists in the crystal rotation against the scanning axis in this case not leading to a noticeable change in the twin contrast. The before mentioned peculiarities are inherent to factually all the tested Eu-  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  samples. In particular, in all the samples one could observe crystal partitioning into two large triangular domains. In order to elucidate the nature of the contrast of these bands further studies are required.

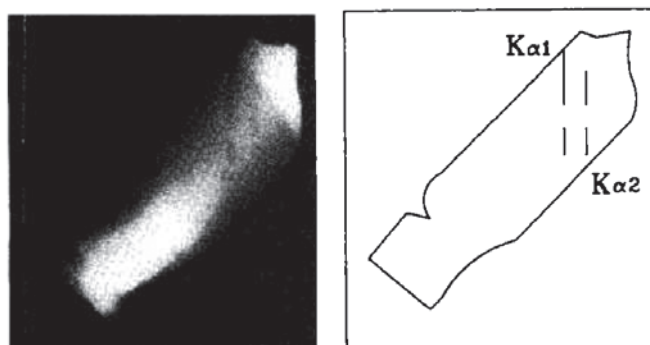


Fig. 7. Borrmann topogram of the  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$  single crystal

Now, what is the nature of the noncentrosymmetry in  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  crystals? According to the growth conditions these crystals contain Al atoms substituting Cu atoms. The content of Al in the studied samples was  $\sim 10\%$  with respect to Y. Such a concentration of impurity atoms may, in principle, change the phase diagram of the compound in question in which the noncentrosymmetric phases can exist. It is, however, possible that pure 1-2-3 crystals are noncentrosymmetric. To gain under-

\* If the sample consists of a great number of positive and negative small antiphase domains the topogram will have medium contrast and it will not permit one to establish whether the structure of the crystal is polar or not. The experiments on a number of such crystals have shown that in the general case the topograms have medium contrast. It is possible that all 1-2-3-crystals are polar, but this is invisible because of the developed antiphase domain structure.

standing there are measurements of the dielectric susceptibility which characterize 1-2-3 crystals as a polar one in a wide temperature region [7, 8]. The posed question may be solved if impurity-free perfect 1-2-3 crystals are grown.

$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  are not superconductors. The superconducting single crystals, for which we observed the Borrmann effect, were  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$  ( $T_c = 15$  K) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $T_c = 92$  K). These crystals were not so perfect qualitatively as  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . In tested  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$  single crystals only individual regions yielded the effect of anomalous transmissions of X-rays, see fig. 7. The quality of topograms of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  is still worse, and they are not given here. Nevertheless, we were able to show that the effect of the anomalous transmission was observed on individual twinned regions of the crystal. Allowing for the fact that the Borrmann effect is very sensitive to lattice distortions, from observing the anomalous transmission we conclude that twin boundaries in these regions are rather perfect in the crystal depth.

#### 4. Conclusion

Summing up the available experimental material, we mention the following principal results: the effect of anomalous transmission has been found in high- $T_c$  superconductors, which points to their high crystalline perfection; the effect of anomalous transmission has been found in strongly curved crystals, which points to a low sensitivity of this phenomenon to considerable elastic deformations and necessitates the theoretical description of the Borrmann effect for such crystals; using the effect of anomalous transmission, it has been found that 1-2-3 crystals which were regarded as centrosymmetric are not; the existence of antiphase domains was revealed in these crystals. These results necessitate the development of the theory of dynamic diffraction for a polyatomic crystal, and the observed noncentrosymmetry of the 1-2-3 structure requires that the experimental results, using the lattice symmetry of these crystals, be revised\*.

#### References

1. Z.G. Pinsker, in: Dynamical scattering of X-rays in ideal crystals (Nauka, Moscow, 1974) p. 392.
2. V.A. Tatarchenko, G.A. Emel'chenko, N.V. Abrosimov, V.A. Borodin, L.Ya. Vinnikov, O.V. Zharikov, A.A. Zhokhov, P.A. Kononovich, V.M. Masalov, I.M. Romanenko, V.V. Ryzanov and L.I. Chernyshova. Int. J. Mod. Phys. B 3 (1989) 289.
3. G.A. Emel'chenko, N.V. Abrosimov, A.V. Bazhenov, V.M. Masalov, A.A. Zhokhov, P.A. Kononovich, G.Yu. Logvenov and S.S. Khasanov, Mater. Lett. 9 (1990) 96.
4. I.M. Shmyt'ko, V.Sh. Shekhtman, Yu.A. Ossipyan and N.S. Afonikova, Ferroelectrics 97 (1989)
5. V.V. Aristov, I.M. Shmyt'ko and E.V. Shulakov, Sov. J. Crystallogr. 21 (1976) 351.
6. Shih-Lin Chang, in: Multiple Diffraction of X-ray in Crystals (Springer, Berlin, 1984) p. 234.
7. V.M. Ish'uk, L.A. Kvichko, V.P. Seminozhenko, V.L. Sobolev and N.A. Spiridonov, Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz. 49 (1989) 341.
8. L.R. Testardi, W.G. Moulton, H. Mathias, H.K. Ng and C.M. Rey, Phys. Rev. B 37 (1988)
9. V.V. Khardakov, V.A. Somenkov, S.N. Barilo and D.I. Zhigunov, Sov. Supercond. Phys. Chem. Techn. 4 (1991) 1263.

\* When we were preparing the text of this article new results were published which confirm the possibility of the anomalous transmission of X-ray in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [8]

S. I. Bozhko, V. A. Goncharov, E. Yu. Ignat'eva, A. M. Ionov,  
I. Kulakov, Yu. A. Ossipyan, E. V. Suvorov

**DIFFRACTION STUDY OF STRUCTURAL ORDERING  
IN IODINE-INTERCALATED SUPERCONDUCTING  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{I}_x\text{O}_y$  SINGLE CRYSTALS\***

Surface and bulk of iodine-intercalated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{I}_x\text{O}_y$  single crystals have been studied by low-energy electron diffraction, Auger and XPE spectroscopy, and transmission electron microscopy. The electron diffraction patterns exhibit, along with modulation reflections, the two-dimensional lattice of rod-shaped extra-reflections parallel to the  $b^*$  direction. At the in situ annealing in the absence of an electron beam, the lattice, along with the structural modulation, is stable up to 630°C. At annealing the superstructure is decomposed at 450°C simultaneously with the structural modulation under the action of the electron beam. The model of the formation of the superstructure by ordered clusters of molecular iodine complexes in empty channels formed upon the distortion of the initial lattice by the structural modulation has been discussed.

**INTRODUCTION**

An interest in studying the structural and physical effects caused by the replacement of oxygen by other oxidants in the anionic sublattice of high-temperature superconducting (HTSC) materials is related to the concepts of the determining effect of the oxygen sublattice on superconducting properties. It has been shown for  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{I}_x\text{O}_y$  [1], as well as for  $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [2], that the iodine intercalation results, on the one hand, in an increase in the lattice parameter  $c$  and, on the other hand, in a decrease in the transition temperature to the superconducting state, in some cases, to tens of degrees Kelvin. This result was somewhat unexpected, since there is an empirical rule, according to which the transition temperature to the superconducting state increases with an increase in the distance between the superconducting layers of the crystal lattice. This rule acts in a series of superconducting perovskites of the types La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, and Bi-Sr-Ca-Cu-O and even in the case of fullerene-based superconducting compositions. On the other hand, the iodine intercalation of non-superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{CuO}_y$  results in the appearance of superconductivity [3]. To study the distribution of iodine

---

\* Surface Investigation. – 1999. – Vol. 14. – P. 1599–1607.

atoms in the crystal lattice bulk and their interaction with the modulated structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  single crystals in more detail, we simultaneously applied the methods of surface and bulk electron diffraction in this work.

## EXPERIMENTAL

The ceramics with the stoichiometric composition (2212) was obtained by the caking and molding of a stoichiometric mixture of  $\text{BiO}$ ,  $\text{CaCO}$ ,  $\text{SrCO}$ , and  $\text{CuO}$  (heating in air for 12 h at 800–850°C).  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  single crystals were grown from this ceramic by crucible-free zone melting [4]. According to the X-ray diffraction analysis data, the crystals had (if the tetragonal Tarascon cell is used as the model of the averaged structure [5]) the parameters  $a = b = 5.47 \text{ \AA}$ ;  $c = 30.746 \text{ \AA}$ . Then the samples of single crystals obtained were placed in ampules with crystalline iodine, and the ampules were evacuated to a pressure of  $10^{-1}$  Torr, sealed, and annealed for -25 h. According to the estimates, in this procedure the pressure of iodine vapors was  $\sim 1$  atm, and the temperature reached 200°C. After annealing, the end of the ampule was shifted to the cold zone for condensation of iodine. After the ampules were opened, the samples were kept for a day under high vacuum of  $10^{-10}$  remove the iodine residues. The X-ray diffraction analysis of iodinated single crystals showed that the samples remained single-phase and had the following parameters:  $b = a = 5.466$ ;  $c = 18.746 \text{ \AA}$ ; correspondingly,  $2c = 37.52 \text{ \AA}$ .

Here the symmetry changed on going from the space group  $Bbmb$  to the space group  $Pma2$ , which in the series of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{(n-7)}\text{Cu}_n\text{O}_v$  compounds during iodine intercalation only in our case at  $n = 2$  and the stoichiometric ratio (2212). This change in symmetry is associated with the arrangement of iodine atoms inside the double  $\text{Bi}_2\text{-O}_2$  layer, which results in the compensation of shift over Bi atoms, existing in the absence of iodine in the column between the adjacent double  $\text{Bi}_2\text{-O}_2$  layers [6], and in a decrease in the lattice parameter  $c$  by half. So, comparing the double new parameter with the initial parameter one can see a significant increase in the parameter  $c$ . The change in the symmetry obtained from the analysis of the distribution of peaks in the X-ray pattern also indicated that, according to the terminology used [7], the samples corresponded to the stage I of iodination, which simply implies the arrangement of iodine between Bi-O layers every 18.746 A. According to the X-ray microprobe analysis, the samples were also single-phase and had the composition  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{IO}_v$  after iodination.

The measurements of the magnetic susceptibility of the superconducting properties of iodinated single crystals showed that the temperature of transition to the superconducting state decreased by 20 K, and the transition became more diffuse in the temperature scale.

The surface of iodinated single crystals was studied by low-energy electron diffraction (LEED), Auger electron spectroscopy (AES), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPES) on an Eskalab-5 electron spectrometer under high vacuum of  $10^{-10}$  Torr. The sample surface was prepared by *in situ* cleaving in the sample holder designed for this purpose.

Diffraction studies in the bulk were carried out on an electron microscope (JEOL JEM-100CX) equipped with an attachment for heating in the form of a special sample

holder GATAN-628, which made it possible to perform heating under a vacuum of the column of an electron microscope in the temperature range from room temperature to 600°C. Energy dispersion microanalysis was carried out using an AN 10000 system (LINK). Samples for electron microscopic studies were prepared by cleavage of single crystals along cleavage planes. The cleaved plates were placed in a single-turn holder between two copper networks, where the monitored stepwise heating to specified temperatures was carried out. The temperature of heating was measured by the calibrated thermocouple on the copper holder. Thus, it cannot be ruled out that the temperature of the sample was somewhat lower than the measured temperature. In addition, different conditions of a heat contact are possible in the point of fixation of the sample in the subject holder. However, both of the reasons indicated should not change the temperature by more than 50–100°C if the possibility of heating the sample by the electron beam is taken into account.

It is noteworthy that the procedure used in this work for the preparation of samples provides minimum distortions of the single crystal structure, unlike the widely used method of powdering to particles (transparent for the electron beam) followed by their deposition on a carbon substrate or even the method of preparation by ion beam thinning.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Diffraction Studies of the Surface of Iodinated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Single Crystals*

Studying the surface of the initial, i.e., non-iodinated, single crystals by the LEED method after cleavage in a super-high vacuum, we observed distinct diffraction maxima corresponding to the modulated superstructure of the (001) (5×1) type, as has previously been described [8].

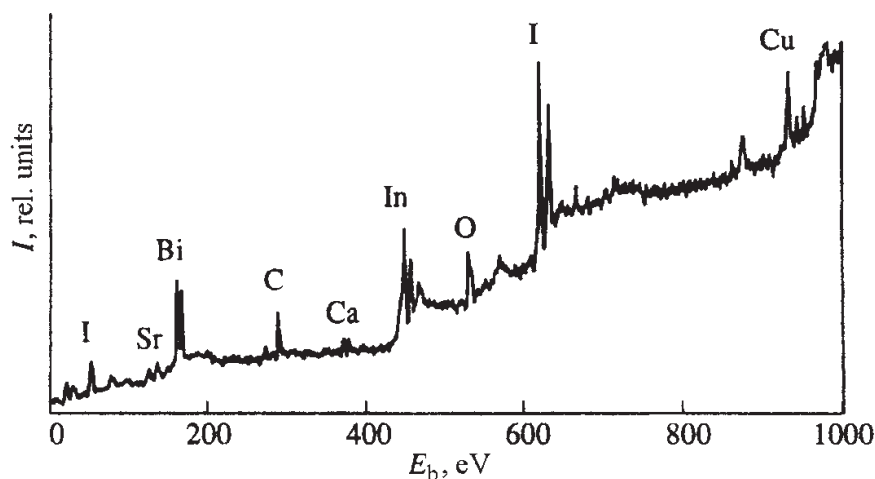


Fig. 1. Typical X-ray photoelectron spectrum of the cleavage of iodine-intercalated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}$  single crystals.  $\text{AlK}_\alpha$  radiation. Lines of carbon, indium, and partially oxygen are obtained from the sample holder, parts of which fall in the electron beam.



For the cleavage surface of iodine-intercalated single crystals, no low-energy electron diffraction was observed or it was observed very rarely, and in this case, in the diffraction pattern of the (5×1) type, all diffraction maxima had a high degree of diffusion scattering. It should be noted that this pattern was characteristic of both the samples cleaved directly after depressurization of the ampule and the “aged” samples, i.e., the samples for which a long enough time (from a week to a month of exposure to air) passed between the depressurization of the ampule and diffraction study.

The AES analysis of the elemental composition of the cleavage surface showed the presence of considerable amounts of iodine, and the application of XPES, which distinguished better iodine and oxygen lines (Fig. 1)), made it possible to estimate the iodine content on the (001) cleavage surface as one atomic unit. It is noteworthy that, according to the data of several works, e.g. [9], the cleavage takes place between two adjacent Bi-O layers. Thus, the ratio between the number of bismuth and iodine atoms on the cleavage surface lies within 1.5–2. As for the charge states, according to the XPES data, the charge states of the main elements remain unchanged during iodination and can be described as  $Bi_2^{3+}O_3^{2-}$ ,  $Cu^{3+}O^{2-}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ . The valence states of -1, -3, and -5 were observed for iodine.

#### *Diffraction Study of the Bulk of Iodinated $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ Single Crystals by Transmission Electron Microscopy*

Samples were studied in the (001) basis plane in the foil regions where bending contours were absent and the foil thickness exceeded 500 Å. The initial defect structure was presented by a few dislocations with strips of stacking faults, and the major part of experiments was carried out in the foil regions without any defects. The electron diffraction patterns of the initial, i.e., non-iodinated, samples exhibit distinct series of additional reflections parallel to the  $b^*$  direction in the reciprocal space, which corresponds to the modulated structure with the wave vector  $q = 26 \text{ \AA}^{-1}$ , which is typical of the (001) cross-section and was described earlier in many works. The samples of single crystals after iodination subjected to cleavage in a super-high vacuum simultaneously with electron spectroscopic studies for several days after this are called hereinafter “non-aged”. The samples for which the time interval between iodination and electron microscopic studies was several weeks are called “aged”. At first for “aged” samples where the diffraction pattern is somewhat more distinct, then during selection of diffraction conditions and on “non-aged” samples, we observed an additional two-dimensional lattice of short-rodshaped extra-reflections parallel to the  $b^*$  direction in the reciprocal space on the electron diffraction patterns along with the standard series of reflections attributed to the structural modulation (Figs. 2, 3). However, this did not occur despite a high difference in the values of atomic radii (0.66 Å for O and 1.33 Å for I) which could result in distortions in the distribution of atoms forming the structural modulation and described by the pseudo-unit cell  $A = a = 0.54$ ,  $B = 4.8$ ,  $b = 2.6$ ,  $C = c = 3.08 \text{ nm}$ . Neither the positions of the additional reflections related to the modulation of the initial single crystal, nor the distance between these reflections changed after the iodine intercalation.

The unit cell of this two-dimensional lattice plotted at the centers of rods in the reciprocal space is a parallelogram. Its basis vectors with the  $b^*$  direction in the reciprocal space form the angles of  $0^\circ$  and  $59^\circ$ , respectively. In the samples where the

diffraction pattern was especially pronounced, the symmetry of this two-dimensional lattice of rods was somewhat distorted near the central spot because of the appearance of longer “cords” in the same direction and a minor number of point reflections which were not related to the crystalline lattice of the matrix. To study the stability of the bulk crystalline sublattice responsible for the extra-reflections observed in intercalated single crystals, we performed *in situ* annealings with the simultaneous stepwise photorecording of the electron diffraction patterns.

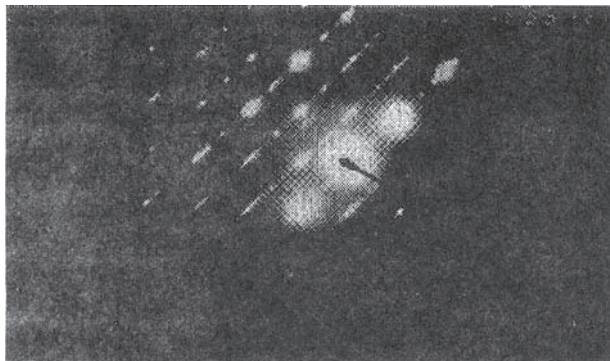


Fig. 2. Electron diffraction pattern with extra-reflections additional to extra-reflections appeared due to the structural modulation in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{I}_x\text{O}_y$  immediately after cleavage

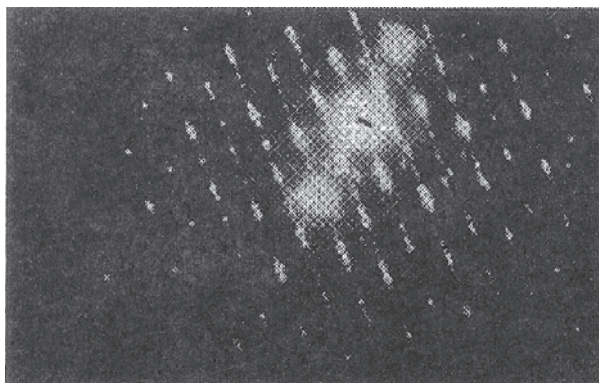


Fig. 3. Electron diffraction pattern with the two-dimensional lattice of short tension bars superimposed on the standard systems of extra-reflections appeared due to the structural modulation in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{I}_x\text{O}_y$  “aged” after vacuum cleavage

For the subsequent *in situ* heating, we selected the samples with pronounced main reflections and additional modulation ones only. The cases where the initial samples could contain fragments of other phases and more complex cases of the modulated structure were thus ruled out. In our work [10], we revealed and explained the influence of the strong electron beam effect on structural transformations during *in situ* heatings in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  single crystals. Therefore, annealing was carried out by

both the “dark” method, i.e., in the absence of the electron beam stimulating structural changes, and the heating with the switched-on electron beam. During annealing by the “dark” method, the two-dimensional lattice of extra-reflections is stable on heating up to 630°C (Fig. 4). The structural modulation demonstrates the stability in the same temperature range, i.e., neither the localization of extra-reflections related to the structural modulation of the initial crystal, nor the distances between them changed during heating. Further *in situ* annealing at higher temperatures was not carried out, since it was known that the fast phase formation related to the processes of thermal decomposition occurs in the matrix crystal in this temperature region. During *in situ* annealing with the switched-on electron beam, the extra-reflections from the modulated structure along with the additional lattice of short rods disappear already at 450°C (Fig. 5). The comparison of several subsequent electron diffraction patterns shows that before disappearance the rods change their orientation relative to the direction of modulation. The further exposure of the sample in the electron beam at this temperature results in the complete disappearance of all extra-reflections and the formation of inclusions of the Cu<sub>2</sub>O phase (Fig. 6), as in the non-iodinated single crystals [10].

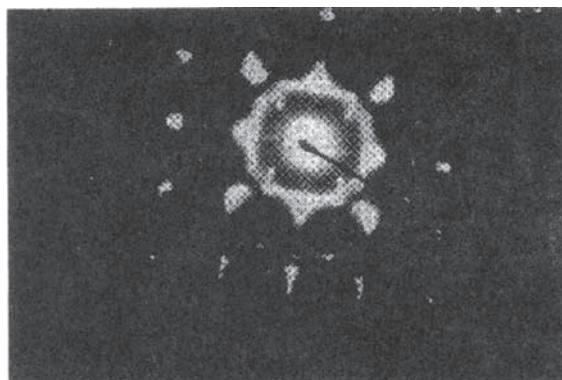


Fig. 4. Electron diffraction pattern of “aged” Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>I<sub>x</sub>O<sub>y</sub> after fast heating to 630°C in the absence of the electron beam. The system of extra-reflections is retained along with the modulation reflections.

The possibility of iodine intercalation of only cavities between two conjugated Bi–O layers with some reconstruction of the atomic distribution and in bismuth layers was considered on the basis of the published data. These models were experimentally confirmed, to some extent, in high-resolution microscopy by the comparison of the images calculated from them with the experimental photographs. Some combinations are possible, which are determined from the period of identity of iodine-intercalated Bi<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> layers. There is a classification with respect to the identity period as the iodination stage 1, 2, n respectively, with the distances between the iodinated Bi<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> layers multiple to half an identity period along the *c* axis of the standard crystal [8, 11, 12]. All of them give no extra reflections and are observed on the high-resolution image only from the mutual arrangement of bismuth atoms in the column of the double bismuth layer (cross-section *ac*).

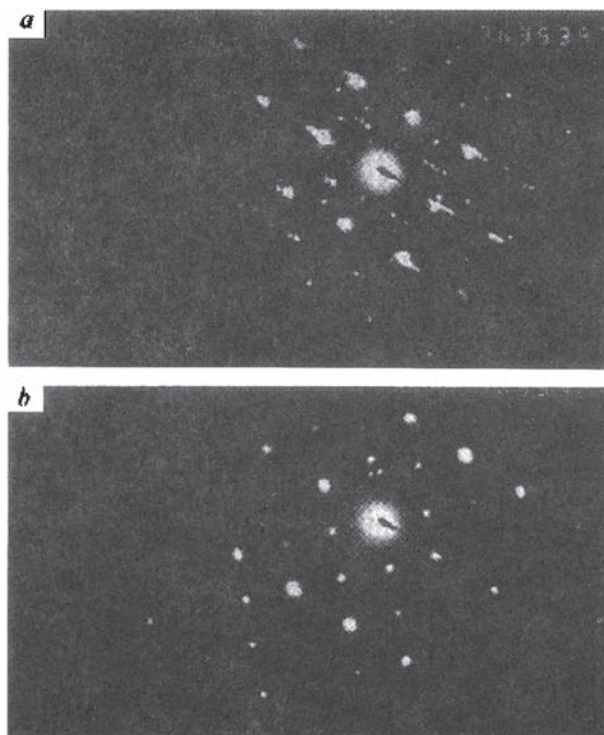


Fig. 5. Electron diffraction patterns of the sample heated to 450°C under the electron beam (a). The simultaneous disappearance of reflections from the structural modulation and extra-reflections is observed (b).

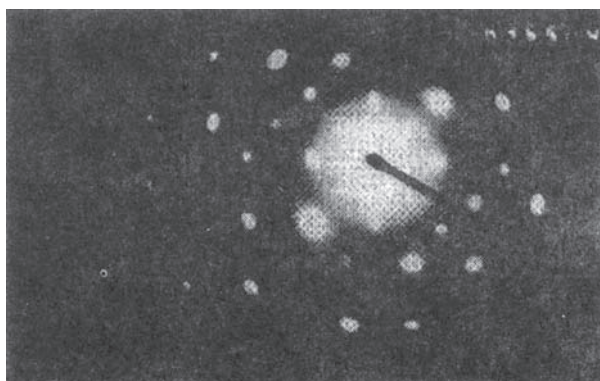


Fig. 6. Phase which appeared during exposure to 450°C indicated as  $\text{Cu}_2\text{O}$

At the same time, all models described in the literature are based on the Tarascon unit cell, which ignores the structural modulation and creates the illusion of the only possible place of location of intercalated atoms in the only empty space between the Bi-O

layers arising in this cell. However, the study of high-resolution images in the projection along the [100] direction, where one can see the distribution of atoms of the initial single crystal, which is most distorted by the structural modulation, assert that there are sites for localization of iodine atoms in empty channels in the directions perpendicular to the modulation direction, i. e., along the  $a$  axis. It can be, for example, the widely known high-resolution image in [13] or the consideration of any of the structural models of the structural modulation [14]. This conclusion is confirmed by the fact that all tension bars on additional reflections of the superlattice are parallel to tension bars and the direction of additional reflections from the modulated structure. According to the charge states measured by XPES, the iodine clusters form charged molecular complexes in which the number of atoms is not constant. In addition, if the position of these clusters is strictly defined by the configuration and repeated character of empty channels in the directions  $c$  and  $b$ , then in the direction  $a$  in terms of the modulated structure model, there is no reason for their regular character. Perhaps, in this direction, the ordering of the clusters occurs due to the charge interaction between them, which (taking into account some scatter in the charge value) cannot result in the rigidly regular character and is observed in the electron diffraction pattern as chaotic spots and tension bars. In this case, the redistribution of iodine and metal atoms, which compose the rigid carcass of the structural modulation, is possible in the direction  $a$ , as well as the formation of necks fixing the position of clusters. If it is taken into account that a noticeable amount of iodine was also observed between the bismuth layers in our case, then at fresh cleavage this distribution of atoms between the bismuth layers can result in the loss of the charge stability of the initial structure, in the distortion of the standard surface (5x1) structure, and in the amorphization of the surface layer.

#### *Differense between "Aged" and "Non-aged" Samples*

Since there was long annealing in sealed ampoules and exposure in a high vacuum, the samples necessarily lost oxygen under these conditions to form a considerable number of oxygen vacancies in the lattice. Some of them were filled with iodine atoms, which then were combined into clusters, and the other part of the vacancies remained free. Evidently, at further prolonged exposures to air, the crystals were saturated in oxygen to the stoichiometric composition. In this process, most likely, the clusters were additionally ordered and changed the form to a more planar one, which allowed them to enter the empty channels better. This resulted in more distinct ordered electron diffraction patterns and an increase in the number of tension bars in them. Thus, the model of quasi-planar, parallel to the  $ac$  plane, and ordered clusters of iodine atoms in empty channels formed by the modulated structure and rigidly linked with the structural modulation and with the direction of the structural modulation explains the majority of experimental facts observed.

## CONCLUSIONS

1. In iodine-intercalated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_v$  single crystals and corresponding to the stage I of intercalation, according to the X-ray data and literature classification,



an additional ordering of atoms is observed, which is related in direction to the structural modulation and observed simultaneously with it.

2. Experiments with *in situ* annealings showed that the superstructure exists in the temperature region of stability of the main structural modulation, which coincides with the temperature region of stability of the structural modulation of non-iodinated crystals and decomposes only simultaneously with it.

3. The assumption on intercalation of iodine atoms into empty channels formed by the structural modulation in “perovskite” layers consistently explains the results of studying the bulk diffraction and its temperature dependence, as well as the higher content of iodine in the surface layer and destruction of the (5x1) surface structure.

This work was supported by the Russian Scientific Technical Programs “Urgent Directions of Condensed Matter Physics,” grant no. 96013 and “Surface Atomic Structures,” grant no. 95-2.3.

## REFERENCES

1. W. Gerhauser, G. Ries, H. W. Neumuller, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **68**: 879 (1992).
2. S. Jin, T. H. Tiefel, R. S. Sjerwood, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**: 7850 (1988).
3. Y. Muraoka, M. Kikuchi, H. Nameki, *et al.*, *Physica C*, **215**: 402 (1993).
4. A. M. Balashov, E. A. Antonov, and A. S. Nigmatulin, *Sverkhprovodimost'*, **2(4)**: 20 (1984) (in Russian).
5. J. M. Tarascon, Y. Le. Page, P. Barboux, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**: 9382 (1998).
6. X.-D. Xiang, S. McKernan, W. A. Wareka, *et al.*, *Nature*, **348**: 145 (1990).
7. N. Kijima, R. Gronsky, X.-D. Xiang, *et al.*, *Physica C*, **181**: 18 (1991).
8. V. A. Grazhulis, I. L. Bolotin, S. G. Karabashev, and D. A. Shylyatev, *Surf. Sci.*, **287(1228)**: 630 (1993).
9. P. A. P. Lindberg, Z.-H. Shen, B. O. Veils, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B39**: 2890 (1989).
10. V. A. Goncharov, E. Yu. Ignat'eva, Yu. A. Osip'yan, and E. V. Suvorov, *Fiz. Tverd. Tela*, **39**: 457 (1997).
11. N. Kijima, R. Gronsky, X.-D. Xiang, *et al.*, *Physica C*, **184**: 127 (1991).
12. N. Kijima, R. Gronsky, X.-D. Xiang, *et al.*, *Physica C*, **190**: 579 (1992).
13. Y. Matsui, H. Maeda, Y. Nanaka, *et al.*, *Jeol News*, **26 E (2)**: 36 (1988).
14. Y. Matsui, H. Maeda, Y. Nanaka, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **27**: 827 (1988).

---

## ЧАСТЬ IV

# ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Существование фуллеренов было надежно установлено в середине 80-х годов XX-го века, а в начале 90-х годов была разработана эффективная технология получения фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Одновременно в различных научных центрах исследователям удалось научиться выращивать достаточно совершенные и массивные кристаллы C<sub>60</sub> (кристаллы фуллерита), готовить образцы, легированные атомами щелочных металлов, создавать химические соединения на базе фуллеренов (фуллериды), т.е. была создана база для широкого развития фундаментальных и прикладных исследований в этом новом научном направлении.

Ю.А. Осипьян одним из первых оценил важность постановки широких научных исследований в данном направлении в нашей стране. По его инициативе было организовано обсуждение работ в области изучения свойств фуллеренов на заседании Президиума АН СССР, где он выступил с обзорным докладом и подготовил решение Президиума о дополнительной финансовой поддержке работ по фуллеренам. В рамках Совета по физике конденсированного состояния АН был организован научный Совет по физике фуллеренов, который координировал усилия ученых разных академических институтов нашей страны.

Естественно, что Ю.А. Осипьян много сделал для развития работ по физике фуллеренов как в Институте физики твердого тела, так и в других институтах Черноголовского научного центра. В частности, по его инициативе в ИФТТ Р.К. Николаевым и Н.С. Сидоровым была разработана оригинальная методика приготовления массивных кристаллов из фуллерена C<sub>60</sub> высокой чистоты, что позволило поставить в нашем институте эксперименты по изучению электрических, оптических и механических свойств кристаллов C<sub>60</sub>, изучению влияния дефектов, высокого давления, сильных магнитных полей на свойства чистых и допированных кристаллов. Кристаллы фуллерита, выращенные в лаборатории Р.К. Николаева, передавали для исследований экспериментаторам, которые работали в других академических институтах. По предложению сотрудников ИФТТ были проведены эксперименты по приготовлению кристаллов фуллерита в космосе на борту МКС и на беспилотных спутниках серии «Фотон». В ИФТТ были поставлены и продолжают развиваться работы по получению и изучению свойств углеродных нанотрубок.

В данной главе мы приводим только некоторые из работ, в постановке которых и обсуждении результатов исследований Юрий Андреевич принимал активное участие. Полный список научных публикаций Ю.А. Осипьяна приведен в конце сборника.

*Л.П. Межов-Деглин*



А.А. Максимов, К.П. Мелетов, Ю.А. Осипьян, И.Л. Тартаковский,  
Ю.В. Артемов, М.А. Нудельман

### ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ C70 ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ\*

Изучены спектры комбинационного рассеяния (КР) света кристаллов C70 при давлении до 17 ГПа. Обнаружено, что для большинства оптических колебаний их частота  $\Omega$  линейно возрастает с увеличением давления  $P$ , а сама величина барического сдвига  $\delta\Omega/\delta P$  претерпевает скачки в областях  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 \approx 5,5 \pm 0,5$  ГПа. Наблюдаемые скачки величины  $\delta\Omega/\delta P$  коррелируют с резким изменением полуширины линии КР для ряда оптических мод. Данные спектральные особенности КР связываются с фазовыми переходами, обусловленными ориентационным упорядочением молекул C70 в кристаллической решетке с ростом давления.

Теоретические исследования молекулярной динамики новых углеродных молекул – фуллеренов интенсивно развивались еще до разработки метода их получения в макроскопических количествах [1]. В ряде работ [2–4] были проведены расчеты колебательного спектра молекул C60 и C70, определены длины связей, частоты, форма и симметрия инфракрасных (ИК) и КР активных колебаний. Первые детальные измерения КР и ИК спектров тонких пленок C60 и C70 были выполнены в работе [5]. Дальнейшее развитие этих работ, в основном, связано с исследованием фононных спектров различных фаз интеркалированного щелочными металлами фуллерена C60 [6, 7], что обусловлено открытием в этих соединениях сверхпроводящего перехода при достаточно высокой температуре [8]. Успехи, достигнутые в последнее время в получении монокристаллических образцов фуллерита C70, привели к активизации исследований физических свойств этих кристаллов. Для кристаллов C70 с различной кристаллографической структурой, полученных из газовой фазы, были проведены рентгеновские и электроннодифракционные исследования фазовых переходов [9, 10]; были также выполнены измерения спектров КР света и определены частоты внутримолекулярных и межмолекулярных фононов. Впервые были изучены характерные изменения спектров КР в области межмолекулярных либрационных мод, вызванные фазовым переходом ориентационного упорядочения молекул C70 при  $T = 276$  К [11].

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 57, вып. 12. – С. 801–805.

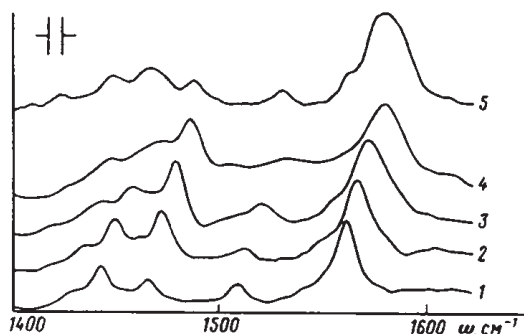


Рис. 1. Спектры КР света кристалла C70 в частотном интервале 1400–1600см<sup>-1</sup> при нескольких значениях давления: 1 – 0,1, 2 – 1,2, 3 – 2,2, 4 – 3,4 ГПа; возбуждение Ar<sup>+</sup> – лазером с  $\lambda = 488$  нм. Верхний спектр (5) получен при возбуждении He-Ne-лазером с  $\lambda = 632,8$  нм и давлением  $P = 3,4$  ГПа. Спектральное разрешение для этого спектра в два раза выше показанного на рисунке

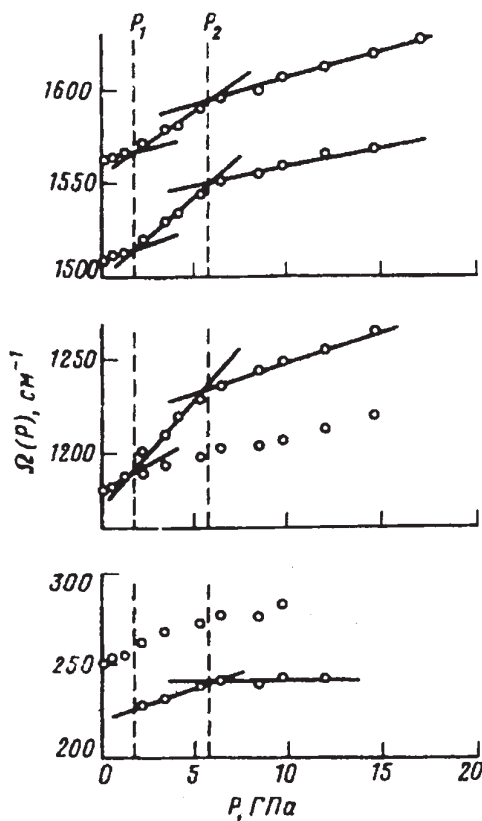


Рис. 2. Зависимость частоты оптических фононов  $\Omega(P)$  от давления для нескольких внутримолекулярных колебаний кристалла C70; пунктиром отмечены давления  $P_1 = 1,8$  ГПа и  $P_2 = 5,8$  ГПа. Сплошные прямые проведены по методу наименьших квадратов в трех различных областях давлений  $P < P_1$ ,  $P_1 < P < P_2$  и  $P > P_2$

В настоящей работе мы сообщаем первые результаты измерений спектров КР кристаллов C70 при давлении до 17 ГПа. Целью работы являлось определение барического сдвига внутримолекулярных фононных мод и особенности их поведения вблизи фазовых переходов при высоком давлении. При этом особый интерес вызывают фазовые переходы ориентационного упорядочения при высоком давлении, что связано со специфической формой молекулы C70, напоминающей регбийный мяч. Следует ожидать, что в отличие от C60, фазовый переход ориентационного упорядочения при высоком давлении должен происходить в два этапа, соответствующих установлению ориентационного порядка по отношению к вращениям относительно короткой и длинной осей молекулы.

Измерения проводились на монокристаллах C70, выращенных из пересыщенного раствора C70 в бензоле. Характерные размеры кристаллов составляли  $50 \times 50 \times 15$  мкм<sup>3</sup>. Измерения проводились с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями, в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов. Давление определялось по люминесценции R<sub>1</sub>-линии кристалла рубина с точностью ~ 0,1 ГПа. В качестве источников возбуждения использовались аргоновый лазер ( $\lambda = 488$  нм) и гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 632,8$  нм). Измерения спектров КР проводились на тройном рамановском спектрометре DILOR XY с оптической многоканальной системой регистрации.

В спектрах КР кристаллов C70 при нормальном давлении наблюдалось до 16 рамановских мод с частотами 1562, 1508, 1465, 1442, 1429, 1364, 1255, 1225, 1180, 1058, 767, 732, 709, 567, 407 и 251 см<sup>-1</sup>. Эти частоты практически совпадают с данными, приведенными в работе [11] для кристаллов гексагональной модификации C70 при T = 23 К. Следует отметить, что они несколько меньше значений, полученных ранее в работе [5] для тонких пленок C70. Все наблюдаемые рамановские моды относятся к внутримолекулярным, межмолекулярные вращательные и колебательные моды расположены в частотном интервале 10–60 см<sup>-1</sup> [11] и в настоящей работе не исследовались. На рис.1 приведены фрагменты спектров КР света кристаллов C70 в области высокочастотных внутримолекулярных колебаний при нескольких значениях давления. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Однако, по нашим оценкам, проведенным аналогично [12], и принимая величину теплопроводности кристаллов C70 близкой к измеренной в кристаллах C60 [13], величина перегрева из-за лазерного возбуждения в условиях эксперимента составляла ~ 100 К, то есть в области возбуждения T ~ 400 К. Легко видеть, что с увеличением давления частоты всех фононов увеличиваются. Вместе с тем в спектре КР наблюдается и относительное перераспределение интенсивности фононов 1562, 1465 и 1442 см<sup>-1</sup> при увеличении давления. Изменение длины волны возбуждения с  $\lambda = 488$  нм на  $\lambda = 632,8$  нм также приводит к перераспределению интенсивностей оптических колебаний во всем спектре КР (в области частот 1400–1600 см<sup>-1</sup> эти изменения легко вздеть при сравнении спектров 4 и 5 на рис.1). Наблюдаемые перераспределения интенсивностей для ряда оптических мод могут быть связаны с изменением резонансных условий возбуждения из-за значительного барического сдвига спектра оптического поглощения [14]. Попутно отметим, что нами наблюдался значительный сдвиг полосы собственной люминесценции кристалла C70 в длинноволновую

область с ростом давления. В частности, благодаря этому сдвигу, начиная с давления  $P \leq 3$  ГПа, становится возможным использование гелий-неонового лазера с  $\lambda = 632,8$  нм в качестве источника возбуждения, при более низких давлениях регистрация спектров КР затруднена из-за интенсивной люминесценции в интересующем нас частотном интервале.

На рис. 2 представлены зависимости от давления частоты фононов  $\Omega(P)$  для нескольких внутримолекулярных мод. Как видно из рисунка, можно выделить три области давлений, внутри которых зависимость  $\Omega(P)$  является линейной, однако ее наклон скачкообразно изменяется при переходе из одной области в другую при давлениях  $P_1 = 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 = 5,5 \pm 0,5$  ГПа. Кроме того, для ряда мод наблюдается при  $P > P_1$  их раздвоение (например, для моды  $1180 \text{ см}^{-1}$ ) или появление новой моды ( $\Omega = 230 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре КР. Барический сдвиг  $\delta\Omega/\delta P$  отличается для разных фононных мод и областей давления, и его величина изменяется в пределах от  $8 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  до  $-0,3 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ . На рис.3 приведена зависимость от давления ширины наиболее интенсивной линии для фонона  $1562 \text{ см}^{-1}$ . На ней отчетливо видны скачкообразные увеличения ширины линии на границах трех областей давления, в то время как в промежуточных областях зависимость описывается практически одинаковой линейной функцией. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что в области давлений  $P_1 = 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 = 5,5 \pm 0,5$  ГПа в кристалле C70 происходят два фазовых перехода. Следует отметить, что измерения при высоком давлении проводились в двух циклах нагружения при прямом ходе давления. В первом цикле нагружения были проведены измерения для давлений 0,55 и 4,1 ГПа (черные точки на рис. 3), затем давление было сброшено до 0,1 ГПа и проведен второй цикл нагружения, завершившийся при 17 ГПа. Близость полученных значений для положения и полуширины линии в двух циклах означает, что, по меньшей мере, фазовый переход в области  $P_1 = 2 \pm 0,2$  ГПа является обратимым по давлению.

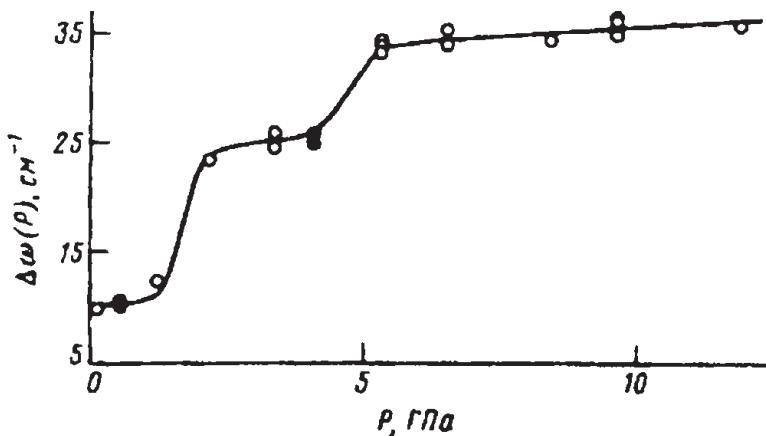


Рис. 3. Зависимость полуширины линии КР  $\Delta\omega(P)$  для фонона с частотой  $\Omega = 1568 \text{ см}^{-1}$  от давления; черные точки отвечают измерениям на первом цикле нагружения, светлые – на втором цикле

Следует отметить, что в отличие от кристаллов С60, для кристаллов С70 фазовые переходы ориентационного упорядочения проходят в два этапа, которые соответствуют вымораживанию вращения вдоль короткой и длинной осей молекулы соответственно при  $T_1 = 335$  К и  $T_2 = 276$  К при нормальном давлении [9, 15]. Естественно предположить, что наблюдаемые в наших экспериментах при  $T \sim 400$  К фазовые переходы отвечают фазовым переходам ориентационного упорядочения. Изменение наклона барического сдвига фононных частот может быть связано со скачкообразным изменением матричных элементов межмолекулярного взаимодействия в точке фазового перехода, поскольку переходы ориентационного упорядочения в С70 сопровождаются скачкообразным изменением параметров структуры [9]. Что касается скачкообразного увеличения ширины линии  $1562 \text{ см}^{-1}$ , то оно может быть связано с дублетной природой данной линии [11]. При достаточно большой ширине компонентов дублета скачкообразное возрастание расщепления между ними при фазовом переходе будет восприниматься как уширение линии, причем это уширение должно быть обратимым по давлению. Следует отметить, что аналогичное поведение наблюдается и для других дублетных линий, в частности, для фононов  $1180$  и  $1225 \text{ см}^{-1}$ , однако оно отсутствует для одиночных линий.

Таким образом, полученные результаты указывают на наличие двух фазовых переходов при давлениях  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 \approx 5,5 \pm 0,5$  ГПа, которые могут быть связаны с особенностями ориентационного упорядочения молекул С70 в кристалле.

Эта работа была частично поддержана грантом фонда Сороса, присужденным Американским физическим обществом.

## Литература

1. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, and D. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
2. R.E. Stanton and M.D. Newton, *J. Phys. Chem.* **92**, 2141 (1988).
3. D.E. Weeks and W.G. Harter, *J. Chem. Phys.* **90**, 4744 (1989).
4. Z. Slanina et al. *J. Mol. Struct.* **202**, 169 (1989).
5. D.S. Bethune et al., *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).
6. J. Winter and H. Kusmany, *Sol. St. Comm.*, **84**, 935 (1992).
7. M.S. Dresselhaus et al. *Phys. Rev. B* **46**, 2595 (1992).
8. R.C. Haddon et al., *Nature* **350**, 320 (1991).
9. M.A. Verhejen et al., *Chem. Phys.* **166**, 287 (1992).
10. H. Kawamura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L401 (1993).
11. P.H.M. van Loosdrecht et al., *Phys. Rev. B* **47**, 7610 (1993).
12. A.A. Maksimov et al., *Sol. St. Comm.* **81**, 407 (1992).
13. R.C. Yu, N. Tea, and M.B. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
14. K.P. Meletov, V.K. Dolganov, and Yu.A. Ossipyan, *Sol. St. Comm.* (1993), in print.
15. P. Heiney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911 (1991).

В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев,  
И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ И МЕХАНИЗМОВ ИХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ\*

Развиты методы избирательного травления для выявления дислокаций и других дефектов в монокристаллах  $C_{60}$ . Исследован характер изменений реальной структуры кристалла, обусловленных его пластической деформацией при микроиндентировании поверхности. Проанализирована кристаллография и особенности процессов дислокационного скольжения и трещинообразования в кристаллах  $C_{60}$ . Описаны эффекты, вызванные выдерживанием образцов на воздухе при различных температурах, в растворителе, а также освещением кристалла видимым светом.

Возможность синтезирования твердых тел на основе фуллерена - новой формы углерода в виде замкнутых сферических молекул, расположенных в узлах кристаллической решетки [1, 2], открыла перспективы создания новых материалов с особыми физическими свойствами, которые, в частности, формируют новые классы высокотемпературных сверхпроводников, органических ферромагнетиков, обладают интереснейшими оптическими, электрическими и химическими свойствами.

Однако экспериментальное изучение дислокационной структуры кристаллов фуллеренов, механизмов их пластического деформирования еще практически не начато. К настоящему времени было выполнено всего лишь несколько работ, в которых предприняты попытки изучения макроскопических характеристик пластической деформации кристаллов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [3–5].

В данной статье приведены первые результаты исследований, направленных на разработку метода избирательного травления для выявления дислокаций и других дефектов кристаллической решетки в кристаллах  $C_{60}$ . Из обширного арсенала способов контроля структурного совершенства уже изучавшихся материалов он является наиболее простым и экспрессным, к тому же не разрушающим образец. Развитый метод был использован для изучения изменений реальной структуры монокристаллов гранецентрированного кубического

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 59. – С. 667–670.

фуллерепа  $C_{60}$  под воздействием сосредоточенной нагрузки с целью выяснения основных физических механизмов, ответственных за микропластическую деформацию этого материала.

Монокристаллы  $C_{60}$  выращивались из газовой фазы по методике, описанной в работах [6, 7]. В качестве исходного материала применялись мелкокристаллические порошки  $C_{60}$ , полученные по методике [8] с использованием хроматографии на графите. Чистота порошка контролировалась методом масс-спектрологии. Содержание  $C_{60}$  в нем было более 99,9%. Исходный порошок помещался в кварцевую ампулу, которую вакуумировали до давления  $10^{-5}$  торр и нагревали до 250 °С. При динамическом вакууме в течение нескольких часов происходила очистка порошка от органических растворителей. Затем он трижды подвергался вакуумной сублимации.

Очищенный порошок опять помещался в ампулу, которая вакуумировалась до давления  $10^{-6}$  торр и запаивалась. Процесс выращивания проводился в следующих условиях: температура сублимации – 500 °С, температура кристаллизации – 480 °С, время роста кристаллов – 8 час. Получались ограненные монокристаллы  $C_{60}$  с объемом до 3 мм<sup>3</sup>.

Кристаллы деформировались методом микроиндентирования, которое осуществлялось с помощью специальной приставки к оптическому микроскопу Neophot-2 при комнатной температуре. Индентором служила алмазная пирамида Виккерса. При вдавливании индентора в поверхность кристалла возникает сложное поле напряжений, в котором наряду со значительными касательными напряжениями существует большая гидростатическая компонента в области под индентором. Это обстоятельство (вместе с довольно резким убыванием напряжений от места приложения нагрузки) способствует тому, что даже в случае чрезвычайно хрупких материалов зарождающиеся трещины критического размера не распространяются на весь образец и не приводят к его катастрофическому разрушению. В этих условиях удается обнаруживать проявления всех возможных механизмов пластической деформации (дислокационным скольжением, образованием и движением точечных дефектов, двойникованием, фазовым превращением) и изучать их кристаллографические характеристики [9, 10].

Исследования показали, что избирательное травление для выявления дислокаций и других дефектов кристаллической решетки в монокристаллах  $C_{60}$  может быть осуществлено с использованием термического и химического травления поверхности образца. Достаточно контрастные ямки травления могут быть получены при выдерживании кристаллов на воздухе при температуре 450° С в течение 30–40 мин. Химическое избирательное травление достигается при погружении образца в толуол на 10–15 с.

Вдавливание индентора в поверхность кристаллов, которые хранились на воздухе не более нескольких часов, приводило к формированию отпечатка, вокруг которого при нагрузках до 20 г обнаруживались только линии скольжения. Симметрия их расположения на поверхностях {111} и {100} свидетельствует о том, что они образованы за счет процессов сдвига по плоскостям типа {111}. При малом времени выдержки образцов на воздухе после вскрытия ампулы с выращенными кристаллами индентирование поверхности кристалла не приводило к формированию видимых в микроскоп трещин.



После химического травления вдоль линий скольжения выявлялась не только дислокационная розетка (рис. 1), но и несколько радиальных трещин, начавшихся на отпечатке индентора. При большем увеличении (рис. 2) видно, что вдоль плоскости скольжения вытравливаются как ямки травления на отдельно расположенных дислокациях, так и сплошные менее контрастные канавки. Появление этих канавок может быть обусловлено точечными дефектами, образовавшимися и перераспределившимися в процессе движения дислокаций. Аналогичные следы протравливались на монокристаллах кремния за скользящими дислокациями [11]. Никаких признаков участия в пластической деформации фуллерита других механизмов (двойникования и фазовых превращений) не обнаружено.

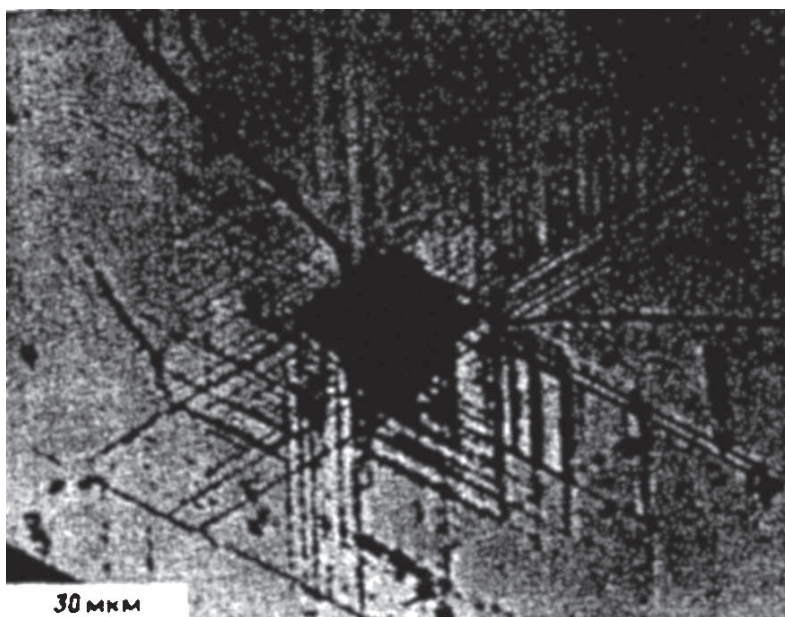


Рис. 1. Дислокационная розетка вокруг отпечатка индентора на поверхности {111} свежевращенного монокристалла фуллерена C<sub>60</sub>, выявившаяся после избирательного химического травления в толуоле (нагрузка на индентор 10 г, комнатная температура)

На рис. 1 в левом углу видна линия, которая выявляет дефект, сформировавшийся в процессе роста кристалла и выступающий в роли барьера, тормозившего скольжение дислокаций от отпечатка индентора. Характер травления этого дефекта аналогичен наблюдавшемуся на монокристаллах полупроводников с дефектами упаковки или тонкими двойниковыми прослойками. Видимые на рис.1 трещины вероятнее всего сформировались в процессе индентирования кристалла, но не обнаруживались при металлографическом исследовании. В местах остановки трещины происходила релаксация напряжений за счет образования и движения дислокаций, что видно по характеру расположения следов скольжения около трещин.

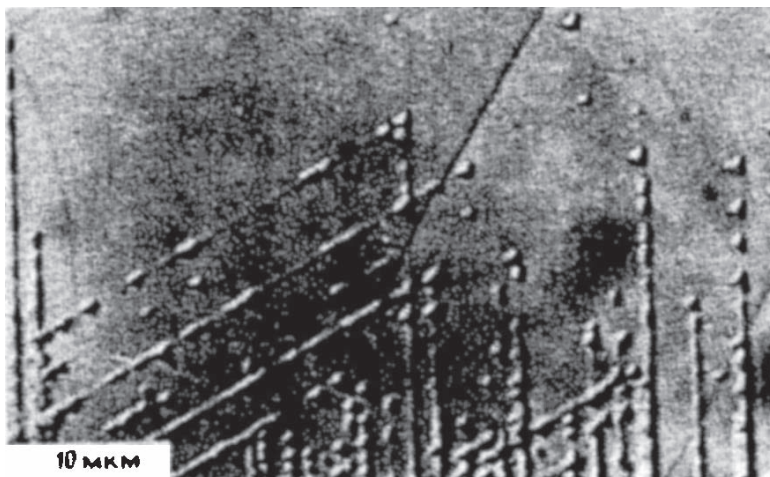


Рис. 2. Дислокационные ямки травления и следы скольжения, вытравившиеся за двигавшимися дислокациями

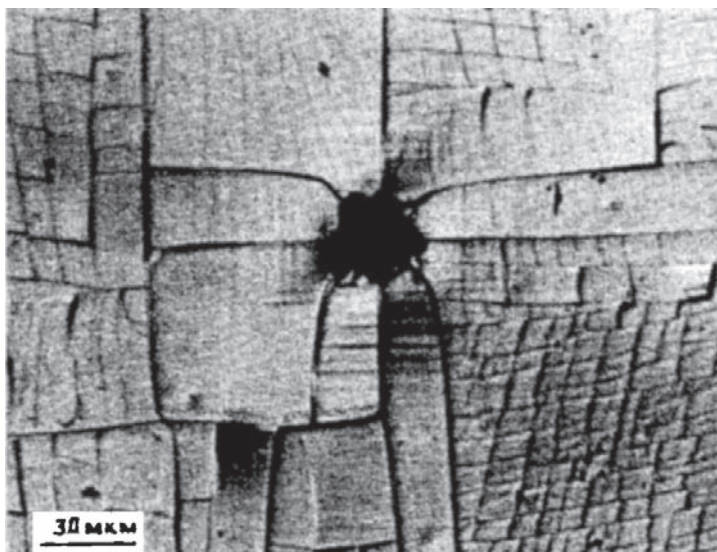


Рис. 3. Вид отпечатка индентора на грани {100} монокристалла фуллерена  $C_{60}$ , который длительно хранился на воздухе при комнатной температуре, после 15-минутного отжига при 450 °С и освещении видимым светом в течение 1ч (нагрузка на индентор 5 г, комнатная температура)

Выдерживание кристалла на воздухе приводило к понижению пластичности его приповерхностных слоев. При длительном хранении образца на воздухе поверхность становилась настолько хрупкой, что при вдавливании индентора обнаруживалась лишь система радиальных и тангенциальных трещин,

никаких следов пластической деформации скольжением не наблюдалось. Преимущественное направление трещин совпадало с направлением типа  $\langle 110 \rangle$ . Несмотря на довольно сильное растрескивание, кристалл сохранил свою целостность, что свидетельствует о том, что трещины пронизывают лишь тонкий поверхностный слой и не распространяются в глубь образца.

Отжиг кристалла при  $450^\circ\text{C}$  в течение 15 мин на воздухе приводил к формированию линий скольжения вокруг отпечатка, параллельных направлениям  $\langle 110 \rangle$  (рис. 3). Во время наблюдения образца в оптический микроскоп, когда он облучался видимым светом примерно в течение 1ч, произошло дальнейшее растрескивание кристалла.

Полученные данные свидетельствуют о том, что высокой пластичностью обладают лишь свежевыращенные монокристаллы. В процессе их хранения на воздухе при освещении видимым светом интенсивно происходит старение приповерхностных слоев кристалла, причина которого по-видимому связана с их окислением.

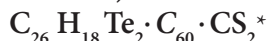
Таким образом, проведенные исследования показали, что основным механизмом пластической деформации кристаллов фуллерена  $\text{C}_{60}$  является скольжение за счет образования и движения дислокаций. Наиболее вероятно, что как и для всех ГЦК кристаллов, плоскостями скольжения этих дислокаций являются плоскости  $\{111\}$ , а вектор Бюргера направлен вдоль  $\langle 110 \rangle$ . В этих экспериментах также проявилось охрупчивающее влияние выдержки образцов на воздухе и при их освещении видимым светом.

### Литература

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, and R.F. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
2. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
3. J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki et al., *Physica C* **195**, 205 (1992).
4. Yu.A. Ossipyan, V.S. Bobrov, Yu.S. Grushko et al., *Appl. Phys.* **A56**, 413 (1993).
5. V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, L.S. Fomenko et al., *Solid State Phenomena* **35&36**, 519 (1994).
6. R.Z. Meng, D. Ramirez, X. Jang et al., *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3402 (1991).
7. M.A. Verheijen, H. Meeke, G. Meijer et al., *Chem. Phys. Lett.* **191**, 339 (1992).
8. L.N. Kremenskaya, M.A. Nudelman, L.G. Shlyamina, and V.I. Shlyamin, *Mendeleev Commun.* **1**, 9 (1993).
9. V.G. Eremenko and V.I. Nikitenko, *Phys. Stat. Sol.(a)* **14**, 317 (1972).
10. Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац, *Физика процессов микроиндентирования*. Кишнев, «Штиинца», 1986.
11. В.Г. Еременко, В.И. Никитенко, Е.Б. Якимов, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 72 (1977).

V.V. Kveder, E.A. Steinman, B.Zh. Narymbetov, S.S. Khasanov,  
L.P. Rozenberg, R.P. Shibaeva, A.V. Bazhenov, A.V. Gorbunov,  
M.Yu. Maksimuk, D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, Yu.A. Ossipyan

CRYSTAL STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE  
OF SINGLE CRYSTALS OF FULLERENE-9,9'-TRANS-BIS  
(TELLURAXANTHENYL) MOLECULAR COMPLEX:



**Abstract**

The crystal structure of novel molecular complex of fullerene  $C_{60}$  with 9,9'-*trans*-bis(telluraxanthenyl):  $C_{26}H_{18}Te_2 \cdot C_{60} \cdot CS_2$  ( $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$ ) has been investigated by X-ray structural analysis. Its photoluminescence (PL) and optical reflectivity spectra have been examined. We have found that fullerene  $C_{60}$ , donor BTX and carbon disulfide  $CS_2$  molecules are situated at the inversion centers (1,0,1/2), (1/2,1/2,1), (1/2,1/2,1/2), respectively. The PL spectrum in  $C_{60} + BTX$  is shifted by 0.16 eV towards lower energies compared to  $C_{60}$ . The optical reflectivity spectrum of  $C_{60} + BTX$  is also different from that of  $C_{60}$ . The results are explained in terms of a decrease of the singlet exciton energy due to the strong interaction between  $C_{60}$  and BTX molecules. The decrease of PL intensity in the new complex has been found to begin at much lower temperature as compared to the pure  $C_{60}$  crystals.

**1. Introduction**

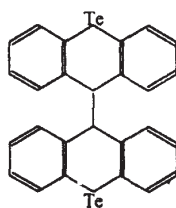
The crystals of fullerene  $C_{60}$  and some  $C_{60}$ -based salts and complexes can be regarded as a novel class of organic semiconductors and metals very interesting for basic research and for possible applications. The interest in such crystals has especially increased after the discovery of superconductivity in  $C_{60}$ -alkali metals salts [1], and ferromagnetism in  $TDAE \cdot C_{60}$  [2] ( $TDAE$ -tetrakis (dimethylaminoethylene)). Therefore, a synthesis of new types of  $C_{60}$ -based crystals and investigation of their physical properties attracts much attention. A number of charge transfer complexes [3–6] and ion-radical salts with monoanion  $C_{60}^-$  [7–9] and dianion  $C_{60}^{2-}$  [10] were already synthesized using organic and metal organic donors.

---

\* Chemical Physics. – 1997. Vol. 216. – P. 407–415.

In order to understand the electronic properties of such crystals one has to know their crystal structure. The knowledge of crystal structure is also necessary for any theoretical calculations of electronic band structure. However, the publications concerned with structural characterization of  $C_{60}$  molecular complexes are not numerous. The main reason for this is the molecular disorder caused mainly by thermally activated rotation (or swinging) of  $C_{60}$  molecules due to their high symmetry and weak intermolecular interaction.

Here we report the results of our X-ray analysis of the crystal structure and photoluminescence measurements of single crystals of the new molecular complex  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  [11], where BTX is 9,9'-*trans*-bis (telluraxanthenyl).



## 2. Measurement technique

Single crystals of the molecular complex were synthesized by evaporating a diluted equimolar solution of  $C_{60}$  and BTX in carbon disulfide  $CS_2$  for 12 days in an argon atmosphere. The X-ray experimental data were measured at 290 K using an Enraf Nonius CAD4 diffractometer with graphite monochromated  $MoK_{\alpha}$  radiation. A total of 8137 X-ray reflections were accumulated, 4037 of them were independent with  $F > 4\sigma(F)$ ,  $(\sin(\theta / \lambda))_{max} = 0.594 \text{ \AA}^{-1}$  ( $R_{av} = 0.018$  in 3908 equivalent groups). Due to the very small size of the specimen and small absorption of  $MoK_{\alpha}$  radiation in this material no absorption corrections were necessary. The crystal structure was first determined by a direct method and then refined by a least-squares method in anisotropic approximation using the programs AREN [12] and SHELXL [13] with  $R = 0.058$  (for all 4037 reflections). The positions of hydrogen atoms were introduced geometrically and accounted for in the calculation. The final coordinates of nonhydrogen atoms and their equivalent temperature parameters are listed in Table 1.

The photoluminescence (PL) of the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  and  $C_{60}$  crystals was measured in the temperature range from 4.2 to 280 K using a monochromator MDR-2 and a cooled germanium detector. The overall spectral sensitivity of the experimental system was calibrated by recording the spectrum of a low-voltage tungsten lamp and dividing it by the known spectral density of the lamp emission. The experimentally measured PL spectra from the samples were then divided by the calibration spectra. So, the PL spectra reported here correspond to the number of photons (in relative units) of the given energy (i.e.  $dN_{ph}/dE$ ) emitted per unit time depending on their energy  $E$  (in eV). The photoluminescence was excited by a 514.5 nm argon laser radiation or by He-Ne laser (wavelength is 632.8 nm). The laser beam was focused in a spot of about 1 mm<sup>2</sup> on the sample. The laser beam power was 12 mW for the Ar- laser and 2 mW for the case of He-Ne laser.

Table 1

The coordinates of atoms and their equivalent thermal parameters  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ )

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Te	0.5837(0)	0.2063(0)	1.1010(0)	0.04
Cl	0.4728(6)	0.2510(6)	0.9782(6)	0.03
C2	0.4026(7)	0.1626(7)	0.9556(7)	0.04
C3	0.3348(8)	0.1873(8)	0.8730(7)	0.05
C4	0.3368(8)	0.2987(8)	0.8088(7)	0.05
C5	0.4060(7)	0.3877(7)	0.8324(6)	0.04
C6	0.4746(6)	0.3650(6)	0.9176(6)	0.03
C7	0.5445(6)	0.4665(6)	0.9416(5)	0.03
C8	0.6925(6)	0.4227(6)	0.9432(5)	0.03
C9	0.7941(7)	0.4925(7)	0.8781(7)	0.04
ClO	0.9296(7)	0.4584(8)	0.8828(7)	0.05
ClP	0.9647(7)	0.3585(8)	0.9488(7)	0.05
C12	0.8666(7)	0.2864(7)	1.0108(6)	0.04
C13	0.7298(6)	0.3196X6)	1.0079(5)	0.03
S	0.5803(4)	-0.4195(3)	0.5423(5)	0.12
C14	0.5000(0)	-0.5000(0)	0.5000(0)	0.10
C15	0.7159(12)	0.0217(15)	0.3914(12)	0.10
C16	0.9446(16)	-0.1350(14)	0.2679(11)	0.11
C17	1.2706(16)	-0.0524(19)	0.2373(13)	0.13
C18	1.0037(19)	0.3009(14)	0.3758(15)	0.12
C19	0.8364(15)	0.1987(15)	0.3215(13)	0.12
C20	0.9261(14)	-0.0011(15)	0.2333(10)	0.10
C21	1.0601(14)	0.0433(14)	0.1958(8)	0.10
C22	0.7375(16)	0.2183(17)	0.4389(16)	0.13
C23	1.0578(20)	-0.3080(13)	0.4103(17)	0.13
C24	1.2041(16)	0.1627(15)	0.2634(12)	0.11
C25	0.9126(17)	-0.2765(13)	0.4365(15)	0.12
C26	0.9645(17)	0.2369(15)	0.2894(13)	0.12
C27	1.3619(13)	-0.0785(19)	0.4034(15)	0.13
C28	1.1639(16)	-0.0639(15)	0.2024(10)	0.11
C29	0.8150(14)	0.0783(15)	0.2948(12)	0.11
C30	1.3457(12)	0.0432(18)	0.3714(14)	0.12
C31	0.7347(13)	-0.1041(14)	0.4252(13)	0.10
C32	0.7003(13)	-0.1356(15)	0.5542(14)	0.11
C33	0.8543(15)	-0.1872(15)	0.3625(13)	0.11
C34	0.6640(12)	0.1089(15)	0.4845(14)	0.11
C35	1.3204(15)	-0.1392(20)	0.3150(16)	0.14
C36	1.0932(17)	-0.1761(15)	0.2490(12)	0.12
C37	1.2646(20)	-0.2358(18)	0.3613(19)	0.15
C38	1.1537(19)	0.2542(15)	0.3560(15)	0.13
C39	1.2323(21)	-0.2764(16)	0.4819(20)	0.16
C40	1.0787(17)	0.1576(15)	0.2258(11)	0.11
C41	1.2904(15)	0.0582(17)	0.2674(12)	0.12
C42	0.8119(18)	-0.2455(15)	0.5500(17)	0.13
C43	1.1011(21)	-0.3202(14)	0.5201(18)	0.14
C44	1.1499(21)	-0.2544(16)	0.3183(16)	0.14



Since the crystals of the  $\text{BTX} \cdot \text{C}_{60} \cdot \text{CS}_2$  were rather small (about  $0.2 \times 0.2 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ), we measured their optical reflectivity spectra only at room temperature using an optical microscope. The measurements were made from the sample surface perpendicular to the  $c$ -axis of the crystal, so that the wave vector of the light was parallel to the  $c$  axis.

### 3. Experimental results

Fig. 1 represents the projection of the crystal structure along the  $a$  direction. The main crystal data of the complex are:  $\alpha = 85.20(2)$ ,  $\beta = 71.85(1)$ ,  $\gamma = 79.83(2)^\circ$ ,  $V = 1271.9 \text{ \AA}^3$ ,  $a = 10.309(1)$ ,  $b = 10.988(3)$ ,  $c = 12.011 \text{ \AA}$  the space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 1$ , the formula unit is  $\text{C}_{87}\text{H}_{18}\text{Te}_2\text{S}_2$ ,  $F(000) = 676$ ,  $M = 1382.19$ ,  $d_{\text{calc}} = 1.80 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 13.31 \text{ cm}^{-1}$ .

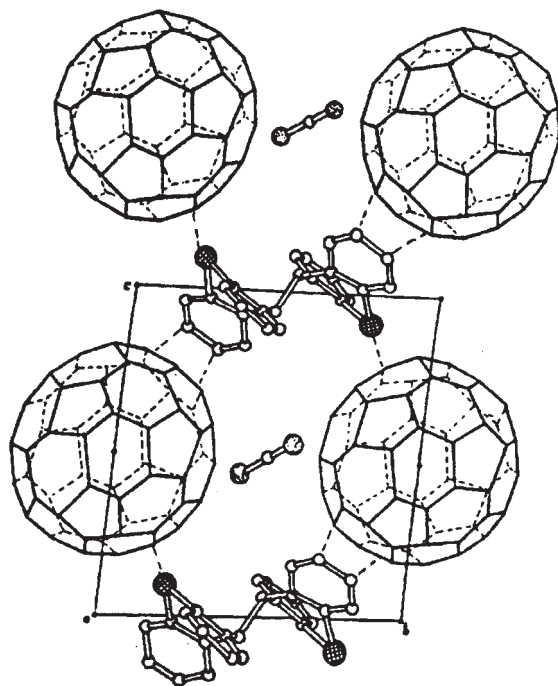


Fig. 1. Projection of the  $\text{BTX} \cdot \text{C}_{60} \cdot \text{CS}_2$  structure along the  $a$  direction

The fullerene  $\text{C}_{60}$ , donor BTX and carbon disulfide  $\text{CS}_2$  molecules are situated at the inversion centers  $(1,0,1/2)$ ,  $(1/2,1/2,1)$ ,  $(1/2,1/2,1/2)$ , respectively. The characteristic feature of the structure is the presence of  $\text{C}_{60}$  chains along the  $a = 10.309 \text{ \AA}$ , although the distance between the  $\text{C}_{60}$  centers is somewhat larger than the distance of  $10.02 \text{ \AA}$  between the centers of nearest molecules in  $\text{C}_{60}$  crystals. There are no shortened  $\text{C}_{60} \dots \text{C}_{60}$  intermolecular contacts and all the  $\text{C} \dots \text{C}$  distances exceed  $3.60 \text{ \AA}$  (the sum of the van der Waals radii). At the same time there are slightly shortened contacts



of the BTX...C<sub>60</sub> type: Te...C = 3.60, 3.85 and 3.84 Å and ten intermolecular C...C distances from 3.32 to 3.59 Å. It means that there is some overlapping of the electron wave functions of C<sub>60</sub> with BTX. Some contacts between CS<sub>2</sub> and C<sub>60</sub> are also slightly shortened compared to the sum of the van der Waals radii (S...C = 3.41 and 3.56 Å and C...C = 3.34, 3.54, 3.57 and 3.58 Å).

The accuracy in the determination of the C–C bond lengths in the C<sub>60</sub> molecule itself is not high enough to estimate exactly the extent of deformation of the C<sub>60</sub> molecule. This is caused by large thermal vibrations. It should be noted that though the accuracy on individual C–C bond lengths was about 0.03 Å, the actual values ranged within wider limits. Therefore, when refining the structure by the program SHELXL, we were forced to set some restrictions on the lengths of the bonds in C<sub>60</sub> molecules. As a result, we obtained the same *R* factor as that calculated by the program AREN without limitations. It can be seen from Table 1 that the temperature parameters for carbon atoms in the C<sub>60</sub> molecule (atoms C17–C44) are approximately 3–4 times larger than for other atoms.

Of course, the X-ray measurements at low temperature could give more precise data about the C–C bond lengths in the C<sub>60</sub> molecule, but we do not see any special necessity in it because we suppose that the geometry of the C<sub>60</sub> molecule is not very much affected by the intermolecular interactions in this crystal. Indeed, some small changes in the C<sub>60</sub> bond lengths was noted only for anion-radical salts [9,10,14]. In this case, as the negative charge on the C<sub>60</sub> molecule increases from 0 to -2, the length of the bonds tends to increase in the six-membered cycles (6:6) in the following sequence 1.355 ⇒ 1.389 ⇒ 1.399 Å and to decrease in the five-membered cycles (6:5): 1.467 ⇒ 1.449 ⇒ 1.446 Å. In our samples the EPR signal is absent and this means that the C<sub>60</sub> molecules has no significant charge. This is not surprising because the comparison of the electrochemical potentials of BTX and C<sub>60</sub> shows that the donor level of BTX should be by approximately 1.2–1.5 eV lower than the C<sub>60</sub> LUMO level.

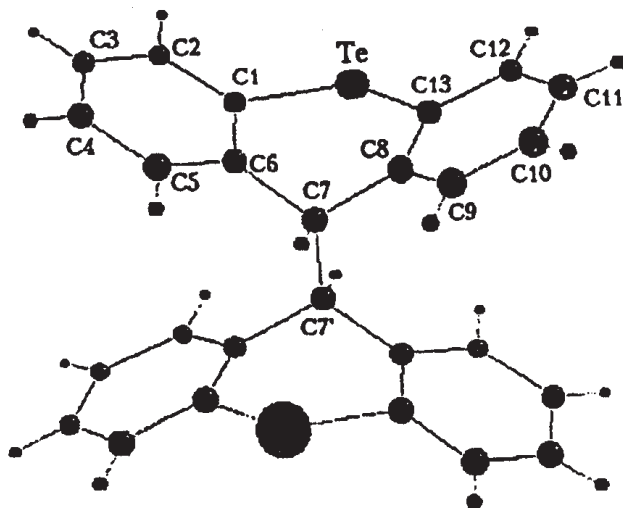


Fig. 2. Donor molecule of 9,9'-trans-bis (telluraxanthenyl)

The BTX molecule have the conformation of a butterfly (see Fig. 2) and consists of two identical parts, connected by an ordinary C7-C7' bond of 1.576(8) Å in length. The geometry of the BTX molecule in investigated complex is close to that in the crystal of BTX itself [15]. It is also close to that in the crystal of the charge transfer complex BTX·TCNQ [16]. The conformation of the central hetero-cycle ('bath') of this molecule is the following: Te and C7 atoms deviate from the plane of the remaining four atoms of the cycle in one direction by 0.63 and 0.54 Å, respectively. The planes of two benzene rings are bent back from this plane in the opposite direction by 22.8° on the average. The bending angle of the tricyclic system along the Te...C7 line equals 135.5°, that is close to the values of 138.8° and 140.5° in the BTX crystal and to 141.0° in the BTX·TCNQ crystal. The lengths of the Te-C<sub>sp<sup>2</sup></sub> bonds are equal to 2.109(7) and 2.110(6) Å that is close to the mean value of 2.100(6) Å for this bond in [15], being intermediate between  $Te-C_{sp} = 2.02(1)$  Å [17] and  $Te-C_{sp} = 2.02(1)$  Å [18].

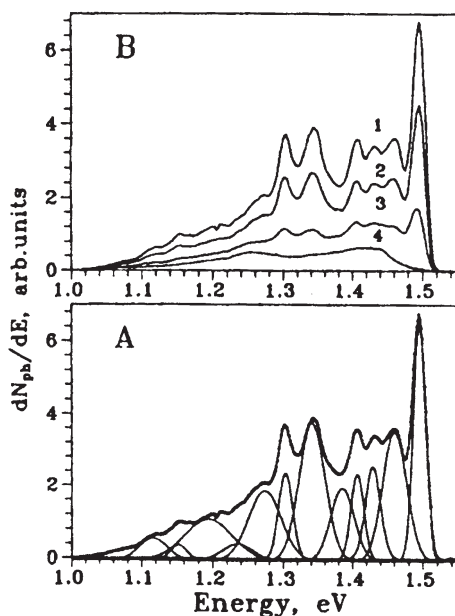


Fig. 3. PL spectra of BTX·C<sub>60</sub>·CS<sub>2</sub> measured with 514.5 nm Ar-laser excitation. A – the PL spectrum measured at 10 K. Individual Gaussian lines are shown as it was calculated using computer fitting. B – the PL spectra measured at 10 K (1), 19 K (2) 31 K (3) and 50 K (4). The spectra correspond to the spectral density  $dN_{ph} / dE$  of emitting photons.

Fig. 3A displays the PL spectrum of the BTX·C<sub>60</sub>·CS<sub>2</sub> single crystal at 10 K and the result of its computer band analysis. At the energy higher than 1.1 eV, the spectrum can be reasonably good described by a sum of 12 Gaussian lines, as shown on Fig. 3A. The energy positions of the most resolved lines calculated from the best fit are listed in Table 2. Fig. 3B illustrate the variation of PL with temperature. The curves from 1 to 4 are the PL spectra of BTX·C<sub>60</sub>·CS<sub>2</sub> measured at 10, 19, 31 and 50 K using

12 mW Ar-laser excitation. In Fig. 4A the PL spectrum of a pure  $C_{60}$  crystal is shown by dashed curve for comparison with the PL spectrum of the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  that is shown by solid curve. For convenience both spectra are normalized to their integral intensity  $N_{total} = \int (dN_{ph} / dE) dE$ . We have specially checked that the BTX molecules themselves as well as the  $CS_2$  do not contribute to the luminescence in this energy range.

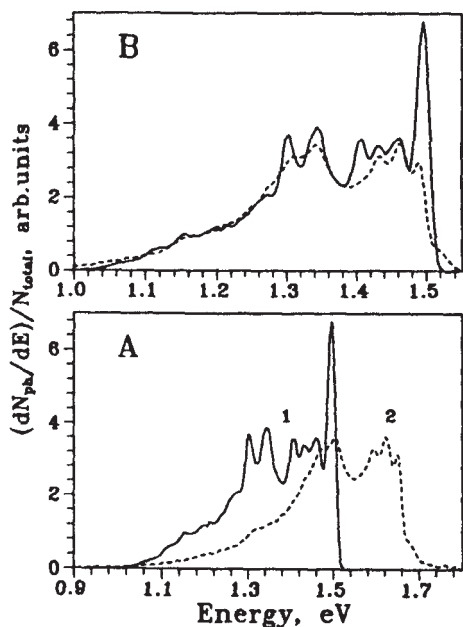


Fig. 4. PL spectrum of  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  (solid curve) and  $C_{60}$  crystal (dashed curve) measured at 10 K with 514.5 nm Ar-laser excitation. Fig. A. shows original data while on Fig. B the spectrum of  $C_{60}$  crystal is shifted to the lower energy by 0.16 eV for convenience of comparison.

We have also measured the PL in  $BTX \cdot C_{60}$  crystals not containing  $CS_2$  molecules and obtained the same PL spectra as for  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$ . So, the difference between the PL spectra of the complex and pure  $C_{60}$  crystal is not related to the presence of  $CS_2$  molecules.

Fig. 5 shows the temperature dependence of the integral intensity of the photoluminescence,  $N_{total}$ , for a  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  sample (curve 1) and for a pure  $C_{60}$  sample (dashed curve 3), measured using a 514.5 nm Ar-laser excitation. In contrast to  $C_{60}$  crystals wherein the PL intensity is weakly temperature dependent at  $T < 80$  K, the PL decreases rapidly starting with 5 K in the crystals of the complex. The observed decrease of the PL intensity with increasing temperature can not be explained by the change of the absorption of the laser radiation in a sample. The absorption coefficient  $K$  of the sample exceeds  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  at the photon energy of about 2.4 eV, used for the PL excitation, while the sample thickness is about  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ . Therefore, the sample absorbs all the laser light penetrating through the surface. Since the reflectivity of the sample even at room temperature is less than 20% at 2.4 eV (see Fig. 6) a possible

increase of reflectivity with increasing temperature can not influence strongly the excitation rate in a sample. At least, it can not explain the decrease of PL intensity by factor 5 observed when the temperature increase from 5 to 50 K. The same is true of the  $C_{60}$  sample. The curve 2 in Fig. 5 shows the integral intensity of PL for the same  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  sample, but measured using a 632.8nm He-Ne-laser excitation instead of Ar-laser. We have found, that the quantum efficiency of luminescence for 632.8 nm excitation is approximately 6 times higher than for 514.5 nm excitation. So, the PL intensity at 2 mW He-Ne laser excitation was about the same as it was with a 12 mW Ar-laser excitation.

Table 2

The energy position of some PL lines in the crystals of  $BTX \cdot C_M \cdot CS_2$  and  $C_{60}$  and the energy difference  $\Delta E$  between them. The label (?) means that this line is not well resolved and the accuracy of energy determination is low

$E_i$ in $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$ , (eV)	$E_i$ in $C_{60}$ , (eV)	$\Delta E_i$ (eV)
-	1.665	-
1.496	1.651	0.155
1.460	1.626	0.166
1.429	1.596	0.159
1.407	(?)1.555	(?) 0.148
(?) 1.385	(?)	(?)
1.341	1.500	0.159
1.303	1.466	0.163
1.274	1.440	0.166
(?) 1.235	(?) 1.405	(?) 0.170
1.194	(?) 1.366	(?) 0.172
1.152	1.311	0.159
1.115	1.260	0.145

Curves 1 and 2 in Fig. 6 show the optical reflectivity spectra  $R(E)$  measured from the  $ab$  plane of a sample at 300 K in polarized light. With the energy exceeding 1.7 eV the absorption coefficient  $K$  of the light in the sample is larger than  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , and the reflection of the light from the back surface of the sample can be neglected (the sample thickness was about  $20 \mu\text{m}$ ). In this energy range curves 1 and 2 correspond to the directly measured reflection coefficient  $R_m(E)$ . In the energy range  $E < 1.7 \text{ eV}$  the absorption coefficient  $K$  is not very high and the reflection from the back surface of the sample should be taken into account. In this energy range we have measured both the reflection coefficient  $R_m(E)$  and the absorption spectrum  $K(E)$ , and the reflectivity  $R(E)$  of the sample was calculated from  $R_m(E)$  and  $K(E)$  using well known formula for multiple reflections. The parts of the spectra where this procedure was applied are shown in dashed line. Since the sample was rather thick (about  $20 \mu\text{m}$ ) we failed to measure the light absorption coefficient  $K$  at the energy higher than 2 eV. Curve 3 in Fig. 6 is the optical reflectivity spectrum of  $C_{60}$  crystal, shown for comparison.

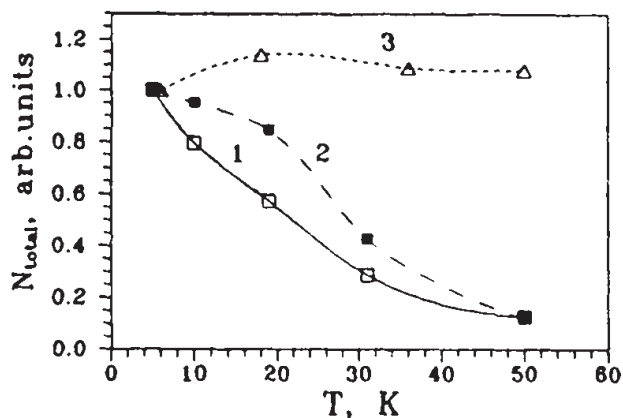


Fig. 5. PL integral intensity versus the temperature for  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  (curve 1) and  $C_{60}$  (curve 3) measured with 514.5 nm excitation (Ar-laser). Curve 2 shows the intensity of PL in  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  crystal measured using 632.8 nm excitation (He-Ne laser)

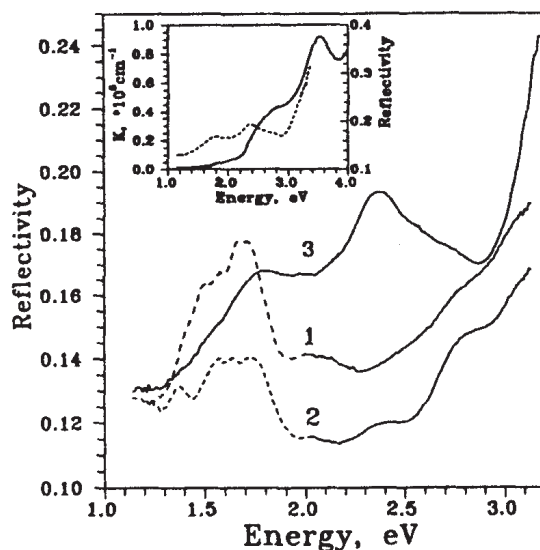


Fig. 6. Reflectivity spectra of  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  crystal (curves 1 and 2) and  $C_{60}$  crystal (curve 3) measured at 300 K. Curve 1 – the angle between light E vector and  $a$  vector is  $30^\circ$ , curve 2 is in perpendicular polarization. Insert shows the optical absorption spectrum (solid curve) and reflectivity spectrum (dashed curve) in  $C_{60}$  crystal

As one can see, the reflectivity spectra of  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  differ strongly from the one of a  $C_{60}$  crystal. As contrasted from  $C_{60}$  crystals, the optical properties of  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  sample are strongly anisotropic, that is quite natural, taking into account the low symmetry of this crystal. We have found that reflection in the energy range 1.3 to 3 eV is

most intensive when the light electric field is in the direction  $30^\circ$  deviated from the  $a$  axis in the  $a$ - $b$  plane. Curve 1 shows the reflectivity spectrum measured in this polarization, while curve 2 is the spectrum measured in the perpendicular polarization of light. Note, that the direction of the maximal optical reflectivity corresponds to the projection of the shortest BTX...C<sub>60</sub> contacts on the  $ab$  plane.

#### 4. Discussion

The electronic properties of fullerenes and fullerene based complexes are still far from clearly understood. The PL and the optical absorption of pure C<sub>60</sub> crystals have been relatively well studied experimentally during the last few years (see, for example [19–26]), but there are still many open questions in the interpretation of the results. For example, it remains a question as to what extent the intermolecular interaction can break the molecular optical selection rules. It is also not clear to what extent it is possible to consider the solid C<sub>60</sub> as one-electron bandlike semiconductor with  $h_u$  – derived valence band and the  $t_{1u}$  – derived conduction band. Since the allowed energy bands are rather narrow in these crystals (of the order of 0.5 eV), the Coulomb correlation and the lattice relaxation effects (as well as the lattice disorder) can make a very important contribution to their electronic properties. In the frame of one-electron bands approximation, the band gap in a C<sub>60</sub> crystal is about 2.3 eV, according to the photoconductivity measurements [24]. Then the PL should be attributed to recombination of the Frenkel singlet excitons [19, 20, 24]. The electron-hole interaction energy is therefore very large (about 0.4 eV) and the exciton is strongly localized on a single molecule. It means that this exciton can be considered as one of excited states of C<sub>60</sub> molecule in a crystal and recombination of the exciton corresponds to electronic transition from this excited state of C<sub>60</sub> molecule to the ground state. A typical optical absorption spectrum that we have measured by a standard transmission technique on a crystalline C<sub>60</sub> film is displayed in inset in Fig. 6 by the solid curve (the dashed curve in the inset shows the reflectivity spectrum of C<sub>60</sub> crystal). This spectrum agrees well with the numerous data of the other authors (see, for example, [20–24]). As one can see, an intensive optical absorption in solid C<sub>60</sub> indeed starts with the energy about 2.3 eV, but some absorption ‘tail’ exists starting with 1.7 eV. One can suppose that the ‘tail’ corresponds to the excitation of Frenkel singlet excitons. This agrees with the PL excitation spectra reported in [24].

The PL spectrum in the C<sub>60</sub> (see Fig. 4A) have a complicated structure consisting of many lines, attributed in [19–22] to vibronically assistant optical transitions (false origins). Different lines in spectra correspond to the excitation of different intramolecular vibrations of C<sub>60</sub> that accompany the photon emission during recombination of Frenkel exciton. For example, the authors of [22] describe the PL spectrum observed in their experiments by a superposition of 15 different false origins (see Table 1 in [22]). In some C<sub>60</sub> crystals the additional lines in the PL spectra can be observed due to the presence of shallow exciton traps (X-traps) [23, 26].

The interaction between molecules in C<sub>60</sub>-based crystals is usually very weak compared to the interatomic interaction in the C<sub>60</sub> molecule and, therefore, it can not influence strongly the vibronic frequencies of the C<sub>60</sub> molecule itself. So, we can suppose that the vibronic related structure of the PL in the BTX·C<sub>60</sub>·CS<sub>2</sub> crystal should

be similar to that in the  $C_{60}$  crystal. As one can see in Fig. 4A, the PL spectrum of the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  at 10 K is, indeed, much like the spectrum of the  $C_{60}$  crystal, but all the lines are red shifted by about 0.16 eV. To make the comparison easier, in Fig. 4B the PL spectrum of  $C_{60}$  (dashed curve) is shifted to low energy by 0.16 eV. (See also the Table 2 where the energy positions of the most resolved PL lines are listed for the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  and  $C_{60}$  crystals). Therefore, by analogy with  $C_{60}$  crystals, we can conclude that the PL in the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  is mainly stipulated by the recombination of Frenkel singlet excitons associated with the molecules, but the exciton energy is decreased by about 0.16 eV due to the interaction between the  $C_{60}$  and BTX molecules. The optical reflectivity spectra also show the shift of characteristic lines in the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  compared to the  $C_{60}$  crystal. As one can see in Fig. 6, the reflectivity peak observed in the  $C_{60}$  at about 1.8 eV is shifted to 1.6–1.5 eV in the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$ . If we suppose that this reflection corresponds to the singlet exciton band, then this correlates reasonably well with the PL data. The reflection peak at about 2.3 eV in  $C_{60}$ , which is supposed to be connected with band-to-band optical transitions, is also shifted to the energy of about 2.0–2.1 eV in the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$ . Note, that two additional peaks at 2.4 and 2.8 eV, existing on curve 2 in Fig. 5, were also observed in the BTX crystal. So, they probably correspond to some electronic transitions in the BTX molecules and have nothing to do with the  $C_{60}$ .

The reason for the strong (compared to the  $C_{60}$ ) temperature dependence of the PL in the  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  remains unclear. The dependence of PL intensity on temperature reflect the temperature dependence of the value  $W_s \cdot r_R / (r_R + r_N)$ , where  $r_R$  is the rate of optical transitions from the excited state, corresponding to Frenkel singlet exciton, to the ground state, while  $r_N$  is the rate of non-radiative transitions from the same excited state (including the singlet to triplet exciton conversion). The  $W_s$  is the probability of Frenkel singlet exciton generation after absorption of photon, used for PL excitation. In case of Ar-laser excitation, the photon energy is about 2.4 eV. This energy is high enough to excite the system to electronic states, other then the electronic state responsible for photoluminescence. After photon absorption the system relaxes with the probability  $W_s$  to the Frenkel singlet exciton, but there is some probability  $(1 - W_s)$  for relaxation to some other states that give no contribution to photoluminescence. For example, the intermolecular charge-transfer can be excited. In one-electron bands approximation we can say that the 2.4 eV photon excite the transitions from ‘valence’ band to ‘conduction’ band, creating ‘free’ holes and electrons, that can move to some electron and hole traps. Therefore, the decrease of PL intensity with increasing temperature can be associated with both, the increase of  $r_N$  and decrease of  $W_s$ .

The  $r_N$  can increase, for example, due to thermally activated diffusion of excitons to the nonradiative recombination centers. The decrease of  $W_s$  can be related to thermally stimulated charge transfer processes. Note that in case of  $BTX \cdot C_{60} \cdot CS_2$  crystals, the BTX molecules can be involved to charge transfer reactions. For example, the hole from the HOMO-derived level of excited  $C_{60}$  can recombine with the electron from the BTX donor level, producing  $BTX^+$ . Then the electron from  $C_{60}^-$  can jump to the empty donor level of the  $BTX^+$  ion. It seems obvious, that the  $W_s$  should depend on the photon energy, used for PL excitation. Indeed, we have found that the PL quantum efficiency is about 6 times higher for He-Ne laser excitation, compared to Ar-laser excitation. We can suppose that this is due to the dependence of  $W_s$  on photon energy, so that the  $W_s$  for 1.96 eV excitation is 6 times larger than for 2.4 eV excitation.



As one can see in Fig. 5, the temperature dependence of PL intensity for 1.96 eV excitation differs from one measured at 2.4 eV excitation. It means that the temperature dependence of  $W_s$  makes some contribution to the dependence of PL intensity on temperature, but the contribution of  $r_N$  to this dependence can not be excluded. So, the additional measurements are necessary to clarify the mechanism of temperature dependence of PL.

This work has been performed under the program 'Fullerenes and atomic clusters' of the Russian Foundation for intellectual cooperation.

### References

1. A.F. Hebard, M.J. Rosseinskii, R.C. Haddon et al., *Nature* 350 (1991) 600.
2. P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch et al., *Science* 253 (1991)301.
3. J.D. Crane, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1764.
4. A. Izuoka, T. Tashikawa, T. Sugawara et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1472.
5. A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara et al., *Chem. Lett.* (1992) 1049.
6. P. Wang, W.-J. Lee, I. Shcherbakova et al., *Synth. Metals* 64 (1994) 319.
7. A. Penicaud, A. Perez-Benitez, V.R. Gleason et al., *J. Am. Chem. Soc.* 115(1993) 10392.
8. U. Bilow and M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994)403.
9. W.C. Wan, X. Liu, G.M. Sweeney and W.E. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 9580.
10. P. Paul, Z. Xie, R. Bau et al., *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4145.
11. D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, O.S. Roschupkina et al., *Mendeleev Commun.* (1996) 3.
12. V.I. Andrianov, *Kristallografiya* (Russian) 32 (1987) 228.
13. G.M. Sheldrick, *SHELX-93, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, UK, 1993.
14. S. Liu, Y.-J. Lu, M.M. Kappes and J.A. Ibers, *Science* 254 (1991) 408; H.-B.Burgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.-J. Lu, M.M. Kappes, J.A. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 640.
15. K.Sh. Karaev, H.G. Furmanova, N.V. Belov et al., *Zhur. Strukt. Khim.* (Russian) 22 (1981) 16.
16. R.M. Lobkovskaya, R.P. Shibaeva and O.N. Eremanko, *Kristallografiya* (Russian) 28 (1983) 276.
17. S. Foast, *J. Chem. Soc. B* (1979) 9, 414.
18. J. Bergman and L.J. Engman, *J. Organomet. Chem.* B 181 (1979) 335
19. Ying Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, DeLyle Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 51(7) (1995) 4547.
20. D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, D. Moses, V.I. Srdanov and F. Wudl, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2760.
21. R.D. Averitt, V.O. Papanyan, J.A. Dura, P. Nordlander, N.J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995) 592.
22. M. Diehl, J. Degen and H.H. Schmidtke, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10092.
23. W. Guss, J. Feldmann, E.O. Goebel, C. Taliani, H. Mohn, W. Muller, P. Haussler and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2644.
24. S. Kazaoui, R. Ross and N. Minami, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R11665.
25. G. Kato, C. Yokomizo, H. Omata, M. Sato, T. Ishii, K. Nagasaka, *Solid State Commun.* 93 (1995) 801.
26. V.D. Negrii, V.V. Kveder, I.N. Kremenskaya, R.K. Nikolaev and Yu.A. Ossipyan: *Proceedings of International workshop 'Fullerenes and Atomic Clusters', St. Petersburg, June 19-24 (1995).*

В.В. Кведер, В.Д. Негрий, Э.А. Штейнман,  
А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев

## ДОЛГОЖИВУЩИЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ И СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ \*

Фотолюминесценция, спектры оптического поглощения и спектры возбуждения фотолюминесценции были измерены на больших (2–3 мм) и очень чистых кристаллах фуллерена  $C_{60}$  при 5 К. Показано, что основной вклад в фотолюминесценцию этих кристаллов дают синглетные и триплетные экситоны, захваченные на кристаллические дефекты. Концентрация этих дефектов не превышает  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, время жизни триплетных экситонов на этих дефектах порядка 3 мс. Показано, что искажение симметрии молекул  $C_{60}$  в дефектах достаточно велико и приводит к тому, что сила осциллятора безвибронных оптических переходов сравнима с наиболее интенсивными оптическими переходами с участием внутримолекулярных колебаний.

### 1. Введение

Фотолюминесценция изолированной молекулы  $C_{60}$  определяется оптическими переходами между низшими пустыми (LUMO) и высшими заполненными (НОМО) электронными уровнями (орбиталями) молекулы. Согласно теоретическим расчетам (см., например, [1–3]), имеются три низших (LUMO) уровня синглетных электронных возбуждений молекулы  $C_{60}$ , симметрия которых соответствует неприводимым представлениям  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  и  $G_g$  точечной группы симметрии  $I_h$ . Все они лежат примерно на 2 эВ выше основного (НОМО) состояния  $A_g$ . Расчетное энергетическое положение  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  и  $G_g$  LUMO-уровней столь близко, что теория не позволяет однозначно определить порядок их следования. Например, вычисления по программе ARGUS (см. [4]) дают для этих уровней энергии 1.86, 1.90 и 1.93 эВ, вычисления [5] дают 2.10, 2.17 и 2.23 эВ, а в работе [1] методом CNDO/S получены значения 2.33, 2.29 и 2.34 эВ. Кроме синглетных возбужденных состояний имеются уровни триплетных электронных возбужденных состояний, из которых низшими являются соответственно

---

\* ЖЭТФ. – 1998. – Т. 113, вып. 2. – С. 734–746.

$^3T_{1g}$ ,  $^3T_{2g}$ . Триpletные уровни лежат несколько ниже синглетных (примерно на 0.2 эВ). В силу одинаковой четности основного  $A_g$  и низших возбужденных состояний  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  и  $G_g$  однофотонные переходы между ними дипольно запрещены. Поэтому оптические переходы между НОМО- и ЛУМО-уровнями в изолированной молекуле возможны лишь с возбуждением внутримолекулярных колебательных мод молекулы  $C_{60}$  нечетной симметрии [1, 6, 7], причем переходы  $^1A_g - ^1T_{2g}$  разрешены с участием  $a_{0-}$ ,  $t_{1u}$  - и  $h_u$  -колебаний, а переходы  $^1A_g - ^1T_{1g}$  с участием  $g_u$  - и  $h_u$  -колебаний. Таким образом, для изолированной молекулы спектры фотолюминесценции представляют собой серию линий с энергиями  $E_{0-0} - \hbar\omega_{vibr}$ , а спектры поглощения (и спектры возбуждения фотолюминесценции) представляют собой серию линий с энергиями  $E_{0-0} + \hbar\omega_{vibr}$ , где  $\omega_{vibr}$  - частоты соответствующих внутримолекулярных колебательных мод, а  $E_{0-0}$  - разность энергий НОМО- и ЛУМО-орбиталей (см., например, [8]).

Электронный спектр кристаллического  $C_{60}$  должен отличаться от спектра изолированной молекулы в силу межмолекулярных взаимодействий. В стандартном одноэлектронном приближении из основного  $^1A_g$  НОМО-уровня должна сформироваться полностью заполненная валентная зона, а из незаполненных молекулярных ЛУМО-орбиталей должны сформироваться зоны синглетных и триpletных экситонов и зона проводимости. Дно зоны проводимости должно, естественно, лежать выше дна зоны синглетных экситонов на величину энергии связи экситона, которая по грубым оценкам составляет 0.3–0.4 эВ. Перекрывание электронных волновых функций соседних молекул в кристалле невелико, и зоны разрешенных энергий довольно узкие (порядка 0.5 эВ). Это означает, что электрон-электронные корреляции и поляронные эффекты могут оказывать очень существенное влияние на электронный спектр и электронные свойства кристаллов  $C_{60}$ . Таким образом, пока до конца неясно, в какой степени кристаллический  $C_{60}$  можно рассматривать как «обычный» полупроводник с одноэлектронными энергетическими зонами. Неясно также, в какой мере искажение симметрии молекул за счет межмолекулярных взаимодействий делает разрешенными безвибронные оптические 0–0-переходы в реальном кристалле.

Экспериментально в спектрах фотолюминесценции кристаллов  $C_{60}$  наблюдается богатый набор линий в интервале энергий от 1.9 до 1 эВ. В работах [4, 7] линии фотолюминесценции были приписаны рекомбинации свободных синглетных экситонов Френкеля с участием различных внутримолекулярных колебательных мод (см. таблицу). В [9] было обнаружено что интенсивность ряда линий в спектрах фотолюминесценции кристаллов  $C_{60}$  меняется от образца к образцу и даже от места к месту в одном образце. На этом основании часть линий фотолюминесценции была приписана экситонам Френкеля, локализованным на кристаллических дефектах [9, 10]. При этом предполагалось, что, как и для свободных молекул, вероятность 0–0-переходов пренебрежимо мала и наблюдаемые линии фотолюминесценции смещены по энергии от электронных 0–0-переходов на энергии внутримолекулярных колебаний  $h_u$  и  $t_{1u}$ . С другой стороны, в [11] было показано, что часть линий фотолюминесценции можно интерпретировать в терминах безвибронных 0–0-переходов, соответствующих рекомбинации синглетных экситонов на глубоких ловушках.

В области энергий ниже 1.6 эВ можно ожидать наличие линий фотолюминесценции, связанных с рекомбинацией триплетных экситонов. Измерения оптического поглощения на триплетных экситонах и эксперименты по ЭПР дают относительно короткое время жизни этих экситонов – от 40 мкс до нескольких сотен мкс [12, 13], что говорит о высокой эффективности безызлучательных процессов. В связи с этим возможность наблюдения люминесценции триплетных экситонов кажется весьма проблематичной. Однако искажение симметрии молекул может привести (как и в случае синглетных экситонов) к сильному увеличению вероятности излучательной рекомбинации триплетных экситонов. Действительно, в [14] было обнаружено, что триплетная фосфоресценция очень слаба в растворе  $C_{60}$  в метилциклогексане, но резко усиливается в растворе  $C_{60}$  в N'N-диэтиланилине. Насколько нам известно, первое успешное наблюдение фотолюминесценции триплетных экситонов в кристаллах  $C_{60}$  было выполнено в работе [15], где были обнаружены линии с энергиями 1.501; 1.467; 1.450; 1.439 и 1.406 эВ. Эти линии были приписаны рекомбинации триплетных экситонов на двух типах ловушек, причем, линии 1.439 и 1.406 эВ были приписаны рекомбинации на глубоких ловушках, образованных парами (димерами) молекул  $C_{60}$ .

**Энергетические положения некоторых линий фотолюминесценции  
в кристаллах  $C_{60}$  и их интерпретация согласно [4,9]**

№	Энергия, эВ наши данные	Энергия, эВ данные [9]	Энергия, эВ данные [4]
1	1.815	$1.815 = X1 - t_{1u}(0.178)$	
2			$1.804 = {}^1T_{2g} - h_u(0.090)$
3		$1.784 = X1 - h_u(0.204)$	
4	1.762	$1.762 = X2 - t_{1u}(0.178)$	$1.763 = {}^1T_{2g} - g_u(0.125)$
5	1.728	$1.726 = X2 - h_u(0.204)$	$1.717 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.150)$
6			$1.697 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.178)$
7	1.688	$1.693 = C - t_{1u}(0.178)$	$1.689 = {}^1T_{2g} - h_u(0.204)$
8	1.654	$1.659 = C - h_u(0.204)$	
9		$1.661 = X3 - t_{1u}(0.178)$	$1.664 = {}^1T_{2g} - h_u(0.204)$
10	1.636	$1.638 = X4 - t_{1u}(0.178)$	$1.635 = {}^1T_{1g} - h_u(0.066) - a_g(0.179)$
11	1.623		
12	1.607	$1.603 = X5 - t_{1u}(0.178)$	$1.598 = {}^1T_{1g} - h_u(0.090) - a_g(0.179)$
13	1.590		
14	1.571	$1.570 = X5 - h_u(0.178)$	

Продолжение табл.

№	Энергия, эВ наши данные	Энергия, эВ данные [9]	Энергия, эВ данные [4]
15	1.549		$1.541 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.150) - a_g(0.179)$
16	1.528		
17	1.507		$1.510 = {}^1T_{2g} - h_u(0.204) - a_g(0.179)$
18	1.482		
19	1.463		
20	1.445		
21	1.472		
22	1.427		
23	1.402		$1.414 = {}^1T_{1g} - h_u(0.090) - 2a_g(0.179)$
24	1.379		
25	1.352		
26	1.330		$1.337 = {}^1T_{1g} - t_{1u}(0.178) - 2a_g(0.179)$
27	1.305		
O <sub>2</sub>	0.964		

В настоящей работе с целью дальнейшего продвижения к пониманию электронных свойств кристаллов C<sub>60</sub> проведены экспериментальные исследования временных характеристик спектров фотolumинесценции, а также измерены спектры возбуждения отдельных линий фотolumинесценции и спектры оптического поглощения в больших высокочистых кристаллах C<sub>60</sub>.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы C<sub>60</sub> были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) в вакуумированной ампуле при температуре порядка 500° С. Исходный материал C<sub>60</sub> после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.95%.

Спектры фотolumинесценции кристаллов регистрировались при помощи охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-62 или охлаждаемого германиевого фотосопротивления. Сквозная спектральная чувствительность установки была прокалибрована путем записи спектра вольфрамовой лампы накаливания. Спектры фотolumинесценции затем нормировались с помощью калибровочной кривой. Таким образом, приведенные в работе спектры соответствуют плотности излучения в энергетической шкале:  $dN_{ph}(E)/dE$ , где  $N_{ph}(E)$  — число излучаемых фотонов с энергией  $E$ .

Для возбуждения фотолюминесценции использовался He-Ne-лазер ( $E_{exc} = 1.959$  эВ) мощностью 3 мВт, который ослаблялся до нужной мощности поворотным поляризатором. Для записи спектров возбуждения фотолюминесценции она регистрировалась на фиксированной длине волны излучения, а ее возбуждение обеспечивалось излучением галогенной лампы, пропущенным через светосильный монохроматор. Спектры возбуждения фотолюминесценции нормировались на спектральную плотность возбуждающего света, прокалываемую при помощи термисторного измерителя мощности.

Для измерения времен релаксации фотолюминесценции возбуждающее излучение лазера модулировалось с частотой  $F$  при помощи электрооптического модулятора на основе ниобата лития, и спектры фотолюминесценции записывались на этой частоте при помощи *lock-in* усилителя. Время релаксации, соответствующее конкретным линиям в спектре фотолюминесценции, вычислялось из зависимости интенсивности этих линий от частоты модуляции. Этот метод определения времени жизни возбужденных состояний отличается от традиционного метода, основанного на прямом наблюдении кинетики убывания фотолюминесценции после импульса лазера, гораздо большей чувствительностью.

Измерения фотолюминесценции проводились при температуре 5 К. Для того чтобы избежать нежелательных эффектов, связанных с фотостимулированной полимеризацией (димеризацией) и другими необратимыми фотостимулированными процессами в исследуемых образцах, все измерения проводились при плотности лазерного возбуждения не более  $2.5$  мВт/мм<sup>2</sup>. При этом спектры фотолюминесценции образцов не изменялись в процессе измерений и хорошо воспроизводились от измерения к измерению.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны спектры фотолюминесценции одного из образцов, записанные при плотности накачки  $0.25$  мВт/мм<sup>2</sup> на двух частотах модуляции  $F = 17$  Гц и  $306$  Гц. Видно, что спектр фотолюминесценции содержит большое число линий, полуширина которых составляет от  $7$  до  $12$  мэВ. Энергетические положения наиболее разрешенных линий приведены в таблице. Следует отметить, что положение и даже ширина линий фотолюминесценции в разных образцах с хорошей точностью воспроизводятся, однако относительная интенсивность различных линий фотолюминесценции может заметно варьироваться от одной партии кристаллов к другой. Особенно сильно варьируются амплитуды наиболее высокоэнергетических линий фотолюминесценции ( $1.815$ ,  $1.762$ ,  $1.728$  и  $1.688$  эВ).

Наблюдаемые линии фотолюминесценции можно разделить на две категории: линии, амплитуда которых не зависит от  $F$  в использованном нами диапазоне частот (от  $10$  Гц до  $10$  кГц) и линии, интенсивность которых резко убывает уже при частотах модуляции порядка  $300$  Гц. Первая группа линий соответствует короткоживущим возбужденным состояниям (с временами жизни  $\tau$  заведомо короче  $10^{-5}$  с), тогда как вторая соответствует состояниям с удивительно большим временем жизни (больше  $10^{-3}$  с). Линии, соответствующие долгоживущим состояниям, выделены в таблице жирным шрифтом.

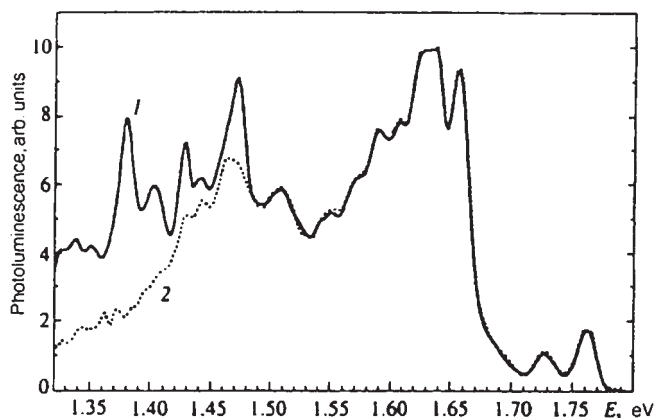


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристалла R15, записанные при 5 К и мощности  $P = 0.25$  мВт/мм<sup>2</sup> He-Ne-лазера (632.8 нм) на двух частотах модуляции: 17 Гц (непрерывная кривая 1) и 306 Гц (пунктирная кривая 2)

Спектры фотолюминесценции, записанные при частотах модуляции  $F > 500$  Гц, соответствуют только короткоживущим состояниям, а спектры фотолюминесценции долгоживущих состояний могут быть получены вычитанием спектров фотолюминесценции, записанных на низкой ( $F < 20$  Гц) и высокой ( $F > 500$  Гц) частотах модуляции. На рис. 2 приведены такие разностные спектры, измеренные при нескольких плотностях лазерного возбуждения. Интенсивность спектров отнормирована на плотность возбуждения. В отличие от линий фотолюминесценции короткоживущих состояний, которые практически не насыщаются в исследованном нами диапазоне мощности возбуждения (от 0.05 до 3 мВт/мм<sup>2</sup>), линии фотолюминесценции долгоживущих состояний быстро насыщаются, и при больших мощностях возбуждения их относительный вклад в спектр фотолюминесценции мал. На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости интенсивности некоторых долгоживущих линий фотолюминесценции от мощности возбуждения  $P$ . Интенсивности отнормированы на мощность возбуждения и приведены к единице при  $P = 0.1$  мВт/мм<sup>2</sup> для удобства сравнения. Для сравнения на рис. 3 приведены также данные для короткоживущих линий (точки 3), которые показывают отсутствие насыщения в пределах точности измерения.

Непрерывные кривые на рис. 3 рассчитаны в простейшей модели, предполагающей, что время жизни возбужденного состояния  $\tau$  не зависит от интенсивности возбуждения (тау-приближение). В этом случае число возбужденных молекул  $N_{PL}$ , дающих вклад в данную линию фотолюминесценции, описывается простым кинетическим уравнением

$$\frac{\partial N_{PL}}{\partial t} = G \left(1 - \frac{N_{PL}}{N_0}\right) - \frac{N_{PL}}{\tau} \quad (1)$$

где  $N_0$  – полное число молекул  $C_{60}$ , могущих дать вклад в данную линию фотолюминесценции,  $\tau$  – время жизни возбужденного состояния,  $G$  – темп генера-



ции, пропорциональный мощности  $P$  лазерного излучения  $G = aP$ . Уравнение (1) имеет простое решение:

$$N_{PL}(t) = \frac{G}{G/N_0 + 1/\tau} + (N_{PL(t=0)} - \frac{G}{G/N_0 + 1/\tau_0}) \exp(-(G/N_0 + 1/\tau)t) \quad (2)$$

Интенсивность фотолюминесценции пропорциональна  $N_{PL} \tau/\tau_R$ , где  $\tau_R$  – время излучательной рекомбинации возбужденного состояния. Для того чтобы вычислить экспериментально измеряемый сигнал  $A$  на выходе *lock-in* усилителя при данной частоте модуляции  $F$ , выражение (2) подставлялось в интегральное выражение, соответствующее передаточной функции *lock-in* усилителя:

$$A \propto \int_0^{1/2F} N_{PL}(t, G = G_0) dt - \int_{1/2F}^{1/F} N_{PL}(t, G = 0) dt \quad (3)$$

и самосогласованно вычислялось стационарное значение амплитуды  $A$  при повторении циклов модуляции. При этом подгончными параметрами, определяющими вычисляемые зависимости  $A$  от  $P$  и от  $F$ , были величины  $\tau$  и  $a/N_0$ .

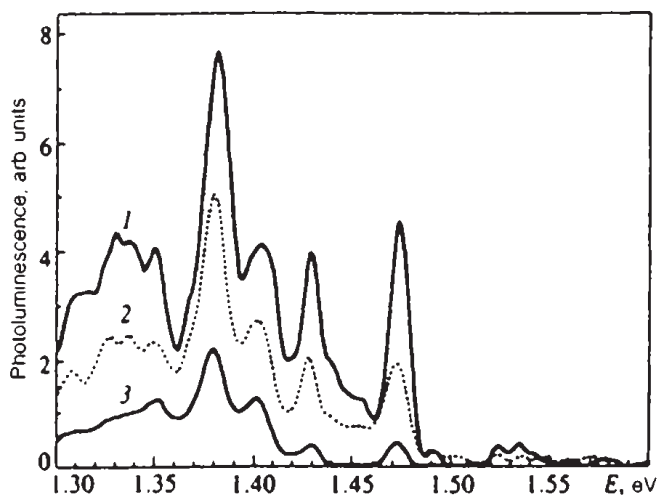


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции долгоживущих состояний кристалла R15, полученного вычитанием спектров, записанных при  $F = 17$  Гц и 570 Гц;  $T = 5$  К, возбуждение He-Ne-лазером, спектр 1 соответствует  $P = 0.1$  мВт/мм<sup>2</sup>, 2 –  $P = 0.4$  мВт/мм<sup>2</sup>,  $P = 2.3$  мВт/мм<sup>2</sup>

Как видно из рис. 3, теоретические кривые, рассчитанные в тау-приближении, хорошо согласуются с экспериментальными данными. В этой модели насыщение сигнала фотолюминесценции обусловлено приближением коэффициента заполнения возбужденных состояний  $f = N_{PL}/N_0$  к единице при  $G > N_0/\tau$ . Это возможно лишь в том случае, если речь идет о фотолюминесценции экситонов, захваченных на дефекты кристаллической решетки, т. е. когда число  $N_0$  много меньше полного числа молекул в кристалле. В случае свободных экситонов

$N_0$  почти соответствует полному числу молекул в кристалле и  $N_{PL} < N_0$ . В этом случае насыщение фотолюминесценции можно было бы объяснить в предположении, что с ростом  $N_{PL}$  увеличивается вероятность безызлучательной рекомбинации за счет каких-то двухчастичных процессов:

$$\frac{\partial N_{PL}}{\partial t} = G - \frac{N_{PL}}{\tau_0} - \alpha N_{PL}^2 \quad (4)$$

Теоретические кривые, рассчитанные с помощью уравнения (4), приведены на рис. 3 штриховыми линиями. Видно, что они описывают экспериментальные зависимости значительно хуже, чем тау-приближение.

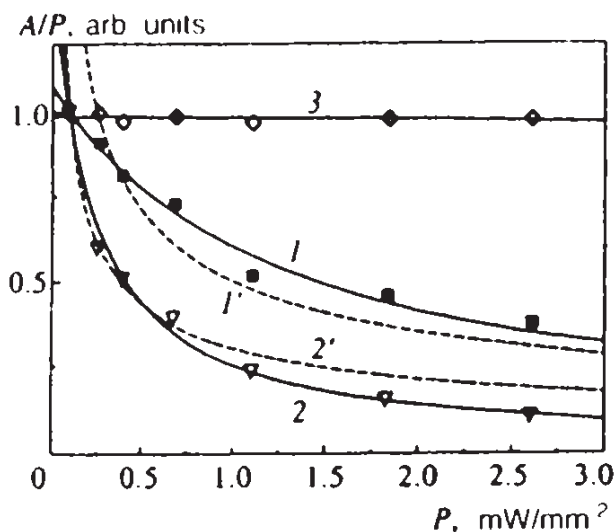


Рис. 3. Зависимости интегральной светимости  $A$  линий фотолюминесценции, делённой на мощность возбуждения  $P$ , от мощности возбуждения He-Ne-лазера при  $T = 5$  К; 1 – долгоживущие линии 1.402 и 1.379 эВ, 2 – долгоживущие линии 1.472 и 1.427 эВ, 3 – короткоживущие линии. Точки – экспериментальные данные, непрерывные кривые – расчёт в тау-приближении, штриховые кривые (1' и 2') – расчёт для двухчастичной реакции

На рис. 4 показана зависимость интенсивности фотолюминесценции долгоживущих состояний от частоты модуляции  $F$ . Теоретическая кривая, рассчитанная в тау-приближении, хорошо описывает экспериментальную зависимость при значении подгоночного параметра  $\tau$  около 3 мс.

Для получения дополнительной информации о природе фотолюминесценции мы измерили спектры возбуждения для отдельных линий фотолюминесценции. Результаты приведены на рис. 5. Кривая 3 соответствует спектру фотолюминесценции, записанному при возбуждении He-Ne-лазром ( $E = 1.959$  эВ), а кривые 1, 2, 4 и 5 — спектрам возбуждения линий фотолюминесценции с энергиями соответственно 1.688, 1.654, 1.626 и 1.379 эВ. Для удобства сравнения спектры возбуждения приведены к единице при энергии возбуждения  $E = 1.959$  эВ, соответствующей He-Ne-лазеру.

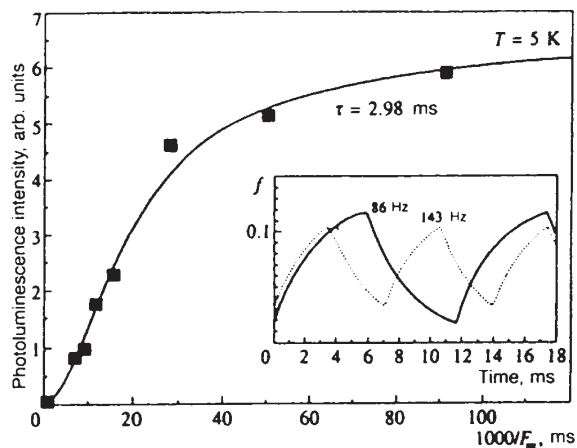


Рис. 4. Зависимости интегральной светимости долгоживущих линий фотолюминесценции с энергиями 1.402 и 1.379 эВ от частоты модуляции  $F$  при  $T = 5$  К. Точки – экспериментальные данные, непрерывная кривая – расчёт для  $\tau = 2.98$  мс. На вставке показаны расчётные зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени при двух частотах модуляции

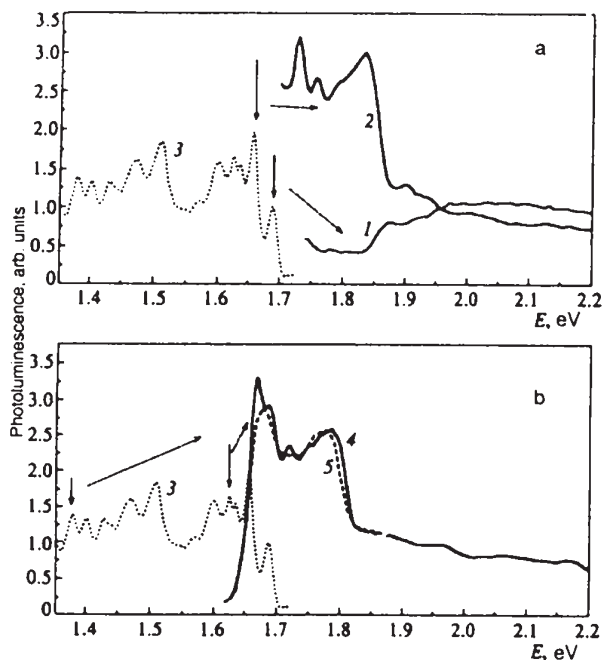


Рис. 5. Спектры возбуждения фотолюминесценции, измеренные для различных линий фотолюминесценции в кристалле R5 при  $T = 10$  К. Пунктирная кривая 3 – спектр фотолюминесценции при возбуждении He-Ne-лазером ( $E = 1.959$  эВ), кривые 1, 2, 4 и 5 – спектры спектры возбуждения с энергиями соответственно 1.688 эВ, 1.654 эВ, 1.626 эВ и 1.379 эВ (см. стрелки на спектрах фотолюминесценции). Спектры возбуждения приведены к единице при  $E = 1.959$  эВ

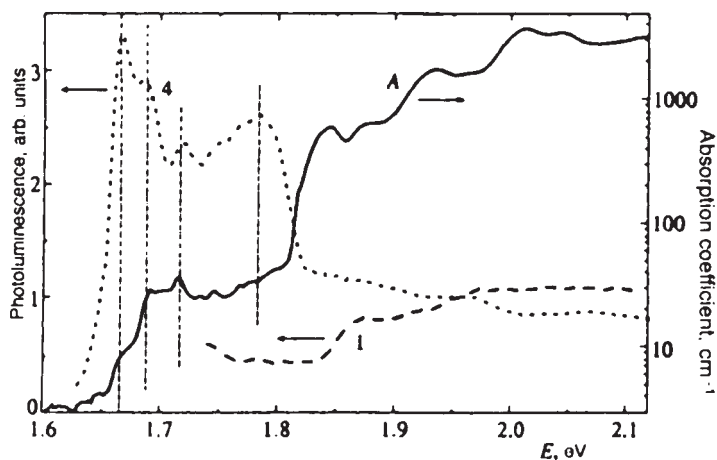


Рис. 6. Спектр поглощения кристалла R5 при  $T = 10$  К (непрерывная кривая А). Кривые 1 и 4 – спектры возбуждения фотолюминесценции линий с энергиями 1.688 и 1.626 эВ – приведены для сравнения

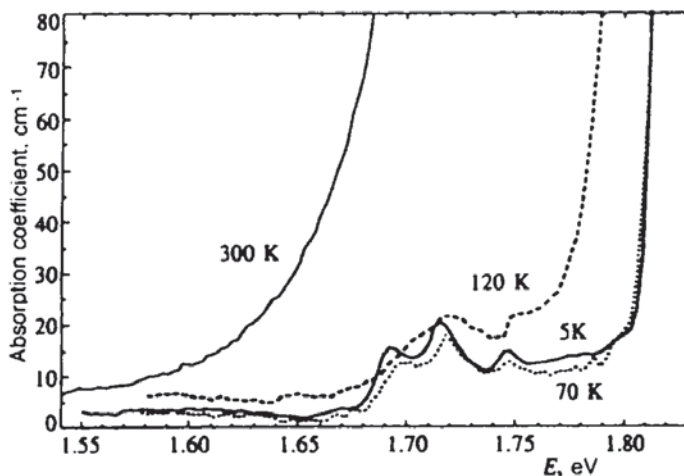


Рис. 7. Спектры поглощения кристалла R14, измененные при  $T = 5, 70, 120$  и  $300$  К

На рис. 6 приведен спектр поглощения этого же кристалла (кривая А). Для сравнения на рис. 6 приведены также спектры возбуждения фотолюминесценции линий с энергиями 1.688 и 1.626 эВ. Как видно, край достаточно сильного поглощения (больше  $200 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует  $E = 1.82$  эВ. Эта энергия почти совпадает со ступенькой в спектре возбуждения линии фотолюминесценции 1.688 эВ. Однако ниже этого края также наблюдается некоторое поглощение (на уровне порядка  $10\text{--}30 \text{ см}^{-1}$ ), которое имеет хорошо выраженную структуру в виде перекрывающихся линий, положение которых совпадает с положением линий в спектрах возбуждения фотолюминесценции. Следует отметить, что указанные

особенности наблюдаются во всех исследованных кристаллах, однако величина поглощения в области  $E < 1.82$  эВ варьируется от образца к образцу.

На рис. 7 показаны спектры поглощения кристалла  $C_{60}$  при различных температурах. В интервале температур от 5 до 80 К изменения спектров поглощения незначительны. При температурах выше 90 К наблюдается заметное понижение энергии, соответствующей краю сильного поглощения, тогда как линии слабого поглощения (в области 1.65–1.76 эВ) почти не сдвигаются, а лишь несколько уширяются.

#### 4. Обсуждение результатов

В настоящее время не вызывает сомнения, что короткоживущая фотолюминесценция кристаллов  $C_{60}$  обусловлена синглетными экситонами Френкеля. Многие исследователи полагают, что в кристаллическом  $C_{60}$  правила отбора для оптических переходов те же, что и в изолированной молекуле, т. е. оптические переходы между электронными НОМО- и ЛУМО-состояниями возможны лишь с возбуждением соответствующих внутримолекулярных колебаний. В таблице приведены интерпретации некоторых линий фотолюминесценции в кристаллах  $C_{60}$  согласно данным [4,9]. В этих работах предполагается, что энергия свободного синглетного  ${}^1T_{1g}$  экситона  $E_{0-0}$  равна 1.871 эВ, а все наблюдаемые линии фотолюминесценции соответствуют переходам с участием колебательных молекулярных мод. В работе [4] все линии фотолюминесценции приписываются свободным экситонам, тогда как в работе [9] часть линий приписывается экситонам, связанным на мелких экситонных ловушках. Следуя этой интерпретации, можно ожидать, что, даже если пренебречь поляронными эффектами, спектр возбуждения фотолюминесценции свободных экситонов должен начинаться с энергии порядка  $1.871 + \hbar\omega_{vibr}$  (т. е. примерно с энергии 1.96 эВ для одной из самых мягких активных мод  $h_u$  (0.09 эВ)).

Как видно из рис. 5, для линии фотолюминесценции 1.688 эВ действительно имеется существенная разница (порядка 150 мэВ) между ступенькой при  $E = 1.84$  эВ в спектре возбуждения фотолюминесценции и положением линии. При этом ступенька спектра возбуждения этой линии практически совпадает с краем «сильного» оптического поглощения кристаллов (см. рис. 6).

Мы полагаем, что край «сильного» поглощения соответствует возбуждению свободных синглетных экситонов в кристалле. Разницу в 150 мэВ между линией фотолюминесценции 1.688 эВ и ступенькой в ее спектре возбуждения можно было бы приписать возбуждению соответствующих вибронных мод, если считать, что линия с энергией 1.688 эВ тоже соответствует свободным синглетным экситонам. Эта означало бы, что для «идеального» (бездефектного) кристалла безвибронные переходы по-прежнему запрещены.

Однако возможно, что линия с энергией 1.688 эВ соответствует не свободным экситонам, а экситонам на мелких ловушках. Тогда не исключено, что указанная разница в энергиях (150 мэВ) может быть списана на энергию связи экситона с этими ловушками и на поляронный эффект (т. е. снижение энергии за счет деформации молекулы или кристаллической решетки, вызванной экситоном). Таким образом, мы не можем исключить, что и линия с энергией

1.688 эВ и край «сильного» поглощения соответствуют безвибронным оптическим переходам (при этом не исключается участие обычных кристаллических фононов, которые в кристаллах  $C_{60}$  очень мягкие). В этом случае, линии «сильного» поглощения с энергиями 1.841 и 1.876 эВ (см. рис. 6) можно приписать безвибронным оптическим переходам из основного  ${}^1A_g$ -состояния в состояния  $k \approx 0$  зон синглетных экситонов, образованных из  ${}^1T_{1g}$ - и  ${}^1T_{2g}$ -уровней (разница порядка 35 мэВ между ними коррелирует с расчетами [1, 4, 5]). Тогда линии поглощения с энергиями 1.932 и 1.966 эВ могут соответствовать вибронному повторению первых двух линий с участием моды  $h_u$  (0.09 эВ), а линии 2.010 и 2.047 эВ – вибронному повторению с участием других мод с энергией порядка 170 мэВ (например,  $t_{1u}$  (0.178 эВ) или  $h_u$  (0.157 эВ)).

Спектры возбуждения линий фотолюминесценции, начиная с энергии 1.65 эВ и ниже, очень похожи друг на друга и резко отличаются от спектров возбуждения линий фотолюминесценции с большей энергией (см. рис. 5). Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что эти линии соответствуют экситонам на глубоких экситонных ловушках, обусловленных дефектами кристаллической решетки. При этом все короткоживущие состояния соответствуют, очевидно, синглетным экситонам. Очень маленькая разница между краем спектра возбуждения и положением линий фотолюминесценции, 1.65 эВ и 1.63 эВ, означает, что по крайней мере эти линии соответствуют безвибронным переходам, т. е. деформация молекул  $C_{60}$  в этих дефектах за счет межмолекулярных взаимодействий достаточно велика. Тогда группа короткоживущих линий фотолюминесценции в области энергий ниже 1.55 эВ может рассматриваться как вибронное повторение линий в области с энергией 1.7–1.6 эВ с участием колебательной моды с энергией порядка 0.18 эВ. Эти выводы коррелируют с выводами работы [16], где также было показано, что глубокие экситонные ловушки могут давать большой вклад в фотолюминесценцию кристаллов  $C_{60}$  и что для этих ловушек может быть велика вероятность безвибронных переходов.

Следуя [15], мы полагаем, что долгоживущие возбуждения, наблюдаемые нами в фотолюминесценции, соответствуют триплетным экситонам, локализованным на дефектах кристаллической решетки. Спектры фотолюминесценции триплетных экситонов в наших кристаллах отличаются от наблюдаемых в [15]. Времена жизни этих возбуждений также сильно отличаются от [15]: в нашем случае  $\tau \approx 3$  мс, тогда как в [15]  $\tau \approx 0.4$  мс. Это означает, что дефекты, доминирующие в наших образцах, несколько отличаются от наблюдаемых в [15]. Исходя из данных по насыщению долгоживущей фотолюминесценции, можно оценить верхнюю границу для концентрации этих дефектов в наших образцах. В тауприближении насыщение фотолюминесценции соответствует ситуации, когда концентрация триплетных экситонов, захваченных на те дефекты, которые обладают большим отношением  $\tau/\tau_R$ , становится сравнимой с концентрацией этих дефектов. Учитывая, что это происходит при мощности лазера порядка 1 мВт/мм<sup>2</sup>, а глубина проникновения излучения He-Ne-лазера порядка 10 мкм, получаем, что концентрация дефектов не превышает  $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, даже если предположить, что все рождаемые лазерным излучением экситоны захватываются только на указанные дефекты.

Таким образом, концентрация обсуждаемых глубоких ловушек не превышает  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  от общего числа молекул  $C_{60}$ . В этой связи требует обсуждения факт, почему при столь небольшой концентрации дефектов они практически полностью определяют спектр фотолюминесценции исследуемых кристаллов. Действительно, фотолюминесценция от глубоких экситонных ловушек доминирует в наших кристаллах не только при возбуждении He-Ne-лазером ( $E = 1.96$  эВ), но и при возбуждении аргоновым лазером с энергией  $E = 2.41$  эВ. Как следует из спектров поглощения, в обоих случаях (особенно в случае аргонового лазера) доля фотонов, поглощаемых непосредственно дефектами, очень мала. Поэтому единственным разумным объяснением этого факта является предположение о том, что свободные экситоны в кристаллах  $C_{60}$  очень подвижны и обладают достаточно большим коэффициентом диффузии даже при температуре 5 К. В этом случае подавляющее большинство свободных экситонов в течение времени их жизни успевают захватиться на глубокие ловушки, и поэтому в спектре фотолюминесценции доминируют экситоны на дефектах.

Если же не предполагать высокой подвижности экситонов, то придется предположить, что квантовый выход люминесценции на дефектах на 3 порядка превышает квантовый выход от молекул  $C_{60}$ , находящихся в идеальном кристаллическом окружении. Разумеется, можно ожидать повышенный квантовый выход на дефектах в силу снятия запрета на безвибронные переходы, однако трудно предположить, что при этом возможно увеличение квантового выхода на 3 порядка.

С учетом того что исследуемые в работе кристаллы были изготовлены из очень чистого сырья, подвергнутого многократной пересублимации в вакууме, мы полагаем, что обсуждаемые дефекты являются собственными дефектами кристалла и не связаны с примесями. Не исключено, что эти дефекты появляются в результате пластической деформации кристаллов в процессе роста под действием собственного веса, поскольку при температуре роста (около 450–470° С) кристаллы  $C_{60}$  очень пластичны.

### Заключение

В работе исследованы сравнительно большие (размером 2–3 мм) чистые кристаллы  $C_{60}$ , выращенные пересублимацией в вакууме. Показано, что в таких кристаллах  $C_{60}$  спектры фотолюминесценции соответствуют, в основном, экситонам, захваченным на глубокие ловушки, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Атомная концентрация дефектов не превышает  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  и тот факт, что они доминируют в фотолюминесценции, означает большую подвижность свободных-экситонов даже при 5 К. При малой плотности возбуждения очень большой вклад в фотолюминесценцию дают долгоживущие возбуждения с временем жизни порядка 3 мс, которые, вероятно, соответствуют триплетным экситонам, захваченным на кристаллические дефекты. Сравнение спектров фотолюминесценции и их спектров возбуждения показывает, что по крайней мере в случае кристаллических дефектов искажение симметрии молекул  $C_{60}$  за счет межмолекулярных взаимодействий снимает запрет на безвибронные оптические переходы.



Работа выполнена в рамках направления «Фуллерены и атомные кластеры» федеральной программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», финансируемой Министерством науки России.

### Литература

1. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **97**, 6496 (1992).
2. I. Laszlo and L. Udvardi, *Chem. Phys. Lett.* **136**, 418 (1987).
3. K. Yabana and G. F. Bertsch, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 32 (1992)
4. M. Diehl, J. Degen, and H.-H. Schmidtke, *J. Phys. Chem.* **99**, 10092 (1995).
5. R. D. Bendale, J. F. Stanton, and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 467 (1992)
6. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **144** τ, 31 (1988)
7. Y. Wang et al., *Phys. Rev. B* **51**, 4547 (1995).
8. A. Sassara, G. Zerra, and M. Chergui, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 4997 (1996).
9. W. Guss, J. Feldmann, E. O. Goebel, C. Taliani, H. Mohn, W. Muller, P. Haussler, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* **72**(16), 2644 (1994).
10. V. D. Negrii, V. V. Kveder, Yu. A. Ossipyan, I. N. Kremenskaya, and R. K. Nikolaev, *Phys. Stat. Sol. (b)* **199**, 587 (1997).
11. D. J. van den Heuvel et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 11644 (1995).
12. M. R. Wasilewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke, M. J. Pellin, and D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2774 (1991).
13. J. M. Arbogast et al., *J. Phys. Chem.* **95**, 11 (1991).
14. Y. Wang, *J. Phys. Chem.* **96**, 764 (1992).
15. D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 111 (1994).
16. D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 284 (1995).

А.Н. Изотов, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, З.А. Штейнман,  
Р.Е. Николаев, Н.С. Сидоров

## ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ В ОБЛАСТИ ОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА\*

Измерен коэффициент поглощения совершенных монокристаллов фуллерена  $C_{60}$  в диапазоне энергий 1.6–2.1 эВ в области температур 4.2–300 К. Обнаружена тонкая структура поглощения, которая связана с электронными и электрон-вибронными переходами с рождением свободных экситонов и экситонов, локализованных на структурных дефектах. Показано, что в области структурного фазового перехода от гранецентрированной кубической структуры к простой кубической коэффициент поглощения испытывает скачок, связанный с энергетическим сдвигом линии свободного экситона в сторону меньших энергий. Обнаружено, что в кристалле в момент перехода появляется пространственная неоднородность, связанная с процессом роста новой фазы от конечного числа зародышей.

### 1. Введение

Молекулы  $C_{60}$  в кристалле связаны между собой, в основном, вандервальсовым взаимодействием, и в этом смысле кристаллы  $C_{60}$  относятся к типичным молекулярным кристаллам. В то же время по своим электронным свойствам кристаллы  $C_{60}$  находятся в пограничной области между «классическими» молекулярными кристаллами (такими, как нафталин) и «классическими» полупроводниками, что вызывает к ним большой интерес.

Высокая симметрия, почти сферическая форма молекулы  $C_{60}$  и слабое межмолекулярное взаимодействие приводит к интересным особенностям этих кристаллов, связанным с ориентационным упорядочением молекул. Согласно многочисленным рентгеновским данным и данным по рассеянию нейтронов (см., например, [1] и ссылки там же), при температуре выше 260 К центры молекул образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку  $Fm\bar{3}m$  симметрии. Поскольку симметрия молекулы  $C_{60}$  несовместима с  $Fm\bar{3}m$  симметрией, соответствующей ГЦК-структуре кристалла, данный результат означает наличие статического или динамического беспорядка в ориентации

---

\* ЖЭТФ. – 1998. – Т. 114, вып. 6(12). – С. 2211–2224.

молекул (но не в положении их центров), обеспечивающего усредненную ГЦК-симметрию. Согласно имеющимся на сегодняшний день данным, молекулы  $C_{60}$  при температуре выше 260 К быстро (с частотой порядка  $10^9$  Гц [2]) вращаются вокруг всех своих осей, что и обеспечивает ГЦК-симметрию. Рентгеновские измерения показывают, что при понижении температуры до 250–260 К свободное вращение молекул прекращается и устанавливаются определенные корреляции между ориентациями соседних молекул.

Это событие происходит в виде фазового перехода с изменением энтальпии  $\Delta H$  порядка 89.5 Дж/г (т. е. около 0.11 эВ на молекулу) [3–5]. Хотя эта скрытая теплота перехода и невелика, она указывает на то, что это переход первого рода. Расположение центров молекул меняется при этом незначительно (постоянная решетки уменьшается на 0.3%, с  $a = 1.4154$  нм до  $a = 1.4111$  нм) [6, 7], но частичное ориентационное упорядочение молекул приводит к сильному понижению симметрии кристалла до  $Ra3$ , и решетка становится простой кубической с базисом из четырех различно ориентированных молекул [1, 7, 8].

Причина этого фазового перехода заключается в наличии нецентральной части межмолекулярного взаимодействия. Минимуму энергии соответствует ориентация, при которой область повышенной электронной плотности (двойная связь, соединяющая пентагоны) одной молекулы находится напротив области пониженной электронной плотности (центра пентагона –  $PF$  или центра гексагона –  $HF$ ) соседней молекулы.

При температуре ниже точки ориентационного фазового перехода  $T_c \approx 259$  К соседние молекулы ориентированы в одной из этих двух конфигураций –  $PF$  или  $HF$ . Наиболее выгодной является  $PF$ -конфигурация, однако энергия, соответствующая  $HF$ -конфигурации всего на  $\Delta G = 10$  мэВ больше, чем  $PF$  [8, 9]. Поэтому при температурах ниже  $T_c$  в кристалле остается некоторый ориентационный беспорядок: часть молекул находится в  $HF$ -конфигурациях, а часть молекул – в  $PF$ -конфигурациях. Для перехода из одной конфигурации в другую необходимо преодолеть энергетический барьер порядка  $\Delta E_{PH} = 0.25$ – $0.3$  эВ. При температуре  $T_c > T > 0$  молекулы совершают термоактивированные переходы с одной конфигурации на другую. В результате заселенность  $PF$ -конфигурации  $p$  возрастает при понижении температуры как

$$p = \frac{1}{1 + \exp - \Delta G / kT} \quad (1)$$

где  $\Delta G$  порядка 10 мэВ (см. [8, 9]). Однако, поскольку величина барьера  $\Delta E_{PH}$  достаточно велика, частота перескоков  $HF$ – $PF$  быстро убывает с температурой и при температурах ниже 85–90 К становится пренебрежимо малой. Поэтому при температурах ниже 85–90 К заселенность  $PF$ -конфигурации в силу кинетических причин перестает следовать формуле (1) и «замораживается» на уровне порядка 85%. Эта фаза получила название «ориентационного стекла».

Несмотря на большое число рентгеновских, нейтронографических и калориметрических исследований, некоторые детали ориентационного упорядочения в кристаллах  $C_{60}$  пока еще остаются невыясненными. В частности, неясна природа некоторых аномалий в температурных зависимостях интенсивностей рентгеновских рефлексов [8], неясно, каков радиус корреляции в фазе «ориен-

тационного стекла» (т. е. действительно ли это стекло), непонятно, почему температура ориентационного фазового перехода довольно сильно (на несколько градусов) изменяется от образца к образцу и ширина перехода также иногда достигает 3–5 градусов (см., например, [4, 10–12]). Многие авторы связывают размытие и сдвиг перехода с наличием примесей. Разумеется, в некоторых случаях это действительно так. Однако, по нашим данным, даже в монокристаллах, выращенных в вакууме из высокочистого сырья, может наблюдаться заметный сдвиг перехода и его «размытие» по температуре.

Поскольку при ориентационном фазовом переходе может заметно меняться перекрытие электронных волновых функций соседних молекул, это должно сильно сказываться на электронных свойствах кристаллов  $C_{60}$ , особенно на тех, которые связаны с наличием электронных зон и транспортом электронов и экситонов. Действительно, по данным [13] край фотопроводимости кристаллов  $C_{60}$  при  $150 < T < 250$  К соответствует энергии 1.7 эВ, а при  $T > 260$  К (температура ориентационного фазового перехода) начинает вырастать пик фотопроводимости при 1.65 эВ. Однако это происходит плавно, непороговым образом, и поэтому неясно, связано ли это с фазовым переходом или является случайным совпадением. В работе [11] на кристаллических пленках  $C_{60}$  наблюдалось аномально резкое (на 10%) убывание поглощения в области энергий 2.4–2.8 эВ при увеличении температуры в интервале 230–260 К. Авторы объясняют этот эффект тем, что оптические переходы в этой области энергий запрещены в изолированной молекуле и становятся частично разрешенными за счет искажения симметрии молекул, которое резко увеличивается ниже точки фазового перехода. Однако эти измерения проводились на пленках, структура которых, как правило, несовершенна. Кроме того, были исследованы лишь оптические переходы в области больших энергий. Поэтому представляет интерес исследование поведения низших возбужденных состояний на совершенных монокристаллических образцах.

Целью настоящей работы является исследование поведения края оптического поглощения в совершенных монокристаллах  $C_{60}$  в области ориентационного фазового перехода.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы  $C_{60}$  были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) в вакуумированной ампуле при температурах от 600 до 640 °С. Исходный материал  $C_{60}$  после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.98%. Для измерений отбирались монокристаллы в форме тонких плоскопараллельных пластинок с естественной огранкой. Площадки огранки соответствовали плоскостям типа (111). Толщина образцов составляла 0.01–0.3 мм, остальные два размера были обычно порядка 1–2 мм.

Поскольку коэффициент диффузии кислорода в кристалле  $C_{60}$  при комнатной температуре порядка  $10^{-13}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> [14], выдержка образца на воздухе в течение суток может привести к насыщению кислородом поверхностного слоя порядка  $10^{-3}$  мм и может (в принципе) повлиять на корректность измерений. Поэтому образцы после вскрытия ростовой ампулы достаточно быстро

помещались в оптический криостат для измерений и в дальнейшем основную часть времени находились в вакууме.

Оптический криостат, специально изготовленный для этих экспериментов, представляет собой плоскую цилиндрическую вакуумную камеру с кварцевыми окнами (сверху и снизу), в которой находится медный теплообменник, охлаждаемый проходящим через него потоком холодного гелия (или азота). Исследуемый образец кладется на горизонтально расположенную плоскопараллельную сапфировую пластинку, находящуюся в хорошем тепловом контакте с теплообменником. Температура сапфировой подложки измеряется термопарой. Для улучшения теплового контакта термопары с подложкой спай сверху обжат кусочком алюминиевой фольги, приклеенной к подложке. Скорость сканирования температуры при измерениях обычно составляла 0.7–1.5 К/мин. Поскольку толщина образцов мала (порядка 0.2 мм) и они хорошо прилегали к подложке, разница между температурой образца и подложки по нашим оценкам не превышала 0.5 К даже без приклеивания образца к сапфировой подложке. Тем не менее в ряде измерений для улучшения теплового контакта образца с подложкой образец помещался на капельку силиконового масла ГКЖ. Поскольку это масло остается жидким при температуре измерений, оно не создает дополнительных упругих напряжений в образце.

Для измерений локальных спектров пропускания образца свет от галогенной лампы проходил через монохроматор МДР-12 и через поворотное зеркало пропускался через образец. Изображение образца в проходящем монохроматическом свете при помощи микроскопа МБС-4 фокусировалось на кремниевую CCD-камеру (SAMSUNG CM120P или PIN756 LILIN), обладающую достаточно высокой чувствительностью в диапазоне энергий 1.2–2.7 эВ. Видеосигнал с CCD-камеры через соответствующую интерфейсную карту поступал в компьютер, где регистрировался и обрабатывался при помощи специально написанных программ. Данные с термопары также регистрировались компьютером. Такая система позволяла не только получать серию фотографий образца в проходящем монохроматическом свете, но и путем обработки изображений вычислять зависимость локального коэффициента поглощения образца от энергии фотонов и температуры. Поскольку CCD-камера имела автоматическую регулировку чувствительности, коэффициент поглощения  $K$  вычислялся путем сравнения величины видеосигнала  $V$  от данной области образца с величиной сигнала  $V_0$  от области вне образца на том же видеокадре по простой формуле:

$$K = -\lg(V / V_{0R}) / d \quad (2)$$

где  $d$  — толщина образца, а  $V_{0R} = V_0 / (1 - R^2)$ , где  $R$  — коэффициент отражения образца, который оценивался по стандартной формуле  $R = (n - 1) / (n + 1)$  при  $n$  порядка 2.1 [14] ( $n$  — показатель преломления образца). Данная формула не учитывает многократных отражений света от граней образца и зависимости коэффициента отражения от энергии. Поскольку мы работали в области достаточно большого поглощения (малого пропускания образца), поправки, связанные с отражением света, не могли существенно сказаться на измеряемой величине  $K$ , и не было необходимости в более тщательном учете эффектов, связанных

с отражением. К тому же нас интересовало, в основном, изменение коэффициента поглощения, а не его абсолютная величина. Для измерения спектров поглощения в области больших коэффициентов поглощения вместо CCD-камеры для регистрации света использовался охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-62. При этом для защиты от рассеянного света к образцу плотно прижималась большая непрозрачная маска с небольшим отверстием, существенно меньшим размеров образца в плоскости маски. Для более точного измерения величины поглощения во всем исследуемом диапазоне использовались образцы разной толщины, выращенные в одной партии.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Нами было исследовано 9 образцов из разных партий, выращенных при несколько различающихся температурах. Результаты, полученные на разных образцах, качественно совпадают. Прежде чем перейти к обсуждению влияния температуры и фазового перехода на спектры поглощения кристаллов  $C_{60}$ , обсудим особенности спектров поглощения этих кристаллов, измеренные при низкой температуре.

На рис. 1 показан типичный спектр поглощения  $K(E)$  кристалла  $C_{60}$ , полученный при температуре 10 К. Поскольку коэффициент поглощения в интервале энергий 1.7–2.1 эВ меняется на несколько порядков, на рисунке представлен логарифм коэффициента поглощения. Спектр, представленный на рис. 1, является результатом нескольких измерений на монокристаллических пластинках разной толщины, выращенных в одной ампуле. Спектр поглощения монокристалла имеет сложную структуру, состоящую из большого числа перекрывающихся линий. В таблице приведены параметры линий, полученные путем разложения низкотемпературного спектра на гауссианы, а также положение и ширина огибающих контуров, использованных для исследования температурной зависимости неразрешенных групп линий при  $T > 100$  К.

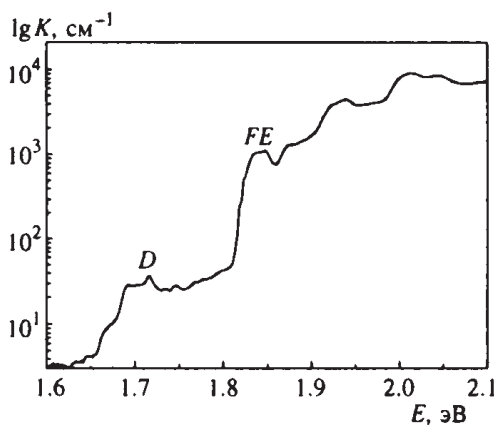


Рис. 1. Зависимость  $\lg K$  от энергии фотонов  $E$ , где  $K$  – коэффициент поглощения кристалла  $C_{60}$ , полученный при  $T = 10$  К.

Таблица 1

Положение линий поглощения  $E$ , полуширина  $\Delta E$  и амплитуда  $A$ , полученные из спектров поглощения в результате разложения на гауссианы. Линии субструктуры получены из спектра, измеренного при 10 К, а огибающие – из спектров, измеренных при  $T > 100$  К

N	Огибающая			Субструктура		
	$E$ , эВ	$\Delta E$ , мэВ	$A$ , см <sup>-1</sup>	$E$ , эВ	$\Delta E$ , мэВ	$A$ , см <sup>-1</sup>
				1.671	7	6
$D1$	1.71	30	30	1.693	9	21
				1.716	10	32
				1.746	12	20
$D2$	1.78	30	25	1.778	14	17
				1.802	14	20
				1.825	428	7.5
$F1$	1.84	15	1005	1.836	799	7.3
				1.85	929	7.6
				1.872	1161	8.3
$F2$	1.88	16	1091	1.887	1198	8
				1.902	1269	8
				1.919	2923	9.5
$F3$	1.93	25	3870	1.931	2889	8
				1.943	3611	8
				1.956	2889	8.5
$F4$	1.97	19	2268	1.969	3119	8.5
				1.983	3340	8.5
				2.002	9028	10
$F5$	2.01	20	6494	–	–	–
$F6$	2.05	22	5253	–	–	–

Показанный на рис. 1 спектр поглощения можно разбить на две области, помеченные на рисунке  $D$  и  $FE$ .

В области 1.65–1.8 эВ ( $D$ ) наблюдается довольно слабое поглощение ( $K < 100$  см<sup>-1</sup>). Мы полагаем, что это поглощение обусловлено собственными дефектами кристалла, соответствующими глубоким электронным (и экситонным) ловушкам.  $D$ -поглощение имеет ярко выраженную структуру и состоит из нескольких перекрывающихся линий, положение которых очень хорошо воспроизводится в разных образцах. Однако интенсивности этих линий сильно различаются в разных образцах, изменяясь от 10 до 100 см<sup>-1</sup>. Природа обуславливающих дефектов пока не ясна. Не исключено, что эти дефекты содержат пары молекул, связанных слабыми ковалентными связями.



Поглощение  $FE$  в области энергий от 1.82 до 2.1 эВ хорошо воспроизводится от образца к образцу как по интенсивности поглощения, так и по своей структуре. Мы полагаем, что это поглощение соответствует возбуждению свободных синглетных экситонов.

Резкий рост поглощения [11], начиная с энергии 2.2–2.25 эВ (он не показан на рисунке), имеет несколько другую природу и связан, по нашему мнению, с возбуждением электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости кристалла (т. е. с электронными переходами с переносом заряда).

Эта интерпретация хорошо коррелирует с разнообразными данными других авторов, в частности с результатами измерений спектров фотовозбуждения люминесценции. В [15, 16] было показано, что имеющиеся в спектрах фотолюминесценции многочисленные линии могут быть разбиты по крайней мере на два класса: семейство линий с краем фотовозбуждения 1.65 эВ и семейство линий с краем возбуждения 1.815 эВ. Спектры возбуждения линий фотолюминесценции из первой группы имеют несколько перекрывающихся линий, положение которых совпадает с положением линий  $D$ -поглощения в области 1.65–1.8 эВ. Таким образом, первая группа линий фотолюминесценции соответствует экситонам на глубоких дефектах, дающих  $D$ -поглощение.

Край спектра возбуждения второй группы линий фотолюминесценции совпадает с краем «сильного» поглощения кристалла, начинающегося с 1.815 эВ (область  $FE$ ). Эта группа линий фотолюминесценции включает в себя довольно слабую линию 1.815 эВ и ряд линий с меньшими энергиями, самыми интенсивными среди которых являются линии 1.724 эВ и 1.636 эВ. Тот факт, что положение линий фотолюминесценции с энергией 1.815 эВ практически совпадает с краем «сильного» поглощения, позволяет предположить, что эта линия соответствует чисто электронным 0-0-переходам при рекомбинации свободных экситонов (или экситонам на очень мелких ловушках). Следующие линии этой серии соответствуют вибранным повторениям первой линии, т. е. электронным переходам, сопровождающимся возбуждением колебательных внутримолекулярных мод. При этом предположении самые интенсивные линии фотолюминесценции, с энергией 1.724 и 1.636 эВ, соответствуют возбуждению хорошо известных молекулярных колебательных мод  $h_u$  (90 мэВ) и  $t_{1u}$  (178 мэВ) в полном согласии с вычислениями [17].

Исходя из этого можно предположить, что полоса поглощения с краем, определяемым энергией 1.815 эВ (и максимумом с энергией 1.84 эВ), также соответствует чисто электронным 0-0-переходам с возбуждением свободных синглетных экситонов. Тогда две наиболее интенсивные  $FE$ -полосы поглощения с максимумами, соответствующими энергиям 1.93 и 2 эВ, можно интерпретировать как вибранные повторения 0-0-полосы, т. е. как те же электронные переходы, сопровождающиеся возбуждением колебательных мод  $h_u$  (90 мэВ) и  $t_{1u}$  (178 мэВ).

На низкотемпературном спектре поглощения хорошо видно, что полоса с максимумом, соответствующим энергии 1.84 эВ, имеет слаборазрешенную структуру, которая хорошо воспроизводится в разных кристаллах. Разложение этой полосы на гауссианы показало, что ее можно представить как суперпозицию трех линий, положения и интенсивности которых перечислены в таблице.

Интересно отметить, что полосы вибронных повторений также хорошо описываются суперпозицией трех линий с теми же интервалами между ними, но смещенными по энергии на величину соответствующего молекулярного колебания. По поводу возможной интерпретации этих линий можно высказать следующие соображения. Первая линия с энергией 1.825 эВ является 0-0-переходом, а две другие линии, смещенные относительно первой соответственно на 10 и 25 мэВ, являются фоновными повторениями первой линии с участием кристаллических фононов. Однако эта интерпретация является маловероятной, так как энергии соответствующих кристаллических колебаний, измеренные по неупругому рассеянию нейтронов, оказываются существенно меньшими [18–20]. Другое возможное объяснение может быть связано с особенностью поведения плотности состояний в экситонной зоне молекулярных кристаллов [21, 22]. В этом случае структура полос с энергией 1.84 эВ может отражать структуру плотности состояний в экситонной зоне.

На рис. 1 видно, что кроме упомянутых трех полос  $FE$ -поглощения наблюдается еще одна серия из трех полос меньшей интенсивности: с энергиями 1.88, 1.97 и 2.05 эВ, сдвинутых относительно первой серии полос примерно на 40–45 мэВ. Интерпретация этой серии менее очевидна. Вообще говоря, среди богатого набора колебательных мод молекулы можно найти подходящие колебательные моды, которые могут объяснить наличие обсуждаемых линий поглощения. В частности, согласно работе [17], колебание  $h_u$  (430  $\text{см}^{-1}$ ) может давать электрон-вибронную полосу. Однако возможно и следующее альтернативное объяснение.

Экситонная зона кристалла сформирована из низших незаполненных (LUMO) орбиталей молекул  $C_{60}$ . Согласно теоретическим расчетам (например, [17, 19, 23–25]), в молекуле  $C_{60}$  имеются три LUMO-уровня синглетных электронных возбуждений молекулы, симметрия которых соответствует неприводимым представлениям  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  и  $G_g$  точечной группы симметрии  $I_h$ . Все они лежат примерно на 2 эВ выше основного (HOMO) состояния  $A_g$ . Расчетное энергетическое положение этих уровней очень близко, и они могут давать серии линий поглощения, сдвинутые друг относительно друга. Результаты вычислений по программе ARGUS (см. [24]) для уровней  $T_{1g}$  и  $T_{2g}$  соответствуют энергиям 1.86, 1.90 эВ, а по [25] соответствуют 2.10 и 2.17 эВ. Хотя точность вычислений не очень велика, порядок величины зазора между уровнями (40–70 мэВ) хорошо коррелирует с наблюдаемой разницей 48 мэВ между сериями линий поглощения. Считая, что первая группа линий отвечает переходам в  $T_{1g}$ , вторую серию линий можно, в принципе, приписать соответствующим переходам в  $T_{2g}$ .

Предположение о том, что резкий рост поглощения в областях с энергиями 2.2–2.3 эВ соответствует электронным переходам с переносом заряда (т.е. возбуждению электронов из валентной зоны в зону проводимости), подтверждается данными [13, 26] по измерению фотопроводимости при низкой ( $T < 100$  К) температуре и по измерению влияния электрического поля на эффективность возбуждения фотолюминесценции. Показано, что резкий рост фотопроводимости при низких температурах начинается с энергии 2.3 эВ, а именно начиная именно с этой энергии возбуждающего света электрическое поле приводит к

уменьшению интенсивности фотолюминесценции, что можно объяснить разделением фотовозбужденных электронов и дырок. Таким образом, дно зоны синглетных экситонов лежит примерно на 0.4 эВ ниже дна зоны проводимости.

Перейдем теперь к температурным особенностям спектров поглощения. Ниже мы будем обсуждать, в основном, поведение полосы поглощения с максимумом около энергии 1.84 эВ, связанного, как мы предполагаем, с чисто электронными переходами надно зоны синглетных экситонов. На рис. 2 показаны некоторые спектры поглощения одного из монокристаллов, измеренные при повышении температуры образца от 19 до 300. К.

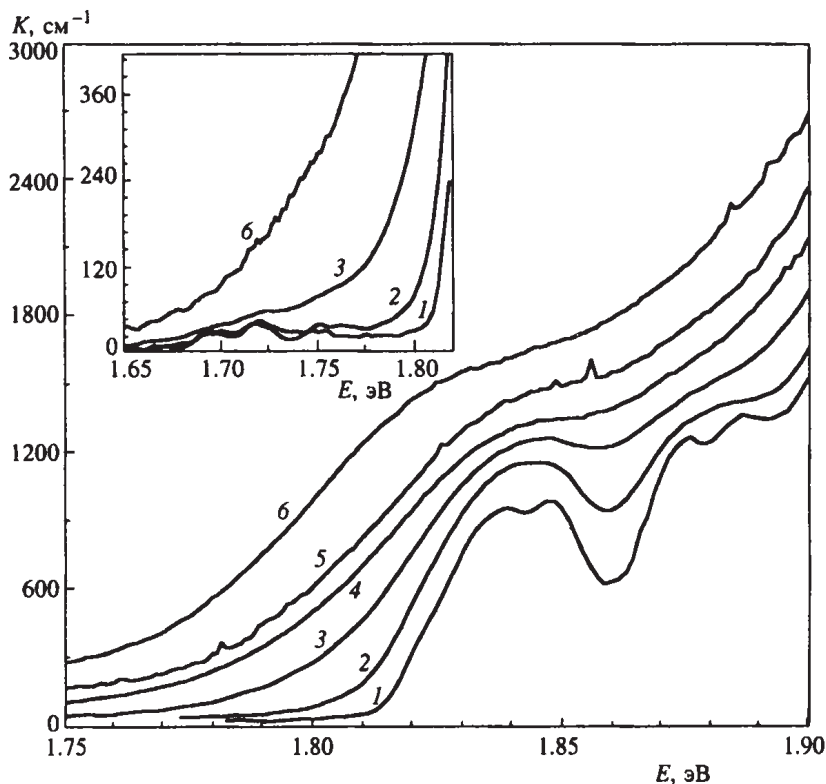


Рис. 2. Спектры поглощения монокристалла  $C_{60}$ , полученные при разных температурах: 1 – 19, 2 – 108, 3 – 192, 4 – 245, 5 – 256, 6 – 260 К. На вставке показана низкоэнергетическая часть спектров поглощения

Для того чтобы проанализировать полученную температурную зависимость более подробно, мы использовали компьютерное разложение показанных на рис. 2 спектров поглощения на три гауссовых линии (с энергиями порядка 1.84, 1.88 и 1.93 эВ). На самом деле, как обсуждалось выше, на кривой 1 видно, что каждая из этих линий имеет некоторую плохо разрешенную внутреннюю структуру, которая становится менее выраженной при повышении температуры. В интересующем нас интервале,  $T > 70$  К, эта структура размывается

настолько, что спектры хорошо описываются тремя гауссовыми линиями и их более детальный анализ некорректен.

Поведение полуширины и энергетические положения линии, соответствующей энергии 1.84 эВ, определяющей край экситонного поглощения, показано на рис. 3. Видно, что повышение температуры от 50 до 255 К приводит, в основном, к уширению линии поглощения без ее существенного сдвига, тогда как ориентационный фазовый переход приводит к заметному сдвигу линии. Природа повышенного разброса данных в области фазового перехода связана с пространственной неоднородностью образца, которая будет обсуждаться ниже.

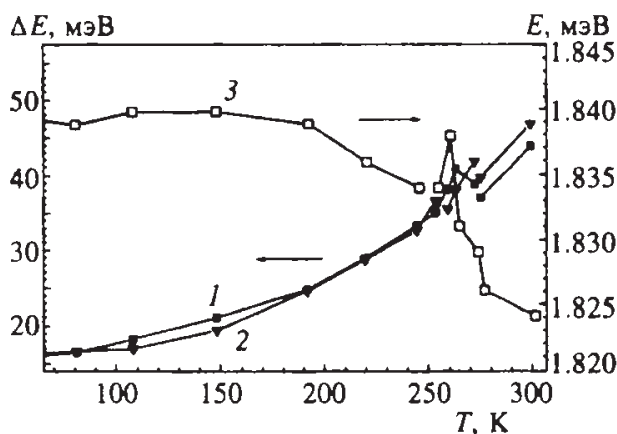


Рис. 3. Температурные зависимости полуширины (кривая 1) и положения (кривая 3) линии с энергией 1.84 эВ, определяющей край полосы поглощения. Кривая 2 – полуширина полосы, определяемой энергией 1.88 эВ

Для анализа ширины и температуры фазового перехода удобно измерять температурную зависимость поглощения образца при фиксированной длине волны. На рис. 4 показана зависимость поглощения света с энергией 1.81 эВ от температуры, полученная при повышении температуры образца. Приведенная кривая соответствует усредненному поглощению по площади образца порядка 1 мм<sup>2</sup>. Видно резкое увеличение поглощения в области 260 К при повышении температуры, что соответствует температуре, при которой по рентгеновским данным происходит ориентационный фазовый переход. Наблюдаемая ширина перехода порядка 2 К.

Ниже 260 К зависимость  $K(T)$  носит гладкий характер, однако на ней отчетливо видно изменение наклона при 95 К и перегиб в области температур 150–180 К. Первая особенность, по-видимому, связана с переходом к «ориентационному стеклу», вызванным «замораживанием» ориентационных перескоков молекул между *PF*- и *HF*-ориентациями. Природа особенности при 150–180 К пока неясна. Заметим, что рентгеновские данные [7] также указывают на наличие некоторых странных аномалий в этой области. В частности, интенсивность рефлекса (7 10 0), который должен появиться сразу после ориентационного фа-

зового перехода, при  $T > 180$  К почему-то аномально мала, и он появляется лишь при 180–170 К.

На вставке рис. 4 показана температурная зависимость поглощения света с энергией 1.71 эВ в локальной области образца размером  $0.15 \times 0.15$  мм<sup>2</sup>. Кривая 1 получена при понижении температуры, кривая 2 – при повышении. Видно, что, во-первых, имеется существенный гистерезис и, во-вторых, поглощение меняется немонотонно и имеется ряд особенностей. Наличие гистерезиса можно рассматривать как подтверждение того, что ориентационный переход является фазовым переходом первого рода. Немонотонность изменения поглощения при переходе связана с тем, что в момент перехода образец становится неоднородным.

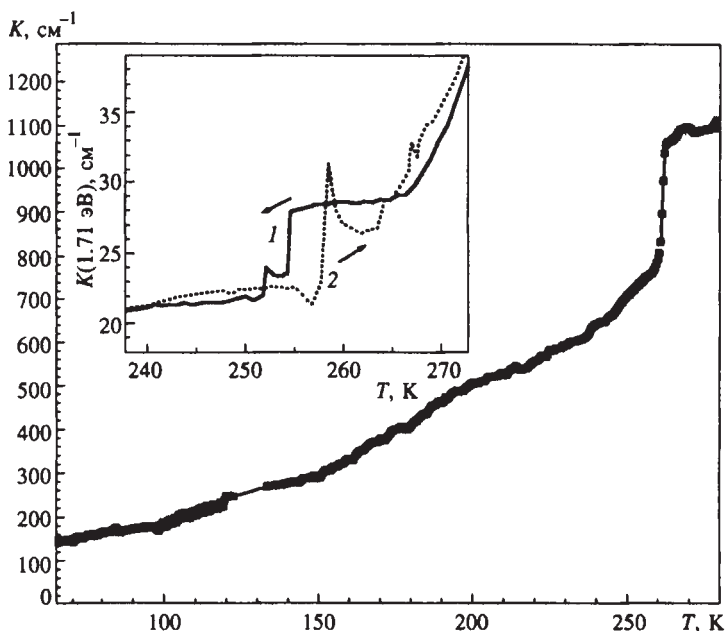


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента интегрального поглощения света с энергией 1.81 эВ в монокристалле  $C_{60}$ , полученная при повышении температуры образца. На вставке показана температурная зависимость поглощения света с энергией 1.71 эВ в локальной области образца размером  $0.15 \times 0.15$  мм<sup>2</sup>. Кривая 1 получена при понижении температуры, кривая 2 – при повышении

Эти неоднородности хорошо видны на рис. 5 и рис. 6, где приведены несколько фотографий монокристаллов  $C_{60}$ , полученных в монохроматическом проходящем свете с энергией  $1.71 \pm 0.01$  эВ при понижении температуры образца. Оба рисунка соответствуют первому циклу охлаждения образца после его выращивания. Исследование образцов в поляризованном свете при скрещенных поляризаторах показало, что в исходных образцах отсутствуют упругие напряжения и они не могут быть причиной наблюдаемой неоднородности фазового перехода. Возникновение неоднородностей при фазовом переходе

мы связываем с тем, что рост новой ориентационно-упорядоченной фазы, по-видимому, происходит от зародышей, которых мало в исходном достаточно совершенном кристалле.

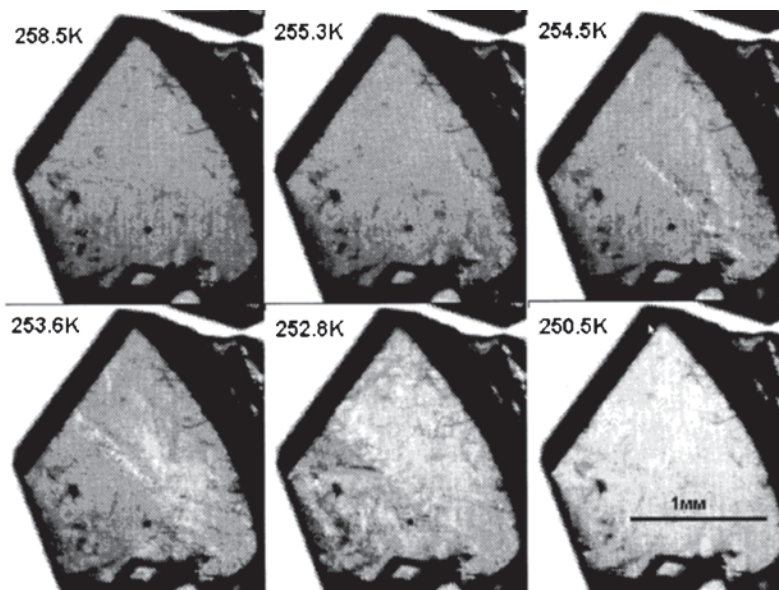


Рис. 5. Фотографии свежевывращенного монокристалла  $C_{60}$  в проходящем свете с энергией 1.71 эВ, полученные при понижении температуры со скоростью 0.02 K/c. Толщина образца примерно 0.2 мм. Приведено 6 кадров, снятых при различных температурах

Наблюдения в поляризованном свете показали, что при фазовом переходе в образце возникают упругие напряжения, которые затем остаются и после его отогрева до комнатной температуры. Это, однако, не приводит к увеличению неоднородности фазового перехода. Наоборот, фазовый переход при повторном охлаждении образца происходит более однородно. Уже после 2–3 циклов охлаждение-нагрев (290–156–290 K) пространственный размер неоднородностей при фазовом переходе становится меньше толщины кристалла, и при дальнейших проходах через температуру ориентационного перехода наблюдается практически однородное изменение оптического поглощения. Отжиг одного из таких термоциклированных образцов в вакууме при 200 °C в течение 2 ч сильно уменьшил упругие напряжения, однако изменение оптического поглощения при фазовом переходе стало еще более однородным.

Эти результаты могут быть объяснены тем, что упругие напряжения, возникающие при неоднородном фазовом переходе, приводят к пластической деформации образца и возникновению дислокаций. С одной стороны, это приводит к возникновению в образце упругих напряжений, сохраняющихся при его отогреве до комнатной температуры. С другой стороны, дислокации, по-видимому, облегчают образование зародышей при фазовом переходе. Как показано на рис. 6, при достаточно большой скорости охлаждения возникающие



при фазовом переходе упругие напряжения вероятно не успевают релаксировать путем пластической деформации, и в образце возникают микротрещины.

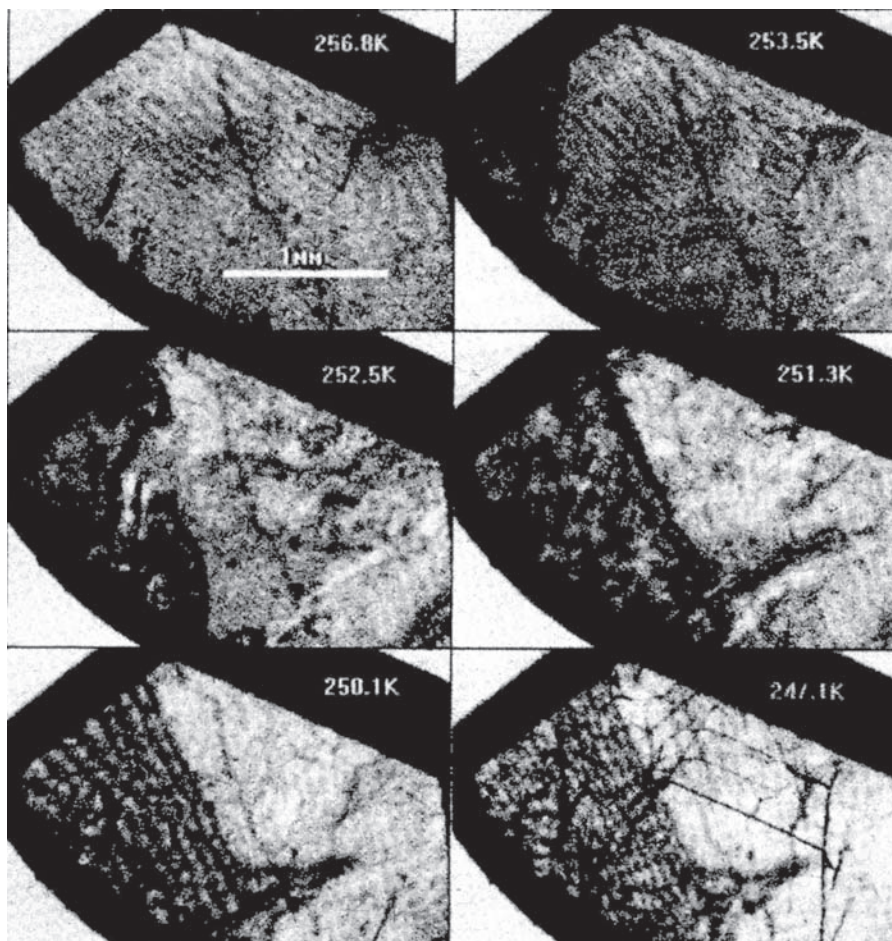


Рис. 6. Фотографии другого свежевывращенного монокристалла  $C_{60}$  в проходящем свете с энергией 1.71 эВ, полученные при понижении температуры со скоростью 0.035 K/с. Толщина образца порядка 0.3 мм. Приведено 6 кадров, снятых при различных температурах

В заключение следует отметить, что полученная нами величина коэффициента поглощения в области энергий 1.9–2 эВ отличается от приведенной в литературе [1]. Отчасти это различие связано с тем, что литературные данные относятся, как правило, к комнатной температуре, поглощение при которой в несколько раз больше поглощения при низких температурах за счет влияния хвостов поглощения от разрешенных переходов (см., например, рис. 2). Однако это явление не покрывает указанного различия. По нашему мнению, основное отличие наших данных от литературных связано с тем, что



наши измерения проведены на весьма совершенных монокристаллах, тогда как большие коэффициенты поглощения получены при измерениях на тонких пленках, имеющих большую плотность межзеренных границ. Локальные возмущения в области границ могут приводить к частичному снятию запрета на диполь-дипольные переходы НОМО-LUMO за счет искажения симметрии. Действительно, величина коэффициента поглощения  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  [27] в области энергий 1.9 эВ, скорее, может соответствовать разрешенным переходам, а не запрещенным. Таким образом, мы полагаем, что полученные нами значения соответствуют поглощению в совершенном кристалле  $C_{60}$ .

#### 4. Заключение и выводы

В настоящей работе исследовано поведение края полосы поглощения в области возбуждения синглетных экситонов в чистых совершенных монокристаллах  $C_{60}$ . Обнаружена тонкая структура поглощения, связанная с рождением как свободных экситонов Френкеля, так и экситонов, локализованных на дефектах структуры. Показано, что ориентационный фазовый переход в кристаллах  $C_{60}$  сопровождается сдвигом края экситонного поглощения, соответствующим изменению положения дна экситонной зоны примерно на 15 мэВ. Это, по всей вероятности, связано с изменением перекрытия электронных волновых функций соседних молекул при фазовом переходе, что приводит к перестройке зонной структуры кристалла.

Показано, что в достаточно совершенных монокристаллах  $C_{60}$  ориентационный фазовый переход является сильно неоднородным и наблюдается в виде «прорастания» новой фазы от небольшого числа зародышей. При этом в образце возникают внутренние напряжения, приводящие к возникновению дефектов в кристалле (вероятнее всего, дислокаций). При увеличении степени дефектности кристалла, фазовый переход в нем является квазиоднородным, что, вероятно, связано с образованием зародышей на дефектах.

При температуре 85–95 К наблюдается резкое изменение наклона температурной зависимости коэффициента оптического поглощения в области экситонного края поглощения кристалла. Эта особенность, очевидно, соответствует переходу образца в состояние «ориентационного стекла». Обнаружено, что на температурной зависимости коэффициента поглощения имеется также особенность в области температур 150–180 К, связанная, вероятно, с изменением взаимной ориентации молекул, природа которого пока неясна.

Из полученных результатов следует, что даже если образец является высокосовершенным монокристаллом в смысле положения центров молекул при  $T > T_c$  он может стать поликристаллическим в смысле ориентационного порядка при температуре ниже ориентационного перехода. К этому добавляется известный факт наличия ориентационного беспорядка из-за термодинамически неравновесной концентрации *NF*-ориентаций ниже 80–90 К. Все это сильно влияет на электронные свойства исследуемых кристаллов, и это необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред» (направление «Фуллерены и атомные кластеры») (проекты 98067, 98072).

## 5. Литература

1. J. D. Axe, S. C. Moss, and D. A. Nweman, in *Solid State Physics*, Vol. 48, ed. by H. Ehrenreich and F. Spaeren, Academic, New York (1994) p. 150
2. C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9 (1991)
3. P. A. Heiney, *Phys. Chem. Solids* **53**, 1333 (1992)
4. Min Gu, Tong B Tang, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 7475 (1995)
5. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, I. Ikemoto, and Y. Achiba, *Physica C* **185-189**, 427 (1991)
6. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr. A. B. Smith III, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991)
7. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992)
8. R. Moret, P. Launois, and S. Ravy, *Fullerene Sci. & Technology* **4**(6), 1287 (1996)
9. W. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. London A* **442**, 129 (1993)
10. С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменский, Н. А. Аксенова, *ФНТ* **23**(3), 338 (1997)
11. N. Minami, S. Kazaoui, and R. Ross, *Synthetic Metals* **70**, 1397 (1995)
12. B. M. Vaughan, Y. Chabre, and D. Dubois, *Europhysics Lett.* **31**(9), 525 (1995)
13. S. Matsuura, T. Ishiguro, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **51**, 10217 (1995)
14. B. Pevzner, A. F. Hebard, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **55**(24), 16439 (1997)
15. В. В. Кведер, В. Д. Негри, Э. А. Штейнман, А. Н. Изотов, Ю. А. Осипьян, Р. К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998)
16. D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 284 (1995)
17. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **97**, 6496 (1992)
18. B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelman, A. Heimig, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober, and H. Rietschel, *Z. Phys. B* **90**, 325 (1993)
19. L. Pintschovus, B. Ibenker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2662 (1992)
20. L. Pintschovus and S. L. Chaplot, *Z. Phys. B* **98**, 527 (1995)
21. M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **54**, 111 (1971)
22. M. R. Philpott, in: *Advances in Chemical Physics*, Vol. **23**, ed. by I. Prigogine, S. A. Rice, Chichester, Wiley (1973), p. 227
23. K. Yabana and G. F. Bertsch, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 32 (1992)
24. M. Diehl, J. Degen, and H.-H. Schmidtke, *J. Phys. Chem.* **99**, 10092 (1995)
25. R. D. Bendale, J. F. Stanton, and M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 467 (1992)
26. S. Kazaoui, R. Ross, and N. Minami, *Phys. Rev. B* **52**(16), R11665
27. M. Patrini, F. Marabelli, G. Guizzetti, M. Manfredini, C. Castoldi, and P. Milani, *Proc. ECS*, Vol. 94-24, ed. by K. M. Kadish and R. S. Ruoff p. 632.

А.В. Баженов, В.В. Кведер, А.А. Максимов, И.И. Тартаковский,  
Р.А. Оганян, Ю.А. Осипьян, А.И. Шалынин

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ\*

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КР) и ИК-поглощения в образцах многослойных углеродных нанотрубок на разных стадиях их очистки методом селективного окисления. Показано, что к характерным чертам спектров КР углеродных нанотрубок можно отнести смягчение моды с энергией  $1582\text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $E_{2g}$ -колебаниям графитовых гексагонов, и появление линии с энергией  $120\text{ см}^{-1}$ , обусловленной радиальной колебательной модой стенок нанотрубок. В спектрах ИК-поглощения в диапазоне  $0.07\text{--}0.3\text{ эВ}$  обнаружено несколько групп линий с периодом  $15\text{ мэВ}$  ( $120\text{ см}^{-1}$ ) в каждой группе. Предполагается, что каждая группа соответствует электронным переходам с возбуждением электрон-дырочных пар в полупроводниковых нанотрубках и состоит из бесфононной 00-линии и следующих за ней ее фононных повторений, соответствующих «дышащим» модам с энергией  $120\text{ см}^{-1}$ . Измерения электропроводности на частоте  $9300\text{ МГц}$  показывают, что кроме полупроводниковых нанотрубок в образцах имеются нанотрубки, ведущие себя как сильно разупорядоченный полуметалл.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что стандартная электродуговая технология, применяющаяся для синтеза фуллеренов из графита, позволяет также получать в макроскопических количествах многослойные углеродные нанотрубки (см. [1–3]) с внешним диаметром порядка  $10\text{ нм}$  и длиной несколько микрон или десятков микрон. Согласно рентгеновским и электронно-микроскопическим исследованиям (см. [4, 5]), эти нанотрубки состоят из цилиндрических графитовых слоев концентрически вложенных друг в друга (за этим типом структуры закрепился термин «русская матрешка» — «Russian doll» model). В зависимости от режима синтеза нанотрубки могут иметь различное число слоев, различный хиральный угол и различный диаметр.

\* ЖЭТФ. – 1998. – Т. 113, вып. 5. – С. 1883–1891.

Очевидно, что углеродные нанотрубки могут иметь интересные электронные свойства, являясь новым классом квазиодномерных систем. В силу их очень малого радиуса можно ожидать проявление в их свойствах размерного квантования электронных волновых функций в направлении перпендикулярном оси трубки, что должно приводить к появлению одномерных энергетических зон. Согласно теоретическим расчетам электронный спектр углеродной нанотрубки должен сильно зависеть от ее геометрической конструкции и может быть как металлическим, так и полупроводниковым [6-12]. К сожалению, экспериментально электронные свойства этих новых объектов изучены пока довольно слабо. Это связано с серьезными экспериментальными трудностями. Измерения электропроводности макроскопических образцов, содержащих большой процент нанотрубок, показывают, что их проводимость не является металлической и уменьшается с понижением температуры (см., например, [13,14]). При этом температурная зависимость электропроводности может быть описана в терминах некогерентного термически-активированного туннелирования. Однако в этих экспериментах сопротивление образца определяется не только сопротивлением нанотрубок, но также и контактами между ними. Используя современные методы субмикронной литографии, была измерена DC-электропроводность нескольких одиночных нанотрубок [15,16]. При этом использовались металлические контакты, напыленные поперек нанотрубки, лежащей на диэлектрической подложке. Эти измерения показали, что нанотрубки сильно отличаются друг от друга по характеру температурной зависимости электропроводности: несколько нанотрубок продемонстрировали термоактивируемую (полупроводниковую) проводимость с энергиями активации порядка 0.1 и 0.3 эВ, а несколько нанотрубок имели электропроводность, характерную для полуметалла или полупроводника с очень малой щелью.

Очевидно, что для понимания электронных свойств нанотрубок требуются дополнительные исследования с применением самых различных экспериментальных методов. В настоящей работе мы сообщаем о результатах измерений ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света (КР), выполненных как на отдельных жгутах из углеродных нанотрубок, так и на образцах, состоящих из отделенных друг от друга нанотрубок, очищенных методом селективного окисления от включений микрочастиц графита и аморфного углерода.

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Углеродные нанотрубки были синтезированы стандартным методом в электрической дуге постоянного тока между двумя электродами из чистого графита в атмосфере гелия. Давление гелия составляло 600 мбар, длина дуги порядка 2 мм при постоянном токе дуги 80 А. Центральная мягкая часть углеродного депозита, растущего при дуговом разряде на катоде и содержащая большой процент нанотрубок, извлекалась из депозита высверливанием. Полученный материал состоял из игловидных образований (см. рис. 1а), состоящих из спекшихся друг с другом «жгутов» углеродных нанотрубок. Для уменьшения содержания мелких частиц графита и сажи образцы отжигались в течение 30 мин

на воздухе при температуре 650°C. При этом потеря веса составляла порядка 10%. Приготовленные таким образом образцы мы будем называть ниже тип 1. Они содержат, в основном, жгуты нанотрубок и мелкие углеродные частицы, спеченные в игловидные образования.

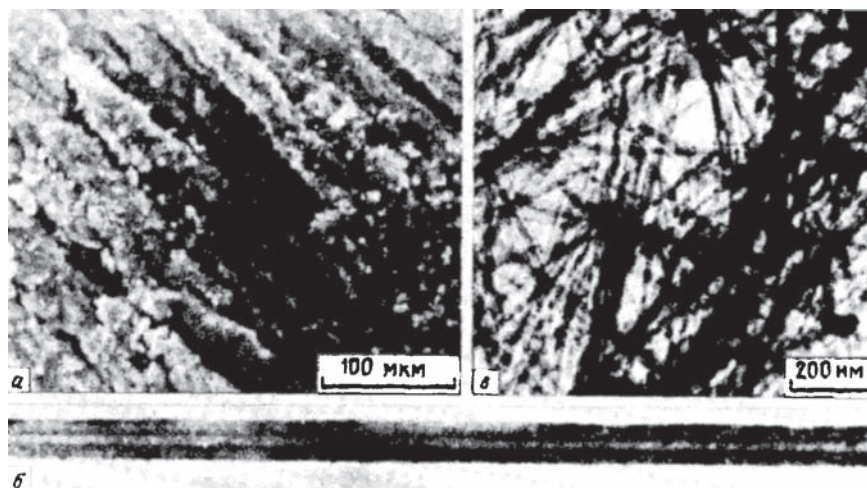


Рис. 1. (а) — Изображение иглочатых конгломератов углеродных нанотрубок в образце типа 1 в сканирующем электронном микроскопе; (б, в) — типичный вид образца 3 в просвечивающем электронном микроскопе. Образец представляет собой «вату» из отдельных многослойных нанотрубок (см. рис. в), увеличенное изображение одной из которых показано на рис. б

Следующий этап очистки нанотрубок состоял в частичном разрушении этих образований путем ультразвуковой обработки в этаноле и втором отжиге полученного порошка на воздухе при температуре 670–700° С вплоть до выгорания 80% веса образца (образцы типа 2) или до выгорания 97–99% веса образца (образцы типа 3). На рис. 1в показан типичный вид образца типа 3 в электронном микроскопе. Образцы типа 3 представляют собой «вату», состоящую из отдельных чистых углеродных нанотрубок. На рис. 1б показана для примера одна из нанотрубок при большем увеличении. Характерные внешние диаметры нанотрубок в наших образцах порядка 10-15 нм. Образцы типа 2 согласно электронно-микроскопическим данным были похожи на образцы типа 3, но содержали больший процент частиц сажи и других посторонних углеродных включений.

Спектры КР измерялись при помощи спектрометра Dilor XY-500, снабженного многоканальным оптическим детектором и оптическим микроскопом Olympus ВН-2, позволяющим измерять спектры КР с пространственным разрешением меньше 1 мкм. Возбуждение КР осуществлялось при помощи Ag<sup>+</sup>-лазера с длиной волны  $\lambda = 488$  нм. Измерения были выполнены при комнатной температуре.

Спектры ИК-поглощения измерялись в диапазоне 0.05–0.6 эВ при помощи фурье-спектрометра Bruker IFS-113v при комнатной температуре.

Кроме оптических измерений мы также измеряли СВЧ-поглощение образцов на частоте 9300 МГц в температурном интервале 1.5–300 К. Для подавления скин-эффекта образцы для СВЧ-измерений приготавливались путем ультразвукового перемешивания порошка из нанотрубок с расплавленным парафином. После застывания парафина из него вырезался шарик объемом около 5 мм<sup>3</sup>, содержащий 0.5 мг нанотрубок, который помещался в прямоугольный СВЧ-резонатор. Мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости образца,  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ , вычислялись из результатов измерения резонансной частоты резонатора  $F_r$  и полуширины  $\Delta F$  его резонансной кривой.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены спектры КР для образцов углеродных нанотрубок типа 1, 2 и 3, измеренные в области высокочастотных колебаний. Для сравнения приведен также спектр КР пиролитического графита, измеренный в тех же условиях, что и образцы нанотрубок. Спектр кристаллического графита содержит одиночную высокочастотную линию, которая, как хорошо известно, соответствует КР-активной  $E_{2g}$ -моды колебаний углеродных гексагонов с энергией 1582 см<sup>-1</sup>. Известно также, что при сильном нарушении трансляционной симметрии, например, если размер частиц графита меньше 100 нм, в спектрах КР появляется еще одна линия с энергией 1360 см<sup>-1</sup>. Эта линия соответствует колебательной моде, на которой комбинационное рассеяние обычно запрещено. Поэтому отношение интенсивности этой запрещенной линии с энергией 1360 см<sup>-1</sup> к интенсивности разрешенной линии с энергией 1582 см<sup>-1</sup>,  $R$ , часто используется как критерий наличия очень малых частиц графита в образце и оценки их размера [17]. При размере частиц  $L$  более 100 нм величина  $R$  не превышает 0.03, а при размере  $L = 10$  нм  $R$  становится порядка 0.4 (см. [17]).

Как видно на рис. 2, в образцах типа 1 и 2 действительно наблюдается довольно интенсивная линия в области энергии 1360 см<sup>-1</sup>, что означает наличие фрагментов графитовых слоев достаточно малого размера. На первый взгляд можно было бы приписать эту линию нанотрубкам. Действительно, согласно [17] при размере графитовых слоев порядка диаметра нанотрубок (т.е. 10–15 нм) можно ожидать величину  $R = I_{1360}/I_{1582}$  порядка 0.2–0.4 в хорошем соответствии с тем, что наблюдается на образце типа 1 (см. спектр 1 на рис. 2). Однако по мере очистки образцов путем селективного окисления интенсивность линии с энергией 1360 см<sup>-1</sup> убывает и в образце типа 3, который по данным электронной микроскопии содержит практически одни многослойные нанотрубки, величина  $R$  гораздо меньше, чем в исходном неочищенном образце типа 1. Таким образом, из полученных данных следует, что величина  $R$  для многослойных нанотрубок довольно мала, и запрещенная линия с энергией 1360 см<sup>-1</sup> не может быть использована в качестве критерия наличия нанотрубок. В образцах 1 и 2 эта линия обусловлена, по-видимому, присутствием в них большого количества очень мелких наночастиц графита и аморфного углерода.

Как видно на рис. 2, основная разница между спектром чистых нанотрубок (кривая 3) и спектром графита в этой области энергий заключается в сдвиге энергии моды  $E_{2g}$  от величины 1582 см<sup>-1</sup>, наблюдаемой для обычных плоских



графитовых слоев, к величине  $1575 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый сдвиг хорошо согласуется с теоретическими расчетами [18], которые показали, что сворачивание плоского графитового слоя в цилиндр с радиусом кривизны порядка радиуса нанотрубок действительно должно приводить к смягчению этой колебательной моды на величину порядка  $8\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, сдвиг этой линии КР в область низких частот, наблюдаемый в образце типа 3, означает, что основной вклад в спектры КР этих образцов действительно дают нанотрубки.

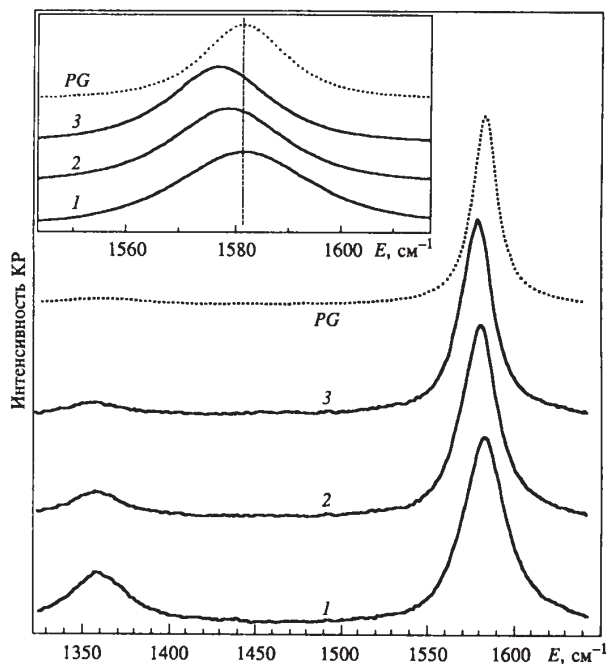


Рис. 2. Спектры КР образцов типа 1, 2 и 3 в области высокочастотных колебаний. Для сравнения приведен также спектр пиролитического графита (пунктирная кривая). На вставке крупно показаны линии, соответствующие  $E_{2g}$ -моду в образцах 2 и 3 по сравнению с графитом

На рис. 3 представлены спектры КР образцов 1, 2 и 3 в области малого изменения энергии рассеянного света. Как видно на рис. 3, в образцах, содержащих нанотрубки, наблюдается линия КР, соответствующая энергии колебаний порядка  $120 \text{ см}^{-1}$ . Эта линия отсутствует в образцах пиролитического графита, и ее интенсивность возрастает с ростом степени очистки образца от посторонних частиц. Таким образом, наблюдаемая низкочастотная колебательная мода в области энергий порядка  $120 \text{ см}^{-1}$  является специфической особенностью нанотрубок. Она, по-видимому, соответствует радиальной «дышащей» моде колебаний цилиндрических стенок нанотрубок [19, 20].

На рис. 4 приведены спектры оптического поглощения  $K(E) = -\lg(T(E))$ , где  $T(E)$  – спектр оптического пропускания образца. Кривая 1 для образца типа 1 была измерена на отдельном игловидном кластере (см. рис. 1а) размером



порядка  $0.04 \times 0.04 \times 0.12$  мм<sup>3</sup> при помощи ИК-микроскопа. Размер пятна света, падающего на образец, был меньше размера образца, что позволяло измерять спектр пропускания стандартным образом. Видно сильное уменьшение поглощения в области энергий ниже 0.15 эВ, что означает снижение комбинированной плотности электронных состояний при малых энергиях.

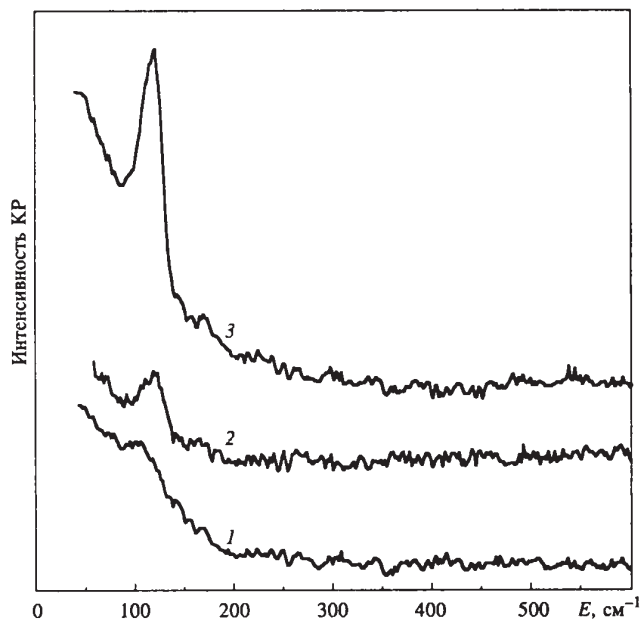


Рис. 3. Низкоэнергетическая часть спектров КР образцов типа 1, 2 и 3

Кривая 3 получена на образце типа 3, представляющем собой «вату» из очищенных нанотрубок. В этом случае измерения были выполнены на тонком слое нанотрубок, механически нанесенных на прозрачную подложку. Спектр поглощения такого образца, измеренный по прохождению через него параллельного пучка света, перпендикулярного подложке, качественно похож на спектр поглощения образца 1, но имеет некоторую дополнительную структуру типа «осцилляции» поглощения. Поскольку образец в этом случае неоднороден, он сильно рассеивает свет диффузным образом. Поэтому возникает опасение, что наблюдаемые на спектре пропускания «осцилляции» могут быть артефактом, который может появиться как результат интерференции света. Чтобы проверить, не являются ли наблюдаемые «осцилляции» результатом интерференции, мы вычислили спектры поглощения образца, используя измерения интенсивности как проходящего, так и диффузно рассеянного света, собирая при этом свет в большом телесном угле. В этом случае возможные эффекты интерференции должны быть сильно подавлены. Именно этот спектр и приведен в виде кривой 3 на рис. 4. Оказалось, что особенности типа «осцилляции» в области 0.1–0.3 эВ не только не исчезли при таком методе измерений, но даже стали более отчетливыми.

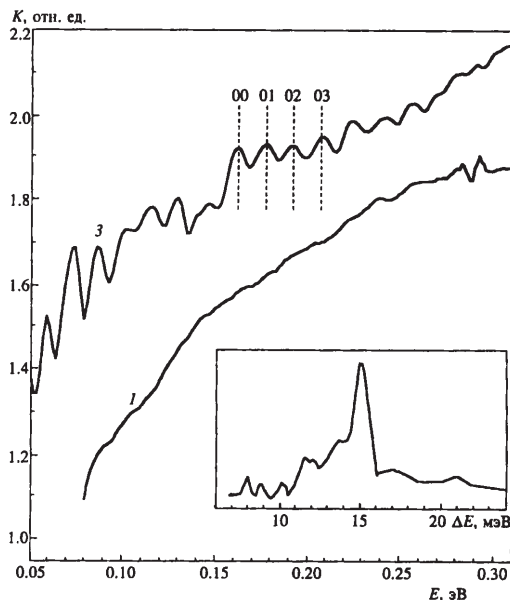


Рис. 4. Спектры ИК-поглощения при  $T = 300$  К образцов типа 1 (игольчатые кластеры нанотрубок) и 3 (нанотрубки, очищенные селективным окислением). На вставке показан результат фурье-преобразования кривой 3

Наблюдаемые в области 0.1–0.3 эВ узкие линии могут быть разделены на несколько групп, каждая из которых состоит из трех-четырех эквидистантных линий с расстоянием около 15 мэВ между линиями. Для иллюстрации на вставке к рис. 4 приведен результат фурье-анализа спектра 3. Хорошо видно наличие ярко выраженного пика, соответствующего периоду 15 мэВ. Эта энергия с хорошей точностью совпадает с энергией пика КР (равной  $120 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующего радиальным колебаниям стенок нанотрубок.

Мы полагаем, что наблюдаемые узкие линии в спектре поглощения можно объяснить следующим образом: предположим, что наши образцы содержат некоторый процент полупроводниковых нанотрубок с полностью заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости (разумеется, при  $T = 0$ ), разделенных энергетической щелью  $E_g$ . Величина  $E_g$  должна, естественно, зависеть от конструкции нанотрубки – диаметра, числа слоев и хирального угла. Однако, поскольку эти параметры характеризуются неккими целыми числами, возможный набор величин  $E_g$  в образце сильно ограничен. Поскольку в одномерной зоне плотность состояний пропорциональна  $E^{-1/2}$ , где энергия  $E$  отсчитывается от дна зоны, при  $E = E_g$  имеется сингулярность в плотности состояний. Поэтому спектр оптического поглощения полупроводниковой нанотрубки должен иметь довольно узкий пик, соответствующий энергии  $E_g$  и электронным 00-переходам без участия фононов. За счет электрон-фононного взаимодействия возможно также наблюдение дополнительных пиков, соответствующих фононным повторениям 00-перехода с участием одного (01) или нескольких фононов (02, 03 и т.д.). В рамках этой модели мы можем объяснить вид спектра 3

наличием полупроводниковых нанотрубок с разными величинами щелей, каждой из которых соответствует бесфононный пик и несколько его повторений за счет сильного взаимодействия с колебательной модой частотой  $120 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемой в спектрах КР. Поскольку в спектрах отчетливо видно 2–3 фононных повторения 00-перехода, следует предположить, что электрон-фононное взаимодействие с радиальной колебательной модой частотой  $120 \text{ см}^{-1}$  очень велико.

Основываясь на этой модели, можно утверждать, что в наших образцах присутствует значительный процент полупроводниковых нанотрубок с  $E_g = 0.07, 0.11, 0.16$  и  $0.22$  эВ. Эти данные коррелируют с результатами измерений энергии активации проводимости полупроводниковых нанотрубок, полученными в [16, 21]. Действительно, в [16] для двух различных нанотрубок наблюдались энергии активации 0.1 и 0.3 эВ, тогда как в [21] набор энергий активации 0.04, 0.11 и 0.23 эВ наблюдался в температурной зависимости электропроводности тонких пленок нанотрубок, выращенных на изолирующей подложке. Если предположить, что уровень Ферми полупроводниковой нанотрубки при низкой температуре лежит примерно в середине энергетической щели, то указанный набор энергий активации соответствует величинам щелей порядка  $E_g = 0.08, 0.22, 0.46$  и  $0.6$  эВ.

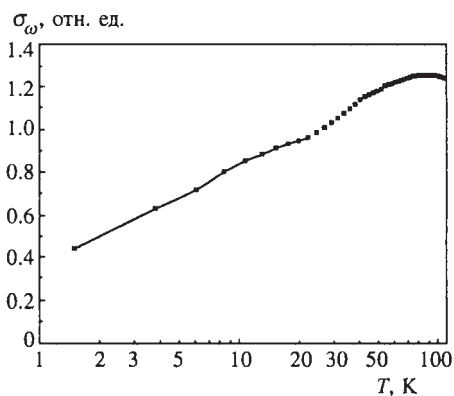


Рис. 5. Зависимость СВЧ электропроводности образца 3 от логарифма температуры

Если большинство присутствующих в наших образцах нанотрубок являются полупроводниковыми, то довольно трудно объяснить наличие широкого бесструктурного «фона» в спектрах ИК-поглощения. Наличие этой части поглощения следует связывать с присутствием в образце кроме полупроводниковых еще и хорошо проводящих металлических или полуметаллических нанотрубок. Для проверки этого обстоятельства мы провели бесконтактные измерения температурной зависимости электропроводности наших образцов путем измерения СВЧ-поглощения. Результат измерений на образце типа 3 показан на рис. 5. Оказалось, что даже при  $T = 1.5 \text{ К}$  средняя проводимость нанотрубок  $\sigma_\omega$ , пересчитанная из измеряемой величины  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  [22, 23] и известного содержания нанотрубок в образце, составляла порядка  $100\text{--}300 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , что означает наличие в образце значительной концентрации металлических или полуметалличе-

ских нанотрубок. Как видно на рис. 5, проводимость этих хорошо проводящих нанотрубок в интервале температур 1.5–50 К пропорциональна примерно  $\lg T$ . Этот результат хорошо согласуется с [15], где аналогичная логарифмическая зависимость проводимости от температуры была получена путем прямых измерений на одной нанотрубке, на которую методами микролитографии были нанесены четыре металлических контакта. В [15] такая логарифмическая зависимость была объяснена в терминах слабой локализации большим вкладом интерференционных квантовых поправок в сопротивление образца, который убывает с ростом температуры за счет уменьшения длины когерентности. Таким образом, исследованные нами образцы кроме полупроводниковых нанотрубок содержат большую долю нанотрубок, ведущих себя как сильно дефектный полуметалл (или полупроводник с практически нулевой щелью).

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант 94-0157).

### Литература

1. S. Ijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
3. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, and K. Tanigaki, *Nature* **367**, 519 (1994).
4. X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, and J. Van Landuyt, *J. Cryst. Growth* **130**, 368 (1993).
5. D. Reznik, C. H. Oik, D. A. Neumann, and J. R. D. Copley, *Phys. Rev. B* **52**, 116 (1995).
6. M. S. Dresselhaus, *Nature* **358**, 195 (1992).
7. J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
8. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
9. X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
10. H. Yorikawa and S. Muramatsu, *Phys. Rev. B* **50**, 12203 (1994).
11. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **50**, 14698 (1994).
12. H. Yorikawa and S. Muramatsu, *Phys. Rev. B* **52**, 2723 (1995).
13. M. Terrones, J. P. Hare, K. Hsu, H. W. Kroto, A. Lappas, W. K. Maser, A. J. Pierik, K. Prassides, R. Taylor, and D. R. M. Walton, *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. **95-10**, 599 (1995).
14. Walt A. de Heer, W. S. Bacsa, A. Chatelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, and D. Ugarte, *Science* **268**, 845 (1995).
15. L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Oik, L. Stockman, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 479 (1996).
16. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Chaemi, and T. Thio, *Nature* **382**, 54 (1996).
17. T. C. Chieu, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *Phys. Rev. B* **26**, 10530 (1982).
18. W. S. Bacsa, D. Ugarte, A. Chatelain, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. B* **50**, 15473 (1994).
19. P. V. Huong, R. Cavagnat, P. M. Ajayan, and O. Stephan, *Phys. Rev. B* **51**, 10048 (1995).
20. H. Jantoljak, U. Kuhlmann, C. Thomsen, S. Curran, and S. Roth, in *Proceedings of the 3rd Internat. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC'97)», St. Petersburg, July (1997)*.
21. A. P. Korovin, T. G. Kolesnikova, T. C. Kitichenco, V. A. Vdovenkov, Z. Ya. Kosakovskaya, and V. G. Mokerov, in *Proceedings of the 3rd Internat. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC'97)», St. Petersburg, July (1997)*.
22. L. K. H. Van Beek, *Progress in dielectrics* **7**, 69 (1967).
23. V. V. Kveder, R. Labusch, and Yu. A. Ossipyan, *Phys. Stat. Sol. (a)* **92**, 293 (1985).

Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев,  
И.А. Пушнин, С.З. Шмурак

## ИНВЕРСИЯ ЗНАКА МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $C_{60}$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ $sc-fcc^*$

Обнаружено, что магнитопластический эффект в монокристаллах  $C_{60}$  в импульсном магнитном поле с индукцией больше 10 Т меняет знак в окрестности фазового перехода при  $T_c = 250-260$  К: при  $T < T_c$  наблюдается упрочнение, а при  $T > T_c$  – разупрочнение кристаллов. Это свидетельствует об изменении структуры кристаллической решетки в магнитном поле.

В [1] сообщалось об обнаружении магнитопластического эффекта в монокристаллах  $C_{60}$  при комнатной температуре. Эффект заключается в том, что после экспозиции кристаллов в импульсном магнитном поле (МП) наблюдается долговременное изменение микротвердости  $H$  кристаллов. Остаточные изменения  $H$  достигают 10% в МП с амплитудой  $B = 25$  Т и длительностью  $\sim 100$   $\mu$ s и могут быть обнаружены как сразу после экспозиции кристалла в МП, так и в течение суток после нее. Причины разупрочнения кристаллов в МП в настоящее время не установлены. В то же время понимание взаимосвязи магнитных и пластических свойств  $C_{60}$  могло бы стимулировать развитие представлений о микромеханизмах пластической деформации фуллеритов.

Известно, что многие физические характеристики кристаллов  $C_{60}$  (теплоемкость, объем и спектры рентгеновской дифракции [2], скорость звука [3], рамановские спектры [4]) испытывают скачкообразное изменение в области фазового перехода при  $T_c = 252$  К. Механические свойства (внутреннее трение [5], модуль Юнга [6], температурные спектры скоростей деформации [7, 8], микротвердость [9]) также резко изменяются в окрестности  $T_c$ . Очевидно, для установления причин влияния МП на пластичность фуллеритов необходимо выяснить, каким образом упомянутый фазовый переход, при котором простая кубическая решетка ( $sc$ ) переходит в гранецентрированную ( $fcc$ ) при  $T > T_c$ , влияет на магнитопластический эффект. Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании магнитопластического эффекта в фуллерите в условиях,

---

\* ФТТ. – 2001. – Т. 43, вып. 7. – С. 1333–1335.

когда МП действует в диапазоне температур, включающем интервал фазового перехода  $sc-fcc$ .

### 1. Экспериментальная методика

Для исследования чувствительности микротвердости к МП использовались монокристаллические образцы  $C_{60}$  высокой чистоты (99.95%), выращенные из паровой фазы и имеющие естественную для кубических гранцентрированных кристаллов огранку и средний линейный размер  $\sim 2-3$  мм. Кристаллы закреплялись на стекле с помощью пищеина так, чтобы исследуемая грань была доступна для индентирования и параллельна столику микротвердомера ПМТ-3. Индентирование производилось в течение 5 с всегда при одной и той же температуре  $T = 298$  К и нагрузке на индентор 20 г. Все вариации температуры, необходимые для исследования температурной зависимости кинетики релаксации кристаллов после их экспозиции в МП, имели место в паузах между индентированием.

Известно, что микротвердость  $C_{60}$  изменяется по мере старения образцов на воздухе в результате фотостимулированного окисления и полимеризации поверхности [10], поэтому, чтобы замедлить окисление, все экспериментальные процедуры осуществлялись в темноте, кроме измерений размеров отпечатков, которые выполнялись при слабом красном свете. Это позволяло в отсутствие МП в течение  $\sim 10$  суток сохранять значение микротвердости кристаллов таким же, как сразу после их извлечения из вакуумированной капсулы. Каждая точка на графиках (рис. 1 и 2) получена усреднением размеров 15–20 отпечатков, созданных при одних и тех же условиях. Импульсы МП имели форму, близкую к форме одного полупериода синусоиды амплитудой  $B = 24$  Т и длительностью 140  $\mu s$ , и генерировались в маловитковом соленоиде при разряде батареи конденсаторов. Подчеркнем еще раз, что в настоящей работе исследовалась возможность проявления остаточных изменений микротвердости фуллеритов после их предварительной экспозиции в МП. Экспозиция в МП и измерение микротвердости проходили в разных установках с паузой, необходимой для перемещения образца ( $\sim 1$  min), так что действие МП на саму процедуру изменения  $H$  было абсолютно исключено постановкой эксперимента.

### 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Обнаружено, что микротвердость кристаллов, подвергнутых действию импульса МП при температуре  $T < T_c$ , увеличивается по сравнению с ее значением, полученным до экспозиции фуллерита в МП. При  $T > T_c$  импульс МП вызывает уменьшение  $H$  (рис. 1). Таким образом, знак магнитоэластического эффекта в точке фазового перехода  $T_c$  претерпевает инверсию, причем температурный интервал, в котором наблюдается это явление, близок к обнаруженному в [9] при измерении зависимости  $H(T)$  (рис. 1).

Охлаждение и нагрев кристаллов в определенных условиях могут вызывать появление в них метастабильных «закалочных» дефектов, связанных с наличием избыточных концентраций так называемых гексагональных ( $h$ ) или пента-

гональных ( $p$ ) взаимных ориентаций молекул [7]. В контрольной серии опытов было установлено, что сама по себе процедура охлаждения и последующего нагрева, проведенная в отсутствие МП, не вызывает изменений  $H$  (см. вставку на рис. 1), а варьирование средней скорости охлаждения (нагрева) в диапазоне 0.02–1.2 K/s не влияет на величину магнитоэластического эффекта  $\Delta H$ . В связи с этим представляется маловероятным, чтобы «закалочные» метастабильные дефекты имели какое-либо значение для исследуемого магнитоэластического эффекта.

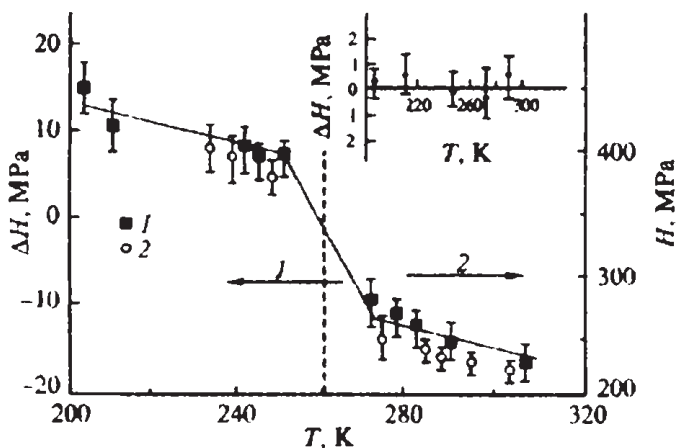


Рис. 1. Зависимость изменения микротвердости  $\Delta H$  кристаллов  $C_{60}$ , вызванного импульсом магнитного поля, от температуры  $T$ , при которой производилась экспозиция образцов в магнитном поле (1), и зависимость микротвердости  $H$  кристаллов  $C_{60}$  от температуры  $T$ , при которой проводилось ее измерение по данным [9] (2). На вставке – зависимость  $\Delta H$  в контрольной серии опытов от температуры  $T$ , при которой образцы выдерживались в отсутствие магнитного поля перед измерением  $H$ .

В [1] сообщалось о том, что индуцированное в МП изменение  $H$  в фуллерите постепенно исчезает со временем  $t$ , прошедшим после экспозиции образца в поле, но оно может быть многократно вызвано снова повторным включением МП. По-видимому, это означает, что МП передает каким-то элементам структуры фуллерита избыточную энергию, возбуждая их в метастабильное состояние. Скорость выхода из этого состояния характеризуется определенной кинетикой восстановления  $H$  после действия импульса МП (рис. 2). Можно предположить, что релаксация происходит посредством термоактивируемого преодоления потенциального барьера, для оценки высоты которого  $U$  кристалл выдерживался после экспозиции в МП (происходившей при  $T = 298$  K в этой серии опытов) при трех разных температурах: 298, 258 и 248 K. В последних двух случаях его температура на короткое, в масштабе длительности восстановления  $H$ , время (порядка 30 min) периодически доводилась до комнатной для очередного измерения  $H$ , а затем восстанавливалась к прежнему значению. Сопоставление наклонов начальных участков релаксации  $H$  (рис. 2)



показывает, что повышение температуры приводит к росту скорости процесса. Следовательно, термодинамическая роль МП заключается в иницировании перехода кристалла в метастабильное состояние, отделенное от основного потенциальным барьером, а релаксация этого возбужденного состояния происходит термоактивационным путем с энергией активации  $\sim 0.18 \pm 0.02$  eV (см. вставку на рис. 2).

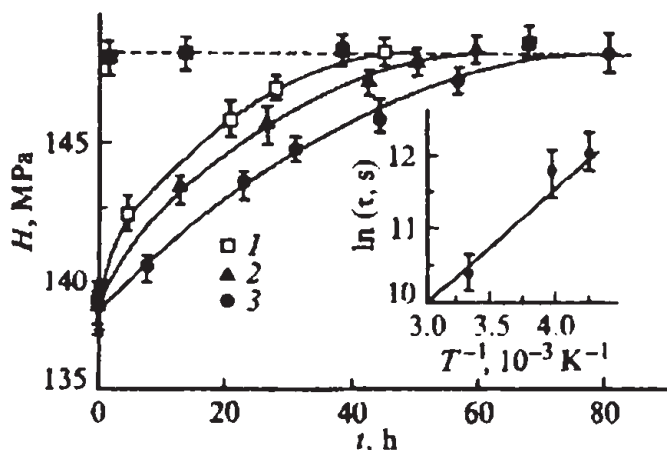


Рис. 2. Зависимость микротвердости  $H$  кристаллов, подвергнутых действию магнитного поля при  $T = 298$  К, от времени  $t$ , прошедшего после экспозиции образцов в магнитном поле, в условиях, когда  $H$  измерялась при  $T = 298$  К, в паузе между импульсом магнитного поля и измерением  $H$  образцы пребывали при температуре 298 (1), 258 (2) и 248 К (3). Штриховой линией показано значение  $H$  до экспозиции кристаллов в магнитном поле. На вставке – зависимость постоянной времени восстановления микротвердости  $\tau$  от обратной температуры  $T$ , при которой происходило восстановление.

Переходя к обсуждению, отметим, что условия локального деформирования в процессе изменения твердости (механическая нагрузка и температура) были одинаковыми во всех опытах. Это означает, что чувствительность знака исследуемого магнитоэластического эффекта к температуре не может быть связана с изменением термоактивационных и ориентационных времен релаксации молекул в окрестности ядер движущихся дислокаций, хотя учет этих факторов в [11] позволил объяснить немонотонную зависимость пластических свойств фуллерита от температуры. В наших опытах действие МП могло изменить лишь состояние самой кристаллической решетки или имеющихся в ней дефектов. Совпадение температуры, при которой наблюдается инверсия знака магнитоэластического эффекта в наших экспериментах, с известным значением  $T_c$  может означать, что действие МП заключается скорее в изменении структуры самой кристаллической решетки, а не точечных дефектов, как это имеет место в ионных кристаллах [12, 13].

Энергия  $E$ , сообщаемая одной молекуле  $C_{60}$  от МП с индукцией 24 Т, составляет  $E \sim \mu B \sim 10^{-2}$  eV, независимо от предположений о природе магнитного момента молекулы  $\mu \sim \mu_B \approx 9 \cdot 10^{-24}$  А·м ( $\mu_B$  – магнетон Бора), наличие

которого может быть обусловлено как нескомпенсированным спином, так и анизотропией магнитной восприимчивости химических связей. Значение  $E$  равно разнице  $\Delta$  в энергиях  $h$ - и  $p$ -конфигураций молекул  $C_{60}$  [7, 8, 11]. По оценке, приведенной выше, высота потенциального барьера, сдерживающего восстановление  $H$ , заметно меньше известного из литературы значения энергии  $U^* = 0.3\text{eV}$ , необходимой для преодоления потенциального барьера путем вращения молекул вокруг оси третьего порядка и для перехода между  $h$ - и  $p$ -конфигурациями [11]. Различие, на наш взгляд, может быть обусловлено тем, что для измерения  $H$  кристалл приходилось периодически отогревать, что могло привести к искажению измеряемой скорости восстановления  $H$  в сторону ее увеличения и таким образом к занижению оценки  $U$ . Другое объяснение может заключаться в том, что релаксация после импульса МП осуществляется путем вращения молекул вокруг оси второго порядка с энергией активации  $\sim 0.245\text{eV}$  [11], более близкой к полученному нами значению  $U$ .

По данным [9] твердость испытывает скачкообразное уменьшение при подходе к точке фазового перехода с низкотемпературной стороны (рис. 1). Это может означать, что твердость низкотемпературной  $sc$ -фазы выше твердости  $fcc$ -фазы. Если в соответствии с приведенными выше оценками принять гипотезу о том, что МП способно регулировать заселенность  $h$ - и  $p$ -состояний молекул  $C_{60}$ , например, вызывая их переориентацию, то можно предположить, что его роль может заключаться в инициировании изменения размеров кооперативных областей  $sc$  и  $fcc$ . В этом случае при  $T > T_c$  МП вызывает уменьшение размеров метастабильных  $sc$ -областей, перевода их в  $fcc$ -фазу, а в области  $T < T_c$  – увеличение размеров этих областей. Отметим, что влияние  $sc$ - $fcc$ -перехода на пластичность может быть объяснено с учетом того, что процесс полимеризации  $C_{60}$ , чувствительный к температуре и фазовому составу [14] и способный протекать в окрестности ядер дислокаций, может изменяться после экспозиции кристаллов в МП. В результате может измениться строение ядер дислокаций и как следствие их подвижность. Другая причина наблюдаемой инверсии знака магнитоэластического эффекта может заключаться в том, что МП вызывает изменение кинетики фазового перехода при отогреве кристалла, подвергнутого экспозиции в МП при  $T < T_c$ .

Таким образом, выявлена взаимосвязь фазового состава фуллерита и чувствительности его пластических свойств к воздействию импульсного МП. Обнаруженная инверсия знака магнитоэластического эффекта при переходе через температуру фазового перехода может объясняться как влиянием этого перехода на чувствительность пластических свойств к МП, так и обратным влиянием МП на кинетику фазового перехода.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект № 2008).

### Литература

1. Ю.А. Осипьян, Б.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 2, 110 (1999).
2. I.O. Bashkin, VI. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, E.G. Ponyatovsky. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 7491 (1994).
3. X.D. Shi, A.R. Cortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. Phys. Rev. Lett. **68**, 827 (1992).
4. K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai. Phil. Mag. **B70**, 3, 795 (1994).
5. W. Shranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Wardanek, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **71**, 1561 (1993).
6. Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Сойфер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. ФТТ **36**, 9, 2732 (1994).
7. В.М. Егоров, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **42**, 9, 1716 (2000).
8. В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов. ФТТ **42**, 9, 1721 (2000).
9. M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. **B49**, 21, 14 945 (1994).
10. I. Manika, J. Maniks. Fullerene Sci. Technol. **5**, 1, 149 (1997).
11. В.Д. Нацик, С.Л. Лубенец, Л.С. Фоменко. ФНТ **22**, 3, 337 (1996).
12. Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **116**, 6,1 (2000).
13. Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **115**, 2, 605 (1999).
14. M. Nuhez-Regueiro, L. Margues, J.L. Hodeau, C.H. Xu, G.E. Scuseria. Fullerene polymers and fullerene polymer composites. Springer Series in Materials science / Ed. P.C. Eklund, A.M. Rao (2000). V. 38. P. 241-299.

Р.А. Диланян, С.С. Хасанов, С.И. Бредихин, А.Ф. Гуров,  
В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, А.И. Шалынин

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА $C_{60}$ , ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ\*

Представлены результаты исследования структуры и фазовых превращений кристаллов  $C_{60}$ , легированных литием путем инъекции ионов металлов из гетероперехода «суперионный кристалл-монокристалл  $C_{60}$ » методом электродиффузии. Показано, что в области температур 320–370 К в образце происходят необратимые превращения, приводящие к практически полному исчезновению сигналов ЭПР и СВЧ-проводимости. В данном температурном интервале происходит выделение новой фазы  $C_{60}$ , характеризующейся формированием полимерных цепочек молекул  $C_{60}$  вдоль кристаллографической оси  $c$ , и образование литиевых кластеров. Определена структура данной фазы. Было также установлено, что отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению сигнала ЭПР. При этом, согласно данным рентгеновской дифракции, происходит восстановление исходной кубической структуры чистого  $C_{60}$ . Однако присутствие на дифракционной картине дополнительных пиков указывает на наличие еще одной фазы с не известной к настоящему моменту структурой.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению физических свойств интеркалированных щелочными металлами соединений фуллерена, фуллеридов, уделяется повышенное внимание, прежде всего благодаря обнаружению в ряде данных соединений сверхпроводящих свойств. Исходная фаза фуллерена  $C_{60}$  при нормальных условиях имеет гранецентрированную кубическую структуру с параметром решетки  $a = 14.16 \text{ \AA}$ . Благодаря наличию октаэдрических пустот, образующих трехмерные сетки каналов, расположенных вдоль кристаллографических осей  $[111]$ , имеется возможность внедрения в структуру исходного кристалла  $C_{60}$  широкого набора элементов периодической системы. Молекулы  $C_{60}$  посредством двойных вильных связей могут участвовать в реакциях присоединения к атомам, а также образовывать полимерные цепочки под действием излучения и давления.

---

\* ЖЭТФ. – 2001. – Т. 120, вып. 6(12). – С. 1430–1437.

Соединения с общей формулой  $A_xC_{60}$ , где  $A = K, Rb$  и  $Cs$ , к настоящему времени наиболее изучены [1]. Было установлено, что в зависимости от величины параметра  $x$  меняются проводящие свойства данных соединений. Так, например, соединения  $A_3C_{60}$  обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при понижении температуры [2, 3]. Однако при  $x = 4$  соединения обладают диэлектрическими свойствами [4]. Также хорошо известно, что соединения  $AC_{60}$  образуют полимерную форму ниже 400 К с орторомбической структурой [5–7], в которой молекулы  $C_{60}$  формируют параллельные заряженные цепочки.

Фуллериды лития изучались не столь активно. Особенности процессов жидко- и твердофазного внедрения лития рассмотрены в [8]. В работе [9] представлены результаты исследования физико-химических свойств фуллеридов лития, полученных жидкофазным методом. Показано, что в области составов  $Li_xC_{60}$  ( $0 < x < 12$ ) образуется твердый раствор внедрения, а при дальнейшем увеличении концентрации лития происходит образование литиевых кластеров, при этом молекулы  $C_{60}$  формируют полимерные цепочки. Результаты рентгенофазового анализа образцов, изученных сразу же после синтеза, свидетельствовали о моноклинной симметрии полученной решетки. Однако после некоторого хранения образцы были отнесены к орторомбической сингонии с параметрами  $a = 9.11 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.87 \text{ \AA}$  и  $c = 14.76 \text{ \AA}$ .

Очевидно, что для понимания процессов, происходящих в системах  $A_xC_{60}$ , представляется необходимым исследовать поведение монокристаллов  $C_{60}$  при малых степенях легирования их щелочными металлами. Однако при использовании обычной диффузии получить такие образцы очень сложно из-за распада системы на стабильные фазы с целым  $x$ . Такие системы в настоящее время остаются практически неизученными в связи со сложностью приготовления образцов.

В нашей предыдущей работе [10] был разработан и предложен новый подход к регулированному легированию монокристаллов  $C_{60}$  ионами металлов путем иижекции ионов из гетероперехода «суперионный кристалл – монокристалл  $C_{60}$ » методом электродиффузии и исследованы электронные свойства полученных таким образом монокристаллов  $Li_xC_{60}$ . Было показано, что при температуре ниже 250 К свойства получаемых образцов не меняются во времени, в то же время при  $T > 280 \text{ К}$  наблюдаются сильная эволюция спектров ЭПР и ИК-отражения во времени и, в частности, практически полное исчезновение сигналов ЭПР и СВЧ-проводимости. Было установлено, что при комнатной температуре происходят необратимые изменения свойств кристаллов  $Li_xC_{60}$ .

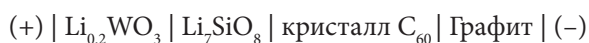
Целью данной работы является исследование кристаллической структуры легированных литием монокристаллов  $C_{60}$  и изучение фазовых превращений, происходящих в системе  $Li_xC_{60}$ , рентгеновскими и калориметрическими методами.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы  $C_{60}$  были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) при заданном градиенте температуры в ва-

куумированной ампуле при температурах от 870 до 910 К. Исходный материал  $C_{60}$  после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.98%. Для измерений отбирались монокристаллы в виде тонких плоскопараллельных пластинок с естественной огранкой. Плоскости огранки соответствовали плоскостям типа (111). Толщина образцов была от 0.7 до 2 мм, остальные два размера обычно были 2–4 мм.

Для инъекции ионов лития в образец к противоположным плоскопараллельным граням (111) монокристалла  $C_{60}$  механически прижимались электроды. В качестве катода использовался графит, а в качестве анода двухслойные электроды  $Li_{0.2}WO_3 | Li_7SiO_8$ , обладающие высокой ионной проводимостью по катионам лития и блокирующие электронную компоненту тока. В соответствии со сказанным выше использование ячеек типа



позволяло инжестировать катионы лития в монокристаллы  $C_{60}$  и осуществлять контролируемое легирование исследуемых образцов. В процессе легирования ячейка располагалась в вакуумном термостате. Большинство экспериментов было выполнено при напряжении на ячейке от 10 до 200 В при температурах 400–520 К. Характерный ток, протекающий через ячейку, был порядка 2–20 мкА. После электродиффузии (время процесса варьировалось от 1 до 100 ч) образец быстро перегружался в кварцевую ампулу и хранился при температуре жидкого азота до последующих измерений. Калориметрические исследования выполнялись на микрокалориметре DSC-7 фирмы «Perkin Elmer» в температурном интервале 77–500 К при скорости сканирования 20 К/мин. Свежеприготовленные образцы исследовались на дифрактометре ENRAF NONIUS CAD-4. Далее, после хранения при комнатной температуре, образцы размалывались в порошок. Рентгенодифракционные данные снимались при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500. Анализ структур порошков проводился методом Риетвельда с использованием программы RIETAN-98 [11].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, выдержка образцов  $L_xC_{60}$  при комнатной температуре приводит к радикальной перестройке спектров ИК-отражения и сильному уменьшению сигнала ЭПР и СВЧ-проводимости. Для объяснения этого явления в работе [10] было высказано предположение о том, что в легированных образцах  $L_xC_{60}$  происходит образование новых фаз или соединений. Для подтверждения этого предположения и с целью выяснения природы фазовых переходов в настоящей работе были проведены калориметрические исследования монокристаллов  $C_{60}$  легированных литием.

Исследования слабелегированных образцов  $L_xC_{60}$  ( $x \ll 1$ ) показали, что на зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры при первом нагреве наблюдаются тепловыделения при температурах 220–250 К и 320–370 К (рис. 1, кривая 1). На кривой теплоемкости, полученной при повторном сканировании (кривая 2), а также при последующих измерениях наблюдается только один пик при

220–250 К. Это указывает на то, что в области температур 320–370 К в образце происходят необратимые превращения. Тепловыделения в интервале 220–250 К соответствуют хорошо известному ориентационному фазовому переходу в чистом  $C_{60}$ . Наличие данного пика указывает на то, что в процессе легирования часть образца остается в исходном состоянии. В случае с сильнолегированными образцами  $Li_xC_{60}$  в температурной зависимости  $C_p$  практически отсутствует пик, связанный с ориентационным переходом (рис. 1б). Это позволяет предположить, что образование новых фаз происходит в большей части образца. Вычисление теплового эффекта при первом сканировании теплоемкости (кривая 1) дало значение тепловыделения порядка  $\Delta Q = 15.1$  кДж/моль, или 0.16 эВ в пересчете на одну молекулу. Однако, так как необратимые превращения происходят лишь в части образца, вычисленное нами значение теплового эффекта (0.16 эВ на одну молекулу) является явно заниженным. Экспериментальное значение тепловыделения на одну молекулу  $\Delta Q > 0.16$  эВ свидетельствует о том, что в легированных образцах  $Li_xC_{60}$  при 320–370 К происходит образование новой фазы или соединения. Представляет интерес изучение кристаллической структуры данной фазы.

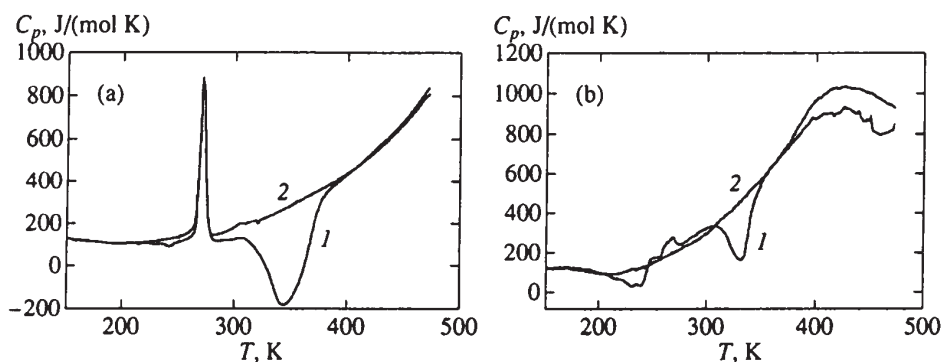


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости для (а) слаболегированных ( $x \ll 1$ ) и (б) сильнолегированных ( $x \geq 1$ ) образцов  $Li_xC_{60}$ , полученные при первом (кривые 1) и втором (кривые 2) сканированиях

Предварительный анализ дифракционных данных показал, что фаза, образующаяся при 320–370 К (в дальнейшем для удобства изложения будем называть ее фазой II), является орторомбической с параметрами

$$a = 14.74 \text{ \AA}, \quad b = 9.84 \text{ \AA}, \quad c = 9.09 \text{ \AA}.$$

Кристаллографические оси данной орторомбической ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) соотносятся с кристаллографическими осями кубической ячейки чистого  $C_{60}$  как  $a \approx a_c$ ,  $b \approx a_c / \sqrt{2}$ ,  $c \approx a_c / \sqrt{2}$ , где  $a_c$  – период нелегированной фазы с искажениями (1.04, 0.98, 0.91). Систематические погасания рефлексов могут быть описаны двумя пространственными группами,  $Immm$  и  $Pnmm$ . Малая, практически равная фону, интенсивность рефлексов, которые разрешены в симметрии  $Pnmm$  и запрещены в  $Immm$ , не позволяет адекватно определить про-



странственную группу. Однако нами была выбрана группа  $Pn3m$  по следующим соображениям. Лишь в этом случае имеется возможность задавать различные ориентации молекулы  $C_{60}$ , тогда как в случае пространственной группы  $Ih3h$  такой возможности нет. Следует отметить, что полученные нами параметры орторомбической решетки совпадают со значениями, представленными в [9]. Примечательно также, что наши данные совпадают с полученными в работе [12], посвященной изучению структуры фазы высокого давления чистого  $C_{60}$ . Характерное значение параметра  $c$  указывает на возможность формирования молекулами  $C_{60}$  полимерных цепочек вдоль  $c$  [12–14].

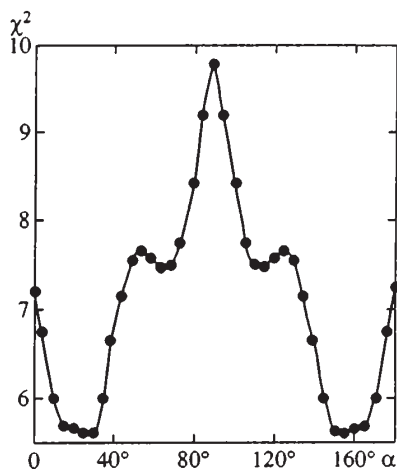


Рис. 2. Зависимость параметра  $\chi^2$  от угла поворота молекулы  $C_{60}$  вокруг оси  $c$

В качестве начальной модели для анализа структуры фазы II были взяты параметры, представленные в работе [12]. При этом позиции атомов углерода были несколько изменены, так чтобы они располагались на идеальной сферической поверхности. Изотропные тепловые факторы  $B_{iso}$  были зафиксированы с одинаковым значением 1.0 для всех атомов углерода. Уточнялись параметры решетки, фона и профили дифракционных линий. Были получены следующие параметры:

$$R_{wp} = 3.67 \%, R_B = 1.36 \%,$$

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_E)^2 = 7.3.$$

На данном этапе анализа структуры фазы II становится важным определение ориентации молекул  $C_{60}$  в орторомбической решетке. Основываясь на том, что молекулы формируют цепочки вдоль направления  $c$ , ориентацию можно задавать путем поворота молекулы как целого вокруг данной оси на определенный угол. Нами были проведены уточнения структуры путем задания дискретного набора разворотов  $C_{60}$  в интервале углов  $0 \leq \alpha \leq 180^\circ$  с шагом  $5^\circ$ . Исходная ориентация ( $\alpha = 0$ ) соответствует такому положению молекулы, когда

полимерные связи расположены в плоскости, параллельной  $ab$ . На рис. 2 представлена зависимость параметра  $\chi^2$  от угла  $\alpha$ . Как видно из рисунка, имеет место основной минимум при значении  $\alpha$  в интервале  $20\text{--}30^\circ$ . Данный минимум соответствует наиболее вероятной ориентации молекул  $C_{60}$ .

Еще одним критерием для анализа ориентации молекул  $C_{60}$  являлись результаты работы [15], посвященной изучению молекулярного формфактора.

Таблица 1

Параметры решетки и итоговые параметры уточнения (пространственная группа  $Pnmm$ )

$a, \text{Å}$	14.745(2)	$R_{wp}, \%$	2.47
$b, \text{Å}$	9.843(2)	$R_B, \%$	0.79
$c, \text{Å}$	9.092(1)	$R_E, \%$	1.36
$V, \text{Å}^3$	1319.5(4)	$\chi^2$	3.30

В частности, было показано, что дифракционные линии с большим вектором рассеяния ( $SD > 2$ , где  $S$  – вектор рассеяния,  $D$  – диаметр молекулы) наиболее чувствительны к особенностям ориентации молекул фуллерена. Таким образом, контроль качества уточнения на дальних дифракционных углах также позволяет определить наиболее вероятную ориентацию молекул  $C_{60}$ .

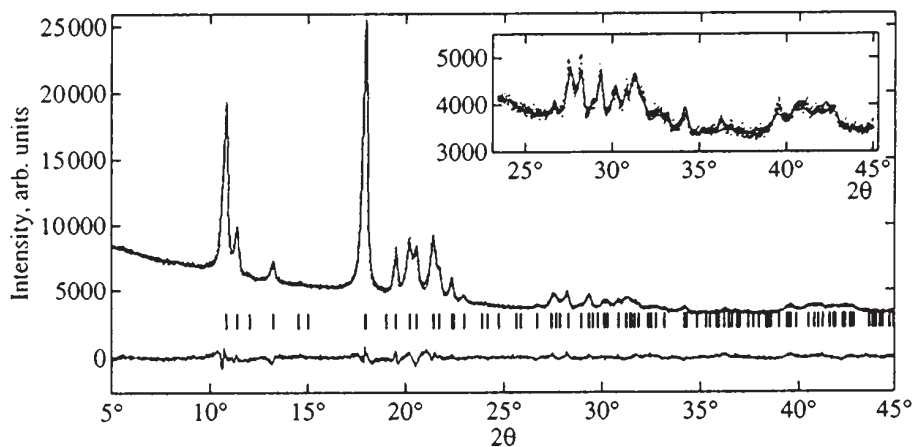


Рис. 3. Экспериментальная, рассчитанная и разностная кривые дифракционного спектра орторомбической фазы  $C_{60}$

Для дальнейшего анализа мы остановились на ориентации со значением  $\alpha = 30^\circ$ . Были уточнены изотропные тепловые факторы  $B_{iso}$  (одинаковые для всех атомов углерода) и позиции атомов. При этом, поскольку координаты  $x$  и  $y$  определяются углом разворота  $C_{60}$  вокруг оси  $c$ , уточнялись только координаты  $z$ . На рис. 3 показана окончательная дифракционная картина. Итоговые параметры уточнения и координаты атомов представлены соответственно в табл.

1 и 2. Средние длины одинарных C – C и двойных C = C связей определены соответственно как 1.431 и 1.392 Å. Приведем также ближайшие межмолекулярные расстояния: 9.09 Å вдоль направления [001], 9.84 Å вдоль [010] и 9.96 Å вдоль [111]. Значение 9.09 Å для двух соседних молекул C<sub>60</sub> (направление [001]) указывает на полимерную связь между молекулами вдоль данного направления. В табл. 3 представлены значения объема, приходящегося на одну молекулу, в сравнении с данными для исходного кубического кристалла и для фазы высокого давления. Наблюдается уменьшение объема ячейки, причем эффект сопоставим с аналогичным для фазы высокого давления (см. [12]).

Данные калориметрических и рентгеноструктурных исследований хорошо коррелируют с полученными ранее результатами по исследованию эволюции спектров ЭПР в образцах C<sub>60</sub>, легированных литием [10]. В работе [10] было показано, что в отличие от исходных образцов, в которых не наблюдался сигнал ЭПР, в кристаллах C<sub>60</sub>, легированных литием, появлялся интенсивный сигнал ЭПР, состоящий из нескольких линий с g-факторами, близкими к 2.0.

Таблица 2

Структурные параметры орторомбической фазы

Атом	<i>g</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>B<sub>iso</sub></i>
C1	1.0	0.2276	-0.1153	0.0	2.42(5)
C2	1.0	0.1178	0.3056	0.085(1)	2.42(5)
C3	1.0	0.0408	-0.0353	0.409(1)	2.42(5)
C4	1.0	0.2234	0.1103	0.078(1)	2.42(5)
C5	1.0	0.1208	0.1664	0.288(1)	2.42(5)
C6	1.0	0.1765	-0.6782	0.254(1)	2.42(5)
C7	1.0	0.2260	-0.0293	0.132(1)	2.42(5)
C8	1.0	0.1713	0.2073	0.157(1)	2.42(5)
C9	1.0	0.1228	0.0307	0.329(1)	2.42(5)
C10	1.0	-0.1805	0.2376	0.0	2.42(5)
C11	1.0	-0.0479	0.3449	0.081(1)	2.42(5)
C12	1.0	0.0358	0.2399	0.283(1)	2.42(5)
C13	1.0	-0.1275	0.1950	0.265(1)	2.42(5)
C14	1.0	-0.1299	0.2785	0.133(1)	2.42(5)
C15	1.0	0.0342	0.3258	0.164(1)	2.42(5)
C16	1.0	-0.0436	0.1746	0.336(1)	2.42(5)

Основные линии, всегда присутствующие в спектрах ЭПР легированных кристаллов, можно разбить на три группы:  $X1$ ,  $X2$  и  $X3$ . Проведенные исследования показали, что при температуре ниже 250 К интенсивность линий ЭПР не зависит от времени. Однако при  $T > 280$  К наблюдается сильная эволюция интенсивностей линий  $X1$  и  $X2$ . Качественно это можно видеть на рис. 4а, где спектр 1 измерен сразу после быстрого (в течение нескольких минут) охлаждения образца от температуры 520 К, при которой осуществлялось насыщение образца литием, до комнатной температуры. Спектры 2–4 последовательно измерялись с интервалом в несколько часов. При этом образец постоянно находился при комнатной температуре. Оказалось, что эволюцию спектров ЭПР во времени можно объяснить в предположении, что параллельно происходят два независимых процесса:

- 1) уменьшение концентрации центров  $X1$  (широкая линия ЭПР) за счет преобразования центров  $X1$  в  $X2$  (узкая линия ЭПР);
- 2) уменьшение концентрации центров  $X2$  за счет их превращения в ЭПР – неактивные комплексы.

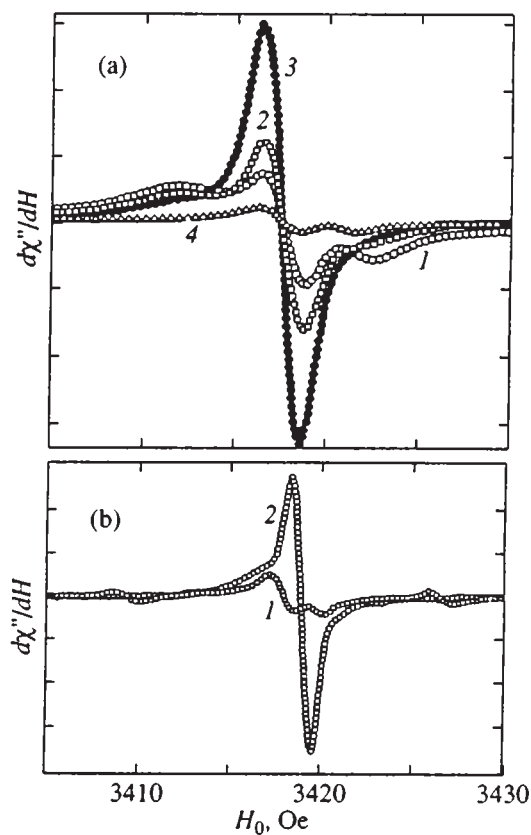


Рис. 4. Трансформация спектров ЭПР а) кристалла  $C_{60}$ , легированного литием методом электродиффузии, и б) образца  $Li_xC_{60}$ , отожженного при  $T = 620$  К

Можно предположить, что центры  $X1$  (широкая линия ЭПР) соответствуют электронам в зоне проводимости слабелегированной области кристалла  $L_x C_{60}$  с  $x \ll 1$ , тогда как центры  $X2$  соответствуют электронам на молекулах  $C_{60}$  в образующейся новой фазе. Тогда процесс 1, трансформирующий центры  $X1$  в  $X2$ , соответствует, по-видимому, образованию новой фазы при температурах 220–250 К. Процесс 2, ответственный за исчезновение  $X2$ -сигнала ЭПР, очевидно, более сложен. По-видимому, он связан с образованием новой фазы и соответствует процессу тепловыделения на кривой теплоемкости при температурах 320–370 К. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что после завершения процесса тепловыделения сигнал ЭПР на образцах  $L_x C_{60}$  отсутствует.

Таким образом, нами было установлено, что в области температур 320–370 К формируется полимерная орторомбическая структура. При этом полимерные цепочки, расположенные вдоль направления  $[0, 0, z]$ , развернуты против часовой стрелки, а цепочки вдоль направления  $[1/2, 1/2, z]$  — по часовой стрелке на угол  $\alpha \approx 30^\circ$ . Представляет интерес вопрос о наличии лития в данной структуре. Понятно, что вклад лития в интенсивность дифракционных линий незначительный (малое сечение рассеяния). По этой причине мы не учитывали его в процессе уточнения. Небольшое количество лития может присутствовать в структуре, занимая, например, тетраэдрические пустоты. Возможности такого рода позиционного порядка теоретически были рассмотрены в работе [6]. Кроме того, литий может концентрироваться в областях разрыва полимерных цепочек  $C_{60}$ , замыкая их на краях. Однако наиболее вероятным, на наш взгляд, является то, что в указанном температурном интервале происходит выделение орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  и образование литиевых кластеров (на это же указывают результаты ИК-спектроскопии, представленные в работе [9]). Этим можно объяснить факт сильного уменьшения сигнала ЭПР.

Исследование полимеризованных фаз кристаллов  $C_{60}$ , получаемых в результате полимеризации при высоком давлении, показало, что полимерные фазы являются неустойчивыми при высоких температурах и их высокотемпературный отжиг (620 К) приводит к восстановлению исходных мономерных фаз кристаллов  $C_{60}$ . Для ответа на вопрос, является ли устойчивой при  $T = 520$ – $620$  К описанная выше полимерная фаза фуллерита, нами было изучено влияние высокотемпературного отжига на свойства монокристаллов, легированных литием.

Таблица 3

Значения объема, приходящегося на одну молекулу  $C_{60}$

Симметрия	$Pnnt$	$Pnnt$	$Pm3m$
$V_0, \text{Å}^3$	659.7	663.6*	711.6**

Примечание.\* Орторомбическая полимерная фаза высокого давления [12]; \*\* исходная фаза кубического  $C_{60}$ ,  $a = 14.17 \text{ Å}$

Прежде всего, проведенные исследования показали, что отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению сигнала ЭПР. В качестве иллюстрации на рис. 4б приводятся спектры ЭПР образца  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$  после длительного хранения при комнатной температуре (кривая 1) и этого же образца после его отжига при температуре 350 К в течение одного часа. Видно, что отжиг при  $T = 620$  К приводит к восстановлению в спектре ЭПР линий X1 и X2, появление которых свидетельствует о разрыве полимерных цепочек орторомбической фазы II. Следует, однако, отметить, что полученный в результате отжига образец отличается от свежелегированных образцов  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$  тем, что возникающие в нем ЭПР-активные центры X1 и X2 характеризуются незначительной эволюцией концентрации центров во времени.

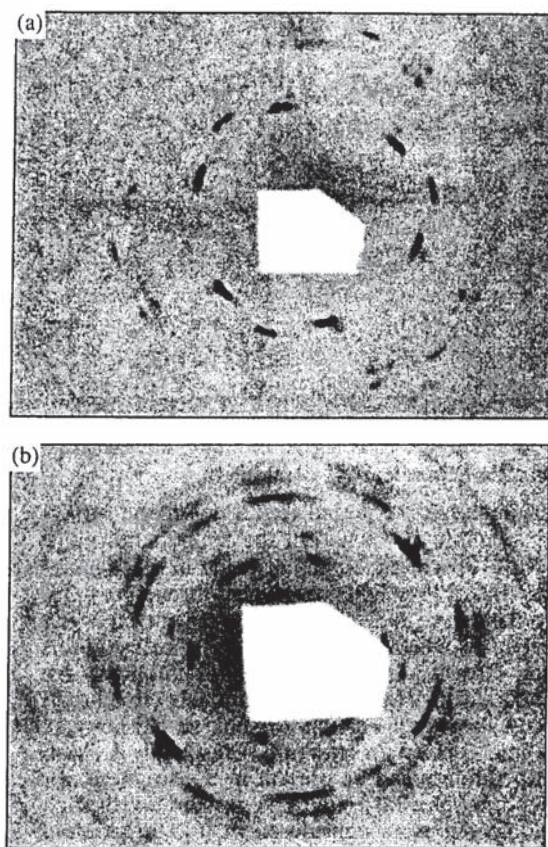


Рис. 5. Лауэграмма (а) и рентнограмма вращения (б) монокристалла  $\text{C}_{60}$ , легированного литием методом электродиффузии ( $T = 170$  К; излучение  $\text{MoK}_\alpha$ )

Согласно данным рентгеновской дифракции, отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению исходной кубической структуры с параметром ячейки  $a = 14.177(2)$  Å. Однако присутствие на дифракционной картине дополнительных пиков указывает на наличие еще одной фазы с неизвестной

к настоящему моменту структурой. Положения дифракционных линий, относящихся к данной фазе, не могут быть описаны с помощью параметров приведенной выше орторомбической ячейки (в противном случае данный экспериментальный факт можно было бы объяснить тем, что время отжига оказалось недостаточным для полного перехода из полимерной орторомбической фазы в кубическую). Можно предположить, что при нагреве образца от комнатной температуры до 620 К происходит еще один фазовый переход (фаза II') с формированием новой структуры, следы которой мы и наблюдаем на дифракционной картине. Можно также предположить, что в процессе отжига происходит разрыв полимерных цепочек с образованием как отдельных молекул  $C_{60}$  так и димеров  $C_{60}-C_{60}$  (переход II - II'). Кроме того, при данной температуре литиевые кластеры также могут участвовать в реакции с молекулами  $C_{60}$  (или димерами  $C_{60}-C_{60}$ ). Таким образом, высокотемпературный отжиг приводит как к образованию фаз  $Li_x C_{60}$ , так и к восстановлению исходной кубической фазы  $C_{60}$ . Однако все это является лишь предположением, и для выяснения природы неизвестной фазы необходимы более тщательные эксперименты *in situ*.

В заключение скажем несколько слов о низкотемпературной фазе I. На рис. 5 представлены лауэграмма (а) и рентгенограмма вращения (б) монокристалла  $C_{60}$ , допированного литием, снятые при  $T = 170$  К. Расщепление ряда рефлексов кубической ячейки, например,  $(220)_c$ ,  $(311)_c$  и  $(422)_c$  указывает на то, что внедрение лития приводит к понижению симметрии. Ряд рефлексов (нерасщепленных) был отнесен к кубической сингонии с параметром  $a = 14.11$  Å. Наличие пиков кубической фазы подтверждает представленные выше данные о том, что интеркаляция лития происходит лишь в части образца. Одной из причин, затрудняющей определение структуры фазы I, является проблема реального количества фаз или структурных состояний в данном температурном интервале. Дело в том, что в процессе охлаждения образца от температуры синтеза возможен ряд фазовых превращений, в частности, наличие фазового перехода в области температур 320–370 К. К настоящему моменту никакой информации о поведении описанной выше полимерной орторомбической фазы при низких температурах. Можно предположить, что при  $T < 250$  К реализуется весьма сложное состояние, включающее ряд фаз, а также, что резкое охлаждение образца после синтеза до температур  $T < 250$  К позволит решить данную проблему.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами

- 1) проведены исследования структуры и фазовых превращений в кристаллах  $C_{60}$ , легированных литием методом электродиффузии;
- 2) обнаружено, что в области температур 320–370 К в образце происходят необратимые превращения;
- 3) установлено, что превращения происходят лишь в части образца, причем размер данной области зависит от степени легирования;



- 4) определена структура новой фазы: орторомбическая, пространственная группа  $Pnnt$ , параметры решетки  $a = 14.745 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.843 \text{ \AA}$  и  $c = 9.092 \text{ \AA}$ ; молекулы  $C_{60}$  формируют полимерные цепочки вдоль кристаллографической оси  $c$  ;
- 5) установлено, что отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению сигнала ЭПР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Poirier, D. W. Owens, and J. H. Weaver. *Pliys. Rev.* **51**, 1830 (1995).
2. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al., *Nature* **350**, 600 (1991).
3. W. Kratsclimer, L. D. Lamb, K. Fostiropulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
4. R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, D. Jerome et al., *Syut.li. Met.* **77**, 205 (1996).
5. S. Pekker, L. Form, L. Miliyaly, and A. Janossy, *Sol. St. Comm.* **90**, 349 (1994).
6. P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel et al., *Nature* **370**, 636 (1994).
7. S. Pekker, A. Janossy, L. Miliyaly et al., *Science* **265**, 1077 (1994).
8. Г. Ю. Митропова, А. П. Савчепкова, А. Ф. Майорова и др., Доклады РАН **348**, 491 (1996).
9. А. П. Савчепкова, В. В. Авдеев, Н. А. Зубарева и др., *ЖФХ* **72**, 1337 (1998).
10. А. В. Баженов, С. И. Бредихин, В. В. Кведер и др., *ЖЭТФ* **116**, 1706 (1999).
11. F. Izuini, Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter №20, 22 (1998).
12. V. Agafonov, V. A. Davydov, L. S. Kaslierova et al., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 193 (1997).
13. Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., *Science* **264**, 1570 (1994).
14. M. Nucez-Requeiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
15. E. V. Sliulakov, R. A. Dilanian, O. G. Rybclienko, and V. Sh. Shekhtman, *Crystallography Rep.* **41**, 39 (1996).
16. В. Л. Аксенов, Ю. А. Осипьян, В. С. Шахматов, Письма в ЖЭТФ **62**, 417 (1995).

V.E. Antonov, I.O. Bashkin, S.S. Khasanov, A.P. Moravsky,  
Yu.G. Morozov, Yu.M. Shulga, Yu.A. Ossipyan, E.G. Ponyatovsky

## MAGNETIC ORDERING IN HYDROFULLERITE $C_{60}H_{24}^*$

Hydrofullerites  $C_{60}H_x$  synthesised at hydrogen pressures of 0.6 and 3 GPa were found to possess ferromagnetic properties at room temperature. The magnitude of magnetisation varied from sample to sample and reached 0.001–0.16 Bohr magnetons per  $C_{60}$  molecule at  $H=10$  kOe. The coercivity of all the samples was about 100 Oe. The hydrofullerites had either an *fcc* or *bcc* lattice formed of  $C_{60}H_x$  units. The maximum values of magnetisation were observed for the *fcc* hydrofullerites with  $x\sim 24$ .

### 1. Introduction

In contrast to the diamagnetism of pure  $C_{60}$  fullerite [1], a ferromagnetic behaviour at room temperature was recently observed for the  $C_{60}H_{36}$  hydrofullerite [2] synthesised by reduction of  $C_{60}$  in the melt of 9,10-dihydroanthracene at 350°C. The magnetisation,  $\sigma$ , of the  $C_{60}H_{36}$  samples reached  $\sigma_{\max} \approx 0.005 \mu_B/C_{60}$  in the magnetic field of  $H=10$  kOe, and the  $\sigma(H)$  curves measured at increasing and decreasing field demonstrated a distinct hysteresis with the coercivity of about 100 Oe. The  $C_{60}H_{36}$  compound therefore behaved as a ferromagnet with the Curie temperature of  $T_c > 300$  K.

Among organic ferromagnets, the tetrakis-dimethylaminoethylene (TDAE)- $C_{60}$  compound was earlier found to have the highest value of  $T_c = 16$  K [3,4]. No magnetic ordering was observed previously in the substances composed only of carbon and hydrogen atoms.

However, the magnetisation of the  $C_{60}H_{36}$  samples prepared in Ref. [2] was too small to ensure that it was not due to ferromagnetic impurities. The present paper reports on the synthesis of  $C_{60}H_x$  samples which had much higher values of magnetisation and were certified to have a low total concentration of magnetic impurities so that these impurities could not give rise to the magnetisation observed.

### 2. Sample preparation and experimental details

The starting material,  $C_{60}$  of 99.99 wt.% purity, was sublimed in a vacuum better than  $10^{-5}$  Torr at 600°C and compacted in a nitrogen dry box into pellets of 12 mm

---

\* J. Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 330–332. – P. 365–368.

diameter and 1 mm thickness (1 Torr= 133.322 Pa). Each pellet of about 150 mg mass was placed into a copper capsule and covered with a disc of 0.01 mm thick Pd foil as schematically shown in Fig. 1. The space remaining in the capsule was filled with  $\text{AlH}_3$ , and the capsule was tightly plugged with a copper lid using gallium as solder. Since both Cu and Ga are largely impermeable to hydrogen, the described encapsulation efficiently prevents hydrogen losses during the subsequent treatment.

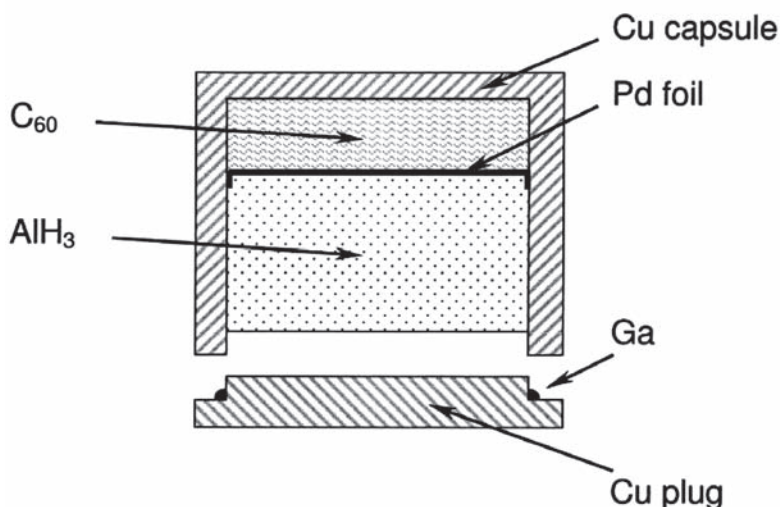


Fig. 1. Schematic diagram of the high-pressure cell using aluminium trihydride as a solid hydrogen source.

The assembled capsules were compressed to 0.6 or 3 GPa in a Toroid-type high-pressure chamber and maintained at a fixed temperature in the range 250–350°C for 24 h. The  $\text{AlH}_3$  decomposed above 150–220°C depending on the pressure, and the evolved hydrogen reacted with the fullerite after permeating through the Pd foil, which isolated the fullerite from the chemically active Al. The amount of hydrogen gas inside the capsule corresponded to a ratio of  $\text{H}/\text{C}_{60} \approx 90$  therefore hydrogen was always in excess during the experiments.

Twelve  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  powder samples were prepared in this way. The samples were examined at room temperature by X-ray diffraction using a SIEMENS D-500 diffractometer and monochromated Cu  $\text{K}_\alpha$  radiation. About 15 to 40 mg of each sample were packed into a nylon sample holder and studied with a vibrating sample magnetometer EG&G PARC M-4500 at temperatures from 80 to 300 K. A few milligrams of the sample with the maximum magnetisation were used for the atomic-emission analysis for metal impurities.

Our previous measurements showed [5–7] that hydrofullerites quenched to 80 K under high hydrogen pressure consist of  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  molecules and interstitial molecular hydrogen that leaves the sample on heating to room temperature. The hydrogen content of the  $\text{C}_{60}\text{H}_x$  molecules depends on the synthesis pressure and varies from  $x \approx 24$

to  $x \approx 32$  for the pressures of 0.6 to 3 GPa. No hydrogen losses from the samples with  $x \approx 24$  were observed at ambient conditions during a few months.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Magnetisation measurement

The  $\sigma(H)$  curves were measured at fixed temperatures from 80 to 300 K with the magnetic field varying from 110 to -10 kOe and backward at a constant rate of 1.2 kOe/min. A sample of initial  $C_{60}$  was found to be diamagnetic and demonstrated a small negative  $d\sigma/dH$  in agreement with literature [1]. Every  $C_{60}H_x$  sample showed a  $\sigma(H)$  dependence characteristic of a ferromagnet, with a well-resolved hysteresis loop.

Within the experimental errors of 10 and 5%, respectively, neither the coercivity nor the magnetisation of the  $C_{60}H_x$  samples decreased with temperature increasing from 80 to 300 K. This is indicative of the Curie temperatures much exceeding 300 K. The coercivity was about 100 Oe for all the  $C_{60}H_x$  samples. At the same time, the magnetisation magnitude strongly varied from sample to sample. Most hydrofullerites had  $\sigma_{\max} \approx 0.001-0.003 \mu_B / C_{60}$  at  $H = 10$  kOe that was even less than the value found in Ref. [2]. Nevertheless, two samples had  $\sigma_{\max} = 0.046$  and  $0.054 \mu_B / C_{60}$ , and one sample had  $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B / C_{60}$ .

All three samples with the largest values of magnetisation were synthesised under a hydrogen pressure of 0.6 GPa at 350°C and their compositions were close to  $C_{60}H_{24}$ . The room temperature  $\sigma(H)$  dependences for two of those  $C_{60}H_{24}$  samples are shown in Fig. 2. The concentrations of metal impurities in the sample with the maximum magnetisation value are given in Table 1.

The relatively large value of  $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B / C_{60}$  of the  $C_{60}H_{24}$  sample together with the results of its chemical analysis unequivocally show that the magnetic ordering is an intrinsic property of hydrofullerites.

Table 1

The impurity content of the  $C_{60}H_{24}$  sample with  $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B / C_{60}$  determined by atomic-emission analysis

Metal	Fe	Co	Ni	Pd	Ga	Al	Cu
Wt. %	0.01	–	0.002	0.01	–	0.005	0.1

The detection threshold was 0.001 wt. %

In fact, the materials of the high-pressure cell, Pd, Ga, Al and Cu, are not magnetically ordered and their presence in the sample could not give rise to the hysteresis in the  $\sigma(H)$  dependence or significantly contribute to the magnetisation. In addition, copper, the main impurity in the sample, is diamagnetic therefore its presence resulted in a decrease in  $\sigma_{\max}$ . The concentrations of all ferromagnetic impurities, Fe, Co and Ni, that could contaminate the sample and show a magnetic hysteresis were obviously too small to be responsible for the observed value of  $\sigma_{\max} = 0.16 \mu_B / C_{60}$ . For example, the sample would have this value of  $\sigma_{\max}$  if it contained either 0.5 wt. % Fe with the

saturated magnetisation  $\sigma_s = 2.2 \mu_B / \text{atom}$  or 0.7 wt.% Co with  $\sigma_s = 1.7 \mu_B / \text{atom}$  or 1.7 wt.% Ni with  $\sigma_s = 0.6 \mu_B / \text{atom}$ . Furthermore, even these limiting concentrations that exceed the experimental ones by orders of magnitude may be significantly underestimated as the estimation implies that the impurities were in the form of particles sufficiently large to be magnetically ordered.

Fig. 2 also shows another interesting feature of the studied hydrofullerites. A long storage of the samples with high  $\sigma_{\max}$  values at ambient conditions in air resulted in a drastic decrease in  $\sigma_{\max}$  to values of the order of  $0.001 \mu_B / C_{60}$  (Fig. 2a) and further to a diamagnetic behaviour of the magnetisation (Fig. 2b). For any positive  $\sigma_{\max}$  value down to the smallest detectable, this value remained independent of temperature from 80 to 300 K and the  $\sigma(H)$  dependences demonstrated the same coercivity about 100 Oe.

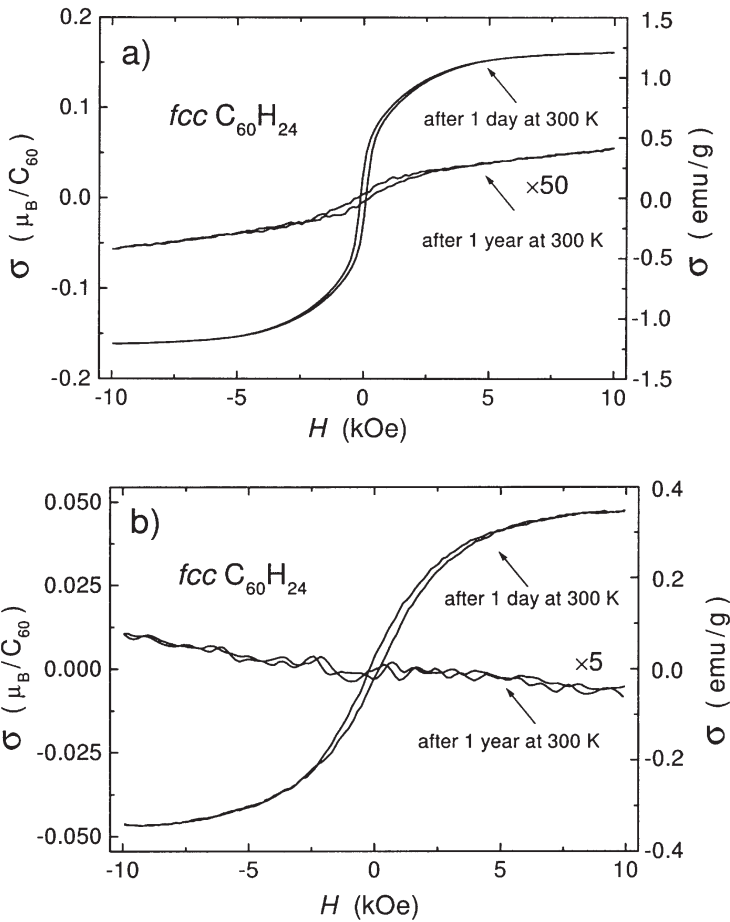


Fig. 2. Magnetisation  $\sigma$  as a function of magnetic field  $H$  at room temperature for two samples of  $C_{60}H_{24}$  synthesised at  $P_{H_2} = 0.6 \text{ GPa}$  and  $T = 350^\circ\text{C}$  and exposed to ambient conditions for 1 day and for 1 year

The observed decrease in the magnetisation due to the ageing, in the first place, corroborates the conclusion that the ferromagnetism of the studied samples is a property of the hydrofullerites themselves and cannot be attributed to ferromagnetic metal impurities because such impurities could not leave the samples during the ageing at room temperature.

The invariance of the  $\sigma(H)$  curves over the wide temperature range 80 to 300 K confirms that the  $C_{60}H_{24}$  samples with vanishing magnetisation still had  $T_c > 300$  K. This combination of magnetic properties is very improbable in the case of a bulk collinear ferromagnet whose magnitudes of  $\sigma$  and  $T_c$  are strongly interrelated. The samples could have small  $\sigma$  and high  $T_c$  in the case of 'weak' ferromagnetism resulting from spin canting or just from defects in the otherwise antiferromagnetic structure with a high ordering temperature. However, the occurrence of weak ferromagnetism in  $C_{60}H_{24}$  is inconsistent with the observed diamagnetism of the samples after their long storage under ambient conditions because the samples should have remained antiferromagnets after the disappearance of the spin misalignment.

Another possible explanation is that the  $C_{60}H_{24}$  samples were not single-phase and consisted of a mixture of a diamagnetic phase and a ferromagnetic phase with a relatively large magnitude of magnetisation, and that the magnetisation of the samples decreased upon ageing at room temperature due to the decreasing content of the ferromagnetic phase. The bad reproducibility of the  $\sigma_{\max}$  values for the samples synthesised under the same conditions then could be attributed to the different content of the ferromagnetic phase formed at some intermediate stage of hydrogenation.

### 3.2. X-Ray diffraction

Pristine fullerite at room temperature has an *fcc* lattice of  $C_{60}$  units [8]. Hydrofullerites studied so far had either an *fcc* or *bcc* lattice of  $C_{60}H_x$  units. In particular, the ferromagnetic  $C_{60}H_{36}$  hydrofullerites from Ref. [2] had the *fcc* lattice and the high-pressure  $C_{60}H_{24}$  hydrofullerite from Ref. [3] had the *bcc* one.

The X-ray examination of the  $C_{60}H_x$  samples prepared in the present work showed that about half of them had an *fcc* lattice whereas the other half had a *bcc* lattice, without regard for the synthesis conditions. The representative X-ray diffraction patterns are given in Fig. 3. The *fcc* and *bcc* samples synthesised under the same hydrogen pressure had approximately the same composition and similar values of volume per  $C_{60}H_x$  unit varying from  $V_a \approx 800 \text{ \AA}^3 / C_{60}$  for  $C_{60}H_{24}$  to  $V_a \approx 840 \text{ \AA}^3 / C_{60}$  for  $C_{60}H_{32}$ . Presumably, the *fcc* and *bcc* modifications of hydrofullerites had close values of free energy in the studied *T-P* region and their formation therefore depended on minor differences in the hydrogenation process.

All three  $C_{60}H_{24}$  samples with the maximum values of magnetisation had the *fcc* lattice and their X-ray patterns showed no traces of any other phase. Moreover, neither the lattice parameter of the *fcc* lattice nor the line widths of the diffraction pattern changed after a 1-year exposure of the sample to room temperature that destroyed its ferromagnetism. We infer therefore that the crystal structure of the ferromagnetic  $C_{60}H_{24}$  phase could be considered as *fcc* within the experimental accuracy.

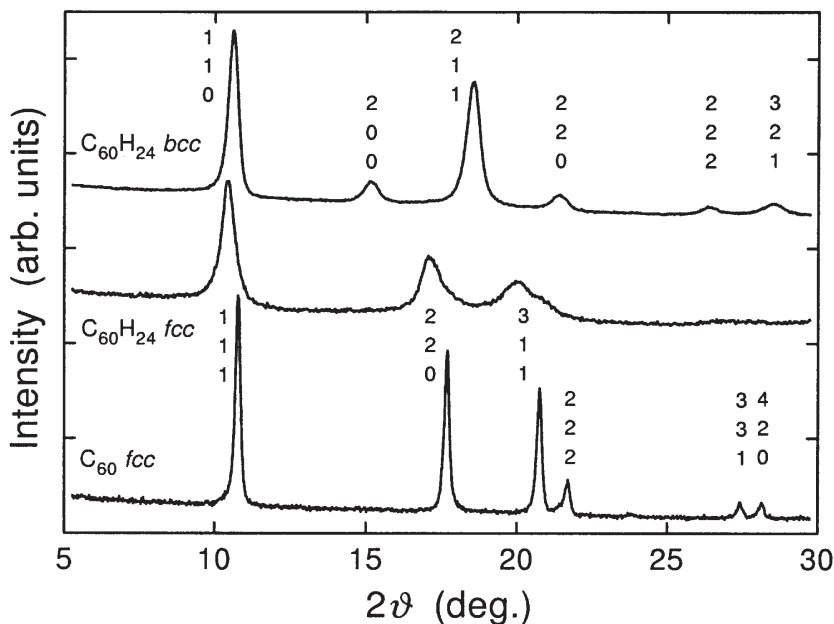


Fig. 3. X-Ray powder diffraction patterns for diamagnetic *fcc* pristine  $C_{60}$  with  $a = 14.17 \text{ \AA}$ ,  $V_a = 711 \text{ \AA}^3 / C_{60}$ ; for ferromagnetic *fcc* hydrofullerite  $C_{60}H_{24}$  with  $a = 14.71 \text{ \AA}$ ,  $V_a = 796 \text{ \AA}^3 / C_{60}$ ,  $\sigma_{\max} = 0.046 \mu\text{B} / C_{60}$  (the magnetisation curves are presented in Fig. 2b) and for *bcc* hydrofullerite  $C_{60}H_{24}$  with  $a = 11.72 \text{ \AA}$ ,  $V_a = 805 \text{ \AA}^3 / C_{60}$ ,  $\sigma_{\max} = 0.002 \mu\text{B} / C_{60}$ . Both hydrofullerites were synthesised at  $P_{H_2} = 0.6 \text{ GPa}$  and  $T = 350^\circ\text{C}$  and exposed to ambient conditions for 1 day.  $V_a = a^3/4$  and  $a^3/2$  for the *fcc* and *bcc* structures, respectively. Monochromated Cu K $\alpha$  radiation, room temperature.

Further investigations are necessary, however, to decide whether the studied ferromagnetic  $C_{60}H_{24}$  samples were single-phase or they consisted of a mixture of diamagnetic and ferromagnetic *fcc* phases with similar values of the lattice parameter.

#### 4. Conclusions

Hydrofullerite  $C_{60}H_{24}$  with the *fcc* packing of  $C_{60}H_{24}$  units has a ferromagnetic modification with the Curie temperature exceeding 300 K and the magnetisation no less than  $0.16 \mu_B / C_{60}$  in the magnetic field of 10 kOe. This is the first example of a ferromagnet composed only of carbon and hydrogen and the first example of an organic ferromagnet with the Curie temperature exceeding 16 K.

The specific ferromagnetic structure of the hydrofullerite is presumably formed at some intermediate stage of hydrogenation of  $C_{60}$  under a high hydrogen pressure. The magnetisation values are not well reproduced at the sample synthesis and gradually decrease when the sample is stored at ambient conditions. A 1-year storage brings most samples to a diamagnetic state without noticeable changes in their composition and lattice parameter.



## Acknowledgements

This work was supported by the Russian R&D Programme 'Fullerenes and Atomic Clusters,' grant No. 98079, and by the grant Nos. 99-02-17299 and 00-0332106 from the Russian Foundation for Basic Research. One of the authors (V.E.A.) thanks the Organising Committee of MH2000 for financial support to attend the Symposium.

## References

1. A.P. Ramirez, R.C. Haddon, O. Zhou, R.M. Fleming, J. Zhang, S.M. McClure, R.E. Smalley, *Science* 265 (1994) 84.
2. Yu.M. Shulga, A.S. Lobach, Yu.G. Morozov, VN. Spector, A.A. Ovchinnikov, *Zh. Fiz. Khim.* 72 (1998) 115, in Russian.
3. P.-M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Griener, J.D. Thompson, *Science* 253 (1991) 301.
4. T. Kambe, Y. Nagami, K. Oshima, *Phys. Rev. B* 61 (2000) R862.
5. A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, I.O. Bashkin, G. Grosse, A.P. Moravsky, A. Yu. Muzychka, E.G. Ponyatovsky, F.E. Wagner, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 2831.
6. I.O. Bashkin, A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, E.G. Ponyatovsky, A.P. Kobzev, A.Yu. Muzychka, A.P. Moravsky, F.E. Wagner, G. Grosse, *Mol. Mater.* 10 (1998) 265.
7. A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, I.O. Bashkin, J.C. Li, A.P. Moravsky, E.G. Ponyatovsky, J. Tomkinson, *Physica B* 263-264 (1999) 436.
8. P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. McCauley Jr., A.B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2911.

И.О. Башкин, В.Е. Антонов, А.В. Баженов, И.К. Бдикин,  
Д.Н. Борисенко, Е.П.Криничная, А.П. Моравский, А.И. Харкунов,  
Ю.М. Шульга, Ю.А. Осипьян, Е.Г. Понятовский

### ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА НА БАЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ\*

Выдержкой графитовых нановолокон и одностенных углеродных нанотрубок в атмосфере водорода под давлением 9 ГПа при температурах до 450°C получены соединения, которые содержат 6.3–6.8 вес.% H и термически устойчивы в вакууме до 500 °C. Изменение картин рентгеновской дифракции свидетельствует о распухании кристаллической решетки графитовых нановолокон при гидрировании и о возвращении к исходной структуре после удаления водорода. Методом ИК спектроскопии установлено, что гидрирование приводит к возрастанию пропускания света наноматериалами в изученном диапазоне энергий 400–5000 см<sup>-1</sup> и к появлению линий поглощения при 2860–2920 см<sup>-1</sup>, характерных для валентных колебаний C–H связи. Удаление около 40% поглощенного под давлением водорода полностью подавляет колебательные пики C–H связи. Экспериментальные результаты свидетельствуют о двух состояниях водорода в материалах при комнатной температуре: заметная часть водорода образует C–H связи, но большая часть располагается между графеновыми слоями или внутри нанотрубок.

Взаимодействие углеродных наноструктурных материалов с газообразным водородом интенсивно изучается в течение последних пяти лет. Наличие развитой поверхности в этих материалах обуславливает большой прикладной интерес, направленный на создание аккумуляторов водорода и уменьшение потребления органического топлива в современной индустрии. Для академических исследований интересен характер взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками и нановолокнами. В опубликованных работах насыщение наноструктур водородом осуществляли в сравнительно мягких условиях: давление водорода не превышало 100–120 атм (10–12 МПа) при температурах жидкого азота или комнатной (см., например, обзор [1]). Данные различных авторов о максимальном количестве запасенного водорода имеют разброс в два порядка,

---

\* Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, вып. 5. – С. 280–285.

от нескольких десятых до нескольких десятков вес.% Н. В качестве общей закономерности отмечают обратимость процессов поглощения и выделения водорода в циклах повышения и понижения давления как при комнатной, так и при азотной температурах. Опираясь на данные о поглощении и выделении водорода в зависимости от давления или температуры, большинство авторов полагает, что доминирующим механизмом поглощения водорода является физисорбция молекул  $H_2$  на графеновых слоях. Исследования физических свойств немногочисленны. Результаты недавних измерений электронных транспортных свойств и рамановских спектров одностенных нанотрубок в процессе адсорбции-десорбции водорода при давлениях до 8 атм и температурах от 4 до 500 К [2] согласуются с предположением о физисорбции водорода. Максимальное содержание водорода в нанотрубках, подвергнутых глубокой очистке, превышало 6 вес.% при давлениях от 2 до 20 атм и температуре 77 К [2].

Под давлением химический потенциал водорода возрастает, и известно много примеров увеличения растворимости водорода или образования гидридных фаз в системах металл – водород при высоких давлениях. В данной работе изучено взаимодействие водорода с углеродными наноструктурами – графитовыми нановолокнами (ГНВ) и углеродными одностенными трубками (ОНТ) – при термообработке с максимальными параметрами 9 ГПа и 450 °С. В результате обработки получены образцы, которые содержали до 7 вес. % водорода и отличались от наноструктур, гидрированных в мягких условиях, более высокой термической устойчивостью: основная масса водорода выделялась при  $T \geq 500$  °С.

Исходные ГНВ синтезировали в проточном кварцевом реакторе в газовой смеси  $CO:H_2 = 4:1$  при 600°С в течение 6 ч, используя смесевой катализатор  $Fe:Cu = 7:3$ . Сканирующая электронная микроскопия показала, что длина ГНВ составляет в среднем 30 мкм, а диаметр – от 100 до 300 нм. Содержание графитовых нановолокон в полученном материале было около 90%.

Сажу, содержащую 15–20% ОНТ, синтезировали электродуговым методом в атмосфере гелия при давлении 0.86 атм, используя металлический катализатор  $Co:Ni = 3:1$  [3]. Для очистки ОНТ от примесей сажу подвергали ультразвуковой обработке в концентрированной соляной кислоте, а затем многостадийной обработке соляной кислотой, чередуемой с окислением на воздухе при температурах до 540°С. Содержание одностенных нанотрубок в продукте было оценено с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и составляло 50–60%.

В опытах навеску ГНВ или ОНТ массой около 60 мг помещали в камеру высокого давления и насыщали водородом, получаемым термическим разложением  $AlH_3$ . Выдержку под давлением водорода 9 ГПа проводили в две ступени: 18 ч при  $T = 350$  °С, а затем еще 6 ч при 450 °С. В конце выдержки камеру охлаждали до  $-140$  °С и при этой температуре разгружали до атмосферного давления. Насыщенный водородом материал извлекали из камеры и в последующем хранили в жидком азоте. Подробнее методика описана в работе [4], где ее применяли для гидрирования фуллерита  $C_{60}$ .

От гидрированных порошков ГНВ и ОНТ отбирали образцы массой в несколько миллиграммов для определения их термической устойчивости и со-

держания водорода, исследования методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии.

Чтобы оценить термическую устойчивость, образец в ванне с жидким азотом загружали в негерметичный медный контейнер, а контейнер помещали в кварцевую ампулу, охлаждаемую снаружи жидким азотом. Ампулу присоединяли к вакуумной системе с калиброванным объемом, откачивали систему до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. и нагревали ампулу со скоростью около  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , измеряя давление газа  $P$ , выделяющегося в процессе нагрева до  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ . Массу образца определяли взвешиванием после измерений.

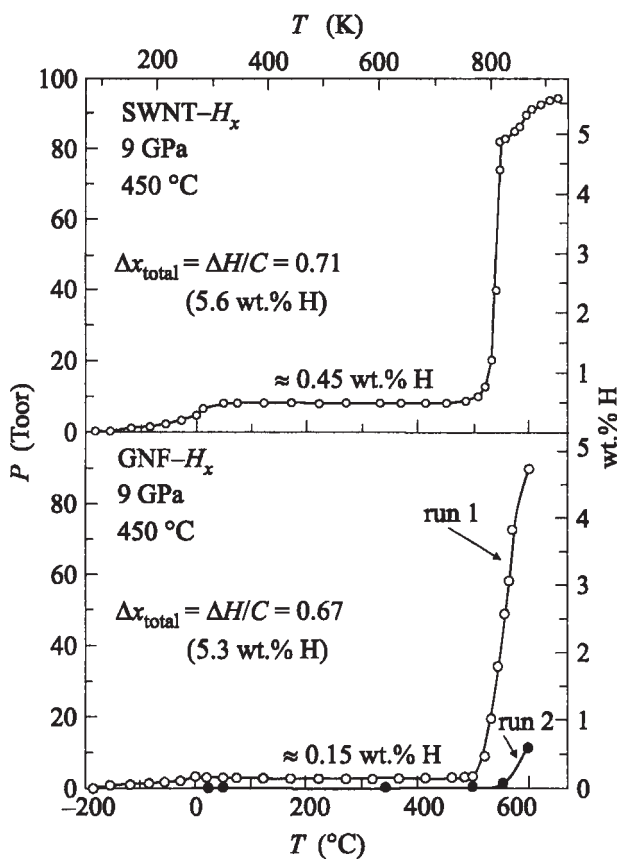


Рис. 1. Температурная зависимость давления в предварительно вакуумированном объеме (левая вертикальная шкала) и ее пересчет в количество водорода, выделившегося из образца (правая шкала) при нагреве со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  для одностенных углеродных нанотрубок (SWNT) и графитовых нановолокон (GNF, два цикла нагрева), насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до  $450^\circ\text{C}$

Типичные манометрические кривые для ГНВ-Н и ОНТ-Н приведены на рис. 1. На правой оси графиков указано количество выделившегося водорода  $x$ , рассчитанное в предположении, что газ состоял только из молекул  $\text{H}_2$ .

Зависимости  $x(T)$  для ГНВ-Н и ОНТ-Н очень похожи. В интервале от 77 К до 0°C количество выделившегося газа растет с температурой относительно слабо, вблизи 0°C наблюдается небольшой скачок, а около комнатной температуры газовыделение прекращается. Суммарное количество водорода, выделившегося при нагреве до комнатной температуры, составляет 0.15–0.5 вес.%. При нагреве от комнатной температуры до 450° С газ из образцов практически не выделяется, но около 500° С начинается вторая стадия интенсивного выделения, и к 600–650°C набирается еще около 5 вес.% Н – на порядок больше, чем при нагреве до комнатной температуры. Скорость газовой выделения невысока, при условиях нагрева процесс не успевает завершиться к 600–650° С и, как показано на рис. 1 на примере ГНВ-Н, при повторном нагреве образца до 600° С с той же скоростью происходит выделение дополнительного количества газа.

Чтобы определить полное содержание водорода и оценить состав выделившегося газа, образцы гидрированных ГНВ и ОНТ, отогретые до комнатной температуры, сжигали в токе кислорода при 1400° С и взвешивали продукты горения,  $H_2O$  и  $CO_2$ . Эти измерения дали  $x = 6.3$  вес.% Н для ГНВ и  $x = 6.8$  вес.% Н для ОНТ (что соответствует химическим формулам  $CH_{0.81}$  и  $CH_{0.88}$ ) с разбросом данных менее  $\pm 0.05$  вес.%. Полученные значения удовлетворительно согласуются с оценками  $x \approx 5$  вес.% Н по газовой выделению между комнатной температурой и 650° С, если учитывать, что газовыделение было неполным. Такое согласие свидетельствует, что водород выделялся преимущественно в виде молекул  $H_2$ , а не углеводородов (например, если бы выделялся метан  $CH_4$ , то в экспериментах по газовой выделению количество его молекул и, соответственно, давление были бы вдвое ниже). Сопоставление результатов сжигания с данными по газовой выделению позволяет заключить, что после измерений с нагревом до 600–650° С, представленных на рис. 1, в образцах ГНВ и ОНТ оставалось около 1.2 и 1.7 вес.% Н, соответственно.

На рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы ГНВ и ОНТ в исходных и гидрированных состояниях, а также после различных отжигов. Частичные отжиги для удаления  $\sim 40\%$  поглощенного под давлением водорода (остаточное содержание 3.6 вес.% Н в ГНВ и 4.3 вес.% Н в ОНТ) осуществляли, выдерживая образец в вакуумированном объеме при температуре около 500° С, пока давление выделившегося газа не достигало расчетной величины. Отжиг ГНВ при 700° С был проведен в динамическом вакууме  $< 10^{-5}$  мм.рт. ст. в течение 6 ч. Дифрактограмма размоленного графита высокой плотности МПГ-6 представлена на рис. 2 для сравнения. Измерения проводили при комнатной температуре на дифрактометре Siemens D500 с использованием монохроматизированного  $CuK_{\alpha 1}$  излучения.

Дифрактограмма исходных ГНВ включает сильный рефлекс вблизи положения линии (002) графита при  $2\Theta = 26.5^\circ$ , ряд слабых рефлексов вблизи положений прочих линий графита и линии компонентов катализатора. После насыщения ГНВ водородом вместо сильнейшего рефлекса графита появляется широкий интенсивный пик около  $19^\circ$ , следующие рефлексы графита заметно смещаются к малым углам, и лишь линии катализатора не изменяют положений. После двух циклов нагрева до 600° С, показанных на рис. 1, пик при  $19^\circ$  исчезает и дифрактограмма в основном возвращается к исходному виду. Силь-

нейший рефлекс, однако, остается заметно смещенным в сторону малых углов, что согласуется с фактом неполного удаления водорода. Длительный вакуумный отжиг при 700°C ведет к полному восстановлению исходной дифракционной картины. Сравнивая теперь дифрактограмму образца с 3.6 вес.% Н после частичного отжига с дифрактограммами крайних состояний, отметим, что она представляет собой дифракционную картину двухфазного состояния, в котором сильнее рефлекс смещены навстречу ( $2\theta \approx 19.9^\circ$  и  $24.0^\circ$ ) и сильно уширены.

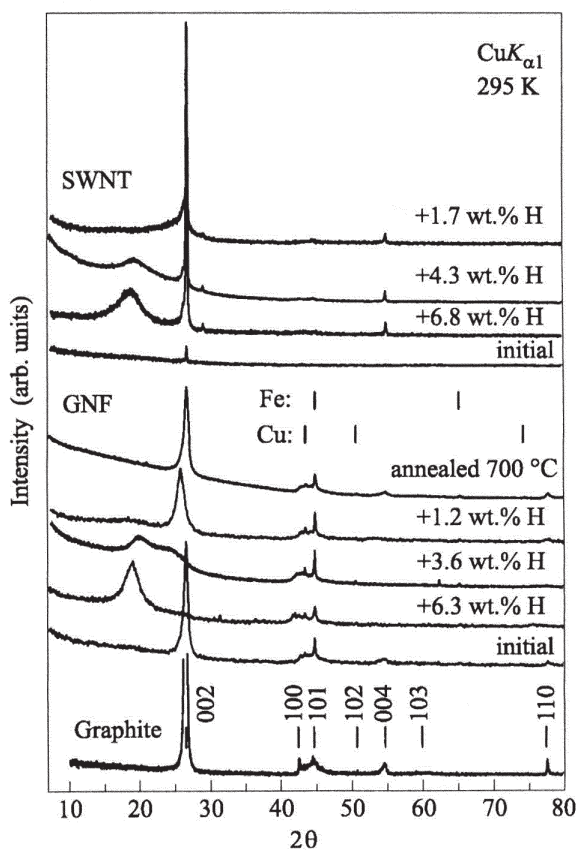


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы одностенных углеродных нанотрубок и графитовых нановолокон в исходном состоянии, после насыщения водородом при 9 ГПа (6.8 и 6.3 вес.%Н, соответственно), после удаления около 40 % поглощенного водорода (4,3 и 3,6 вес.%Н), после дегазирующих отжигов до 600–650 °С (1,7 и 1,2 вес.%Н) и после длительного отжига при 700 °С (ГНВ). Для сравнения приведена дифрактограмма порошка графита МПГ-6. Штрих-диаграммы Fe и Cu показывают примесь катализатора в ГНВ. Комнатная температура

На дифрактограммах исходных ОНТ рефлексов от нанотрубок нет (слабый рефлекс в принципе можно наблюдать на малых углах ( $2\theta \sim 6^\circ$ ) вследствие треугольной упаковки ОНТ в пучках, см., например, [5]). Острый слабый рефлекс

на месте линии (002) графита следует связать с присутствием в материале примеси графитизированных частиц. Рефлексы катализатора не наблюдаются. После гидрирования ОНТ возникает широкий пик около  $18.5^\circ$ , и резко усиливаются узкие рефлексы (002) и (004) графита. Удаление 2.5 вес.% Н ведет к ослаблению широкого пика и смещению его к большим углам на  $\sim 0.8^\circ$ , а после нагрева до  $650^\circ\text{C}$  этот пик исчезает. Острые рефлексы (002) и (004) графита сохраняются, и их интенсивность по отношению к фону мало меняется. В литературе сообщалось, что ОНТ не разрушаются при гидростатических давлениях до 13 ГПа [5]. Поэтому изменения дифракционной картины ОНТ в результате термобарообработки в водороде следует приписать графитизации присутствовавших в исходном материале частиц аморфного углерода и гидрированию/дегидрированию некоторой доли графитизированных частиц.

Слабо связанный водород в количестве менее 0.5 вес.%, выделяющийся при нагреве до комнатной температуры, разумно приписать физисорбции, считающейся основным механизмом поглощения водорода углеродными наноматериалами при давлениях до 12 МПа и невысоких температурах. Для выяснения природы связанного состояния основной массы водорода, сохраняющегося до высоких температур, были измерены ИК спектры диффузного отражения ГНВ и ОНТ в исходном состоянии, после обработки под давлением водорода и после дегазирующих отжигов. Измерения проводились в диапазоне  $400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker IFS-113v. Результаты представлены на рис. 3.

Диффузное отражение несет информацию, в первую очередь, о спектре пропускания образца [6]. Для спектра исходных ГНВ характерно монотонное падение пропускания с ростом энергии фотонов, такая спектральная зависимость аналогична спектрам очищенных нанотрубок [7]. Как и в случае нанотрубок, проявляющих свойства сильно дефектного металла либо полуметалла, наиболее вероятной причиной уменьшения пропускания ГНВ с энергией фотонов является поглощение света свободными носителями заряда, определяемое их высокочастотной проводимостью. В спектре исходных ОНТ на поглощение свободными носителями накладывается широкий минимум пропускания около  $2600\text{ см}^{-1}$ . Аномалии подобного вида ранее наблюдались и подробно обсуждались для гранулированных композитных материалов, состоящих из проводящей и непроводящей компонент, см. работу [8] и ссылки в ней.

После гидрирования пропускание ГНВ существенно возрастает во всем диапазоне измерений и появляются узкая линия поглощения при  $2860\text{ см}^{-1}$  полушириной  $38\text{ см}^{-1}$  и более слабая линия  $2920\text{ см}^{-1}$ . Эти энергии характерны для валентных колебаний С–Н связи. В спектрах гидрированных ОНТ пропускание тоже увеличивается, появляется асимметричная линия с максимумом поглощения  $2860\text{ см}^{-1}$  и полушириной  $95\text{ см}^{-1}$ , и исчезает широкий минимум. Асимметрию колебательного пика С–Н связи в ОНТ можно объяснить перекрытием линий  $2860$  и  $2920\text{ см}^{-1}$ . Исчезновение широкого минимума необратимо при последующих дегазирующих отжигах. Сопоставляя с изменениями дифракционной картины ОНТ, можно полагать, что минимум в спектре пропускания исходных ОНТ обусловлен электрическими свойствами примеси аморфного углерода в материале, а его исчезновение



связано с графитизацией углеродных наночастиц в процессе термобарообработки в водороде.

Наиболее заметным эффектом частичной (~40 %) дегазации и ГНВ, и ОНТ образцов является исчезновение линий С-Н колебаний. Частично восстанавливается фоновое пропускание, занимая промежуточное положение между спектрами исходного и гидрированного образцов. После нагрева до 600–650 °С и удаления основной массы водорода спектры еще немного приближаются к спектрам исходных образцов, но полного возврата не происходит: спектр ГНВ, отожженных в течение 6 ч в вакууме при 700 °С, совпадает со спектром после нагрева до 600 °С (кривая 4).

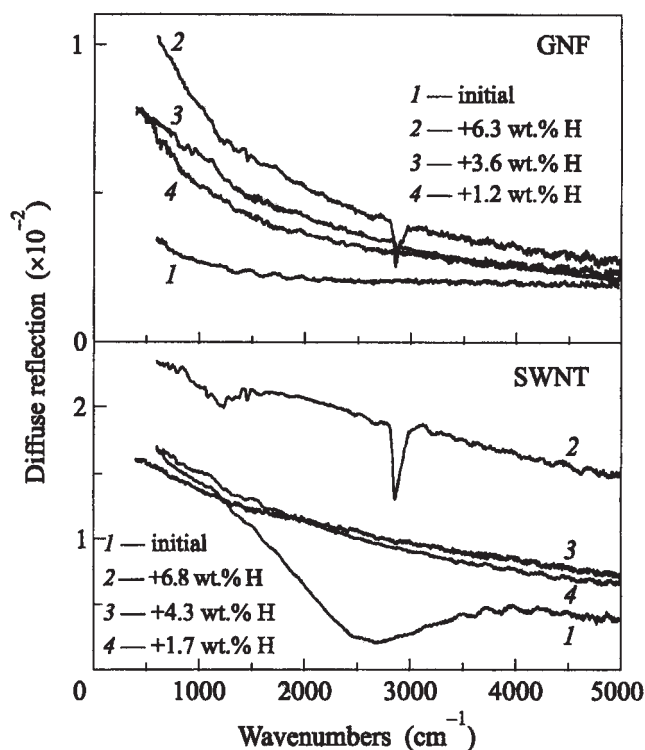


Рис. 3. ИК спектры диффузного отражения графитовых нановолокон и одностенных углеродных нанотрубок в исходном состоянии, после насыщения водородом при 9 ГПа, после удаления около 40% поглощенного водорода и после дегазирующих отжигов. Комнатная температура

Уменьшение поглощения свободными носителями при гидрировании может быть связано как с уменьшением концентрации свободных носителей, так и с увеличением скорости их рассеяния на дефектах. Трансформировав спектры диффузного отражения в спектры поглощения, мы обнаружили, что в области малых волновых чисел  $\nu$  поглощение изменяется как  $\sqrt{\nu}$ , что соответствует спектральной зависимости поглощения свободными носителями

в приближении Друде для  $\nu$ , много меньших скорости рассеяния свободных носителей. Используя соотношения Друде, мы получили, что в результате гидрирования ГНВ и ОНТ высокочастотная проводимость свободных носителей уменьшается в 9 раз.

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о трех возможных состояниях водорода в гидрированных и закаленных под давлением углеродных наноструктурах. Малая часть водорода (до 0.5 вес.%) сохраняется при 77 К в виде слабо связанных адсорбированных молекул и выделяется при температурах ниже комнатной. До 40% сохранившегося до комнатной температуры водорода формирует прочные С–Н связи, термически стабильные до ~500 °С. Однако 60% сильно связанного водорода или более присутствует в состоянии, неактивном в ИК спектре. При температуре ~500 °С водород в этом состоянии удерживается дольше, чем ковалентно связанный водород. Изменение дифракционной картины многослойной структуры ГНВ при гидрировании можно рассматривать как обусловленное преимущественно увеличением параметра решетки  $c$ . В этом случае смещение пика (002) при поглощении 6.3 вес.% Н соответствует увеличению межплоскостного расстояния между графеновыми слоями примерно на 40%, от 3.36 до 4.67 Å. Столь большое увеличение  $c$  позволяет предполагать, что третье состояние – это молекулярный водород, располагающийся между графеновыми слоями по объему нановолокна. Это предположение вполне объясняет двухфазную дифракционную картину частично отожженного образца ГНВ с 3.6 вес.% Н, в котором, по-видимому, существуют концентрационная неоднородность и микронапряжения. Ранее идея о накоплении молекулярного водорода между графеновыми слоями высказывалась при изучении взаимодействия атомарного водорода с графитом [9] или при изучении взаимодействия водорода с графитом в процессе размола в шаровых мельницах [10, 11]. Однако в этих работах дифракционные измерения осложнялись тем, что проницаемость атомарного водорода ограничивалась одним углеродным слоем [9], а размол в мельницах быстро приводил образец в аморфное состояние [10, 11].

Вопрос о позиции водорода при нормальных условиях в гидрированном ОНТ продукте сложнее. Теоретически рассматривалась возможность проникновения молекулы водорода сквозь стенку замкнутой ОНТ [12]. Однако для нашего продукта следует учитывать наличие до 40–50 вес.% примеси углеродных наночастиц, которые кристаллизуются при термобарообработке и также участвуют в процессах гидрирования и дегидрирования. Все структурные рефлексы на дифрактограммах ОНТ, по-видимому, обусловлены наличием этих (многослойных) частиц в гидрированном или негидрированном состоянии. Поглощение водорода ОНТ продуктом (6.8 вес.% Н по сравнению с 6.3 вес.% Н в ГНВ), тем не менее, нельзя объяснить только гидрированием примесных углеродных частиц, которые составляют меньшую часть образца и гидрируются не полностью. Разумно предположить, что в гидрированном ОНТ продукте вполне сопоставимые количества водорода содержались как в углеродных наночастицах, так и собственно в нанотрубках. Близкие величины температур и скоростей десорбции водорода из гидрированных ОНТ и ГНВ позволяют пред-

полагать, что характер связи между водородом и углеродом в ОНТ и ГНВ, а также механизмы выхода водорода могут быть подобны.

Итак, в результате взаимодействия углеродных наноматериалов с водородом при высоких давлениях и температурах получены термически устойчивые соединения, содержащие до 6.8 вес.% водорода, большая часть которого находится в новом состоянии, характеризующемся отсутствием в ИК спектрах колебательных мод, присущих С–Н связи.

Работа выполнена при поддержке Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», программы ОФН РАН «Новые материалы и структуры» и проекта Российского фонда фундаментальных исследований #02-02-16859.

### Литература

1. A.C. Dillon and M.J. Heben, *Appl. Phys.* **A72**, 133 (2001).
2. B.K. Pradhan, G.U. Sumanasekera, C.K.W. Adu et al., *Physica* **B323**, 115 (2002).
3. R.O. Loutfy, T.P. Lowe, J.L. Hutchison et al., *Abstr. IV Workshop Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC'99)*, St.-Petersburg, Russia, 1999, p. 117.
4. V.E. Antonov, I.O. Bashkin, S.S. Khasanov et al., *J. Alloys Compounds* **330-332**, 365 (2002).
5. S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka et al., *Phys. Rev.* **B63**, 205417 (2001).
6. R.R. Willey, *Appl. Spectrosc.* **30**, 593 (1976);
7. M.P. Fuller, and P.R. Griffiths, *Anal. Chem.* **50**, 1906 (1978).
8. А.В. Баженов, В.В. Кведер, А.А. Максимов и др., *ЖЭТФ* **113**, 1883 (1998).
9. P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 60 (1980).
10. Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, И. В. Макаренко и др., *Материаловедение* **2**, 45 (2002).
11. S. Orimo, T. Matsushima, H. Fujii et al., *J. Appl. Phys.* **90**, 1545 (2001).
12. T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo et al., *J. Alloys Compounds* **327**, 224 (2001).
13. Y. Ma, Y. Xia, M. Zhao et al., *Phys. Rev.* **B63** 115422 (2001).

Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, Ю.А. Осипьян,  
В.И. Орлов, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров

## О ПОДВИЖНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$ \*

В кристаллах фуллерита  $C_{60}$  изучена зависимость пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки укола индентора от нагрузки на индентор, времени нагружения и температуры в интервале  $260 < T \leq 373$  К. Проведена оценка параметров подвижности дислокаций: показателя степени  $m$ , характеризующего зависимость скорости дислокаций от напряжения ( $m$  зависит от структурного совершенства кристалла и изменяется в пределах от 2.3 до 24.5), энергии активации движения дислокаций  $\Delta H_0 \simeq (0.4-0.5)$  eV и скорости лидирующих дислокаций в лучах розеток укола  $v_1 \simeq 10^{-5}-10^{-4}$  см/с. Показано, что данные микро- и макроскопических экспериментов согласуются между собой. Предполагается, что подвижность дислокаций лимитируется их взаимодействием с локальными барьерами.

Динамические свойства дислокаций определяют механическое поведение кристаллических твердых тел, их сопротивление пластическому деформированию. По этой причине изучение подвижности дислокаций занимает одно из центральных мест в физике пластичности кристаллов. В настоящее время существует несколько прямых и косвенных методов экспериментального измерения параметров движения индивидуальных дислокаций или дислокационных ансамблей в различных материалах в широком диапазоне внешних условий [1]. Прямое измерение скорости индивидуальных дислокаций является наиболее информативным, но, к сожалению, по разным причинам применимо лишь в редких случаях. Более доступным является метод изучения движения лидирующих дислокаций в лучах дислокационной розетки укола, которая образуется в окрестности отпечатка индентора и выявляется с помощью химического травления кристалла. Применение этого метода получило надежное обоснование в работе [2], в которой была проанализирована подвижность дислокаций в условиях локализованного нагружения при индентировании кристаллов.

Механические свойства нового молекулярного кристалла – фуллерита  $C_{60}$  – изучаются с тех пор, как были выращены первые кристаллы, сначала

---

\* ФТТ. – 2007. – Т. 49, вып. 4. – С. 760–764.

из раствора [3, 4], а затем, более совершенные, из газовой фазы [5, 6]. Получение крупных кристаллов позволило применять не только метод индентирования для определения микромеханических свойств, но и активное деформирование с постоянной скоростью нагружения на сжатие для измерения предела текучести и других параметров пластичности [7–10]. Сведения об экспериментах по изучению поведения дислокаций в кристаллах фуллерита  $C_{60}$  в литературе практически отсутствуют.

В [11] приведены данные о зависимостях длины дислокационных лучей розетки укола от нагрузки на индентор  $l(P)$  и отношения  $\frac{2l}{d}(P)$ , где  $d$  – диагональ отпечатка индентора. Об исследовании подвижности дислокаций было заявлено в докладе на конференции ICIFMS-14 (Киото, Япония) в 2005 г. [12].

В настоящей работе сообщаются результаты изучения в кристаллах фуллерита  $C_{60}$  кинетики удлинения дислокационных лучей розетки укола  $l(t)$  и влияния на длину лучей нагрузки  $P$  на индентор и температуры  $T$  индентирования. Для анализа экспериментальных результатов использованы соотношения, описывающие зависимости  $l(P, t, T)$ , полученные в [2].

### 1. Методика экспериментов

В работе использованы монокристаллы  $C_{60}$  размером в несколько миллиметров, выращенные в ИФТТ РАН (Черноголовка) из газовой фазы из сырья чистотой 99.95%. Методика выращивания кристаллов описана в [9]. Изучены монокристаллы трех серий: 1) кристаллы SC-1 – достаточно крупные, объемные, размером примерно  $3 \times 4 \times 6$  мм, которые расщепляли на две части для получения свежих плоскостей спайности (111) [9,10]; 2) кристаллы SC-2 – пластинчатые толщиной до 1 мм и 3) кристаллы SC-3 разной формы и размеров. По величине микротвердости кристаллы первых двух серий почти не отличались ( $H_V \simeq 145$  МПа как на плоскости спайности кристаллов SC-1, так и на габитусной плоскости (111) кристаллов SC-2), но при одинаковой нагрузке на индентор длины дислокационных лучей розетки укола на габитусной плоскости (111) пластинчатых образцов были почти в 2 раза больше, чем на плоскости спайности объемных образцов. Соответственно отличались и отношения  $\frac{2l}{d}$ , характеризующие подвижность дислокаций в кристаллах [2,11]. Они имели следующие значения;  $\frac{2l}{d} \simeq 4.5$  в кристалле SC-1,  $\frac{2l}{d} \simeq 8.5$  в кристалле SC-2. Кристаллы SC-3 в измерениях на габитусной плоскости (111) имели твердость  $H_V \simeq 126$  МПа, а отношение  $\frac{2l}{d} \simeq 12.5$ . Указанные различия, по-видимому, обусловлены особенностями режима выращивания и процесса роста кристаллов, что приводит к формированию разной дефектной структуры.

Эксперимент на каждом образце занимал не больше 6-8 часов, чтобы избежать заметного влияния окружающей среды и освещения на свойства поверхностного слоя кристалла [11, 13, 14]. Индентирование образцов SC-1 и SC-2 при комнатной температуре проводили на приборе ПМТ-3, а при темпе-

ратурах ниже комнатной на твердомере со свободно подвешенным индентором [15] в камере, охлаждаемой газообразным азотом, испаряемым из сосуда Дьюара и поступающим в камеру через устройство для переливания жидкого азота. Температурная зависимость пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки укола на габитусной плоскости (111) была изучена в кристаллах SC-3 в интервале повышенных температур, от комнатной до 373 К, с помощью приставки к оптическому микроскопу Neophot-2 и в пластинчатых кристаллах типа SC-2 при температурах ниже комнатной. Для низкотемпературных измерений был выбран интервал между комнатной температурой 290 К и температурой ориентационного фазового перехода ГЦК  $\rightarrow$  ПК  $T_c = 260$  К.

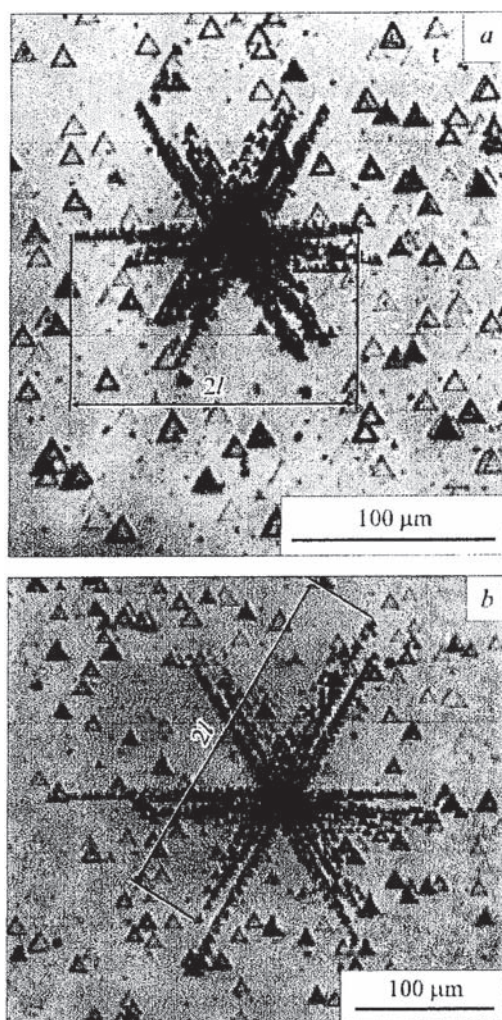


Рис. 1. Дислокационные розетки укола на габитусной плоскости (111) кристалла  $C_{60}$  при температурах 295 (a) и 373 К (b). Нагрузка на индентор  $P = 0.03$  N, время нагружения  $t = 15$  s, кристалл SC-3.



Дислокации, формирующие лучи розетки укола, выявляли травлением кристалла в толуоле по методике, разработанной в [14]. Типичный вид розеток укола в кристаллах  $C_{60}$  на фоне исходной дефектной структуры показан на рис. 1. На графиках приведены средние значения длин дислокационных лучей по результатам измерений не менее чем 12 дислокационных лучей. Стандартная ошибка выборки не превышала 2–3%.

## 2. Результаты экспериментов и обсуждение

Рассмотрение [2] движения лидирующей дислокации луча розетки длиной  $l$  в поле напряжений, создаваемых локальной силой  $P$  и линейным скоплением дислокаций в луче, привело к выражению

$$l = CP^{m/(2m+1)}t^{1/(2m+1)}\exp\left[-\frac{\Delta H_0}{kT(2m+1)}\right] \quad (1)$$

где  $C$  – постоянная, зависящая от параметров материала;  $t$  – время нагружения;  $\Delta H_0$  – энергия активации движения дислокаций. При этом предполагалось, что зависимость скорости дислокаций от эффективного напряжения  $\tau^*$  описывается степенной функцией

$$v = B\left(\frac{\tau^*}{\tau_0^*}\right)^m \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right) \quad (2)$$

где коэффициент  $B$ , показатель степени  $m$ , характеризующий подвижность дислокации, и напряжение  $\tau_0^*$  – параметры материала. Эмпирическая зависимость (2) использовалась для представления экспериментальных данных по подвижности дислокаций в различных кристаллах и удобна для качественного анализа результатов измерений или модельных расчетов.

Эксперименты показывают, что для полупроводниковых кристаллов Si и Ge, где подвижность дислокаций контролируется потенциальным рельефом Пайерлса, показатель степени  $m = 1$ , а для щелочно-галогенидных кристаллов типа NaCl, где основными препятствиями для движения дислокации являются локальные барьеры,  $m = 20\text{--}30$  [1]. Из (1) видно, что в последнем случае зависимости длин лучей розеток укола от времени нагружения и температуры индентирования должны быть очень слабыми, но, как показали эксперименты на кристаллах фуллерита  $C_{60}$ , они вполне измеримы. Поскольку  $m \geq 1$ , показатель степени  $n = m / (2m + 1)$  в зависимости  $l(P)$  удовлетворяет неравенству  $\frac{1}{3} \leq n \leq \frac{1}{2}$ .

На рис. 2 показана зависимость средней длины луча розетки укола от нагрузки на индентор при постоянном времени нагружения при комнатной температуре (кристаллы SC-1 и SC-3). Линейная зависимость в логарифмических координатах отвечает соотношению

$$l \sim P^n \quad (3)$$

где для кристаллов SC-1  $n \simeq 0.49$  (зависимость 1 на рис. 2) откуда получаем  $m \simeq 24.5$ , а для кристаллов SC-3  $n \simeq 0.41$  (зависимость 2 на рис. 2) соответственно  $m \simeq 2.3$ . Согласно данным, приведенным в работе [11], при индентиро-



вании габитусной плоскости (111) довольно чистых кристаллов  $C_{60}$  (выращены из сырья чистотой 99.9%, микротвердость  $H_V = 165$  МПа, характеризуются отношением  $\frac{2l}{d} \approx 12.5$ ) в области малых нагрузок (3.2–10 мН) получается величина  $n \approx 0.46$ , что отвечает значению  $m \approx 5.8$  (соответствующий график показан на рис. 2, зависимость 3).

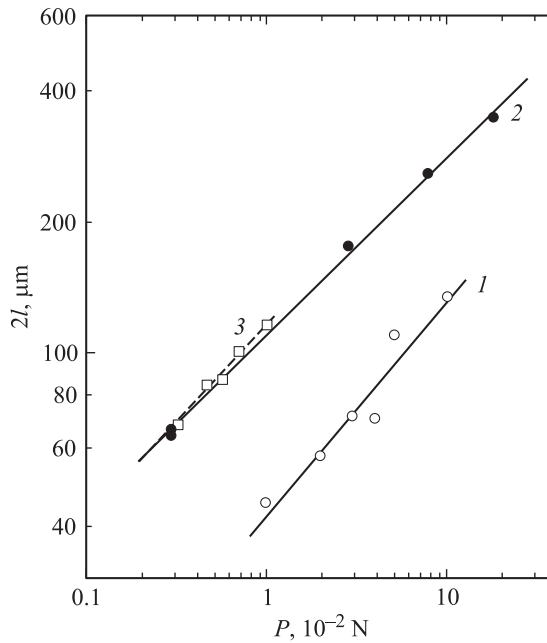


Рис. 2. Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от нагрузки на индентор; 1 — кристалл SC-1, время нагружения  $t = 10$  с, температура  $T = 295$  К, плоскость спайности (111); 2 — кристалл SC-3, время нагружения  $t = 15$  с, температура  $T = 298$  К, плоскость габитуса (111); 3 — данные [11].

Кинетика движения лидирующих дислокаций в лучах розетки укола в кристаллах  $C_{60}$  также соответствует выражению (1). На рис. 3 показаны зависимости длины дислокационных лучей от времени нагружения при комнатной температуре при нагрузке на индентор  $P = 0.05$  Н для кристаллов SC-1 и SC-2. Видно, что для кристалла SC-1 первые две точки графика дают наклон, согласующийся с показателем степени  $m \approx 24.5$ . При увеличении времени нагружения наблюдается ослабление зависимости  $l(t)$  в соответствии с выводами теории [2]. Для пластинчатого кристалла SC-2 наблюдается линейная зависимость в координатах  $\lg(2l) - \lg t$  в интервале времен от 1 до  $10^3$  с с наклоном, отвечающим меньшему значению  $m \approx 18$ .

В [9, 10] приведено значение активационного объема  $V = 6 \cdot 10^{-20} \text{cm}^3 = 60 b^3$  (вектор Бюргерса дислокации  $b = 10.02 \text{ \AA}$ ), полученное из релаксационной кривой вблизи предела текучести в эксперименте на сжатие с постоянной скоростью при комнатной температуре крупного кристалла  $C_{60}$  типа SC-1. В рамках

термоактивационной модели движения дислокаций по определению активационный объем  $V = -\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \tau^*}\right)_T = \left(kT \frac{\partial \ln v}{\partial \tau^*}\right)_T$  где энергия активации  $\Delta H$  есть функция эффективного напряжения. Используя параметры эмпирического уравнения (2), активационный объем можно записать следующим образом:

$$V = \frac{mkT}{\tau^*} \quad (4)$$

Воспользуемся этим соотношением для вычисления эффективного напряжения  $\tau^*$ , при котором был определен активационный объем в эксперименте по активной деформации кристалла. Предел текучести испытанного кристалла имел величину  $\tau_y = 2.65$  МПа. Приведенные выше значения активационного объема  $V$  и показателя степени  $m$  дают разумную величину эффективного напряжения  $\tau^* = 1.65$  МПа. Это означает, что величина внутренних дальнедействующих напряжений, которые можно рассматривать как характеристику структурного совершенства кристалла, составляет  $\tau_i = \tau_y - \tau^* = 1$  МПа. Отметим, что кристаллы  $C_{60}$ , испытанные в [8], были, очевидно, более совершенными, так как имели предел текучести  $\tau_y = 0.7$  МПа, что меньше, чем внутренние напряжения  $\tau_i$  в наших кристаллах.

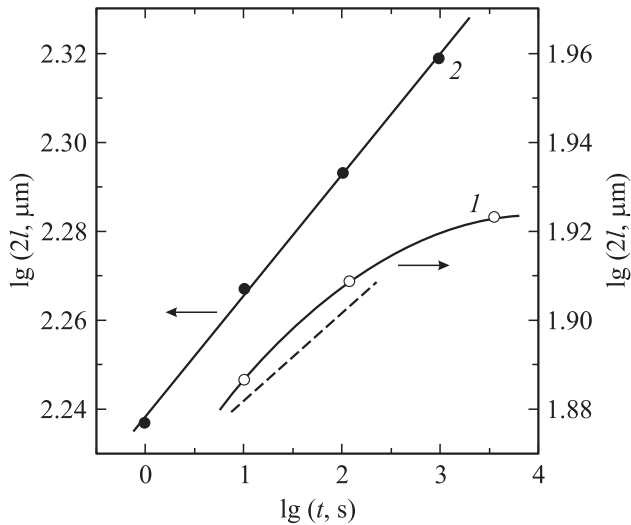


Рис. 3. Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от времени нагружения. Нагрузка на индентор  $P = 0.05$  N, температура  $T = 295$  K; 1 — кристалл SC-1, плоскость спайности (111); 2 — кристалл SC-2, габитусная плоскость (111). Наклон штриховой прямой отвечает показателю степени  $m \simeq 24.5$ .

Результаты измерений температурной зависимости пробега лидирующих дислокаций от температуры показаны на рис. 4. Видно, что для кристалла SC-2 (кривая 1 на рис. 4) зависимость  $\lg(2l)$  от обратной температуры слабая, но в соответствии с формулой (1) между пробегами  $l$  и  $1/T$  достаточно хорошо вы-

полняется экспоненциальная зависимость. Вычисленная величина энергии активации с учетом показателя степени  $m = 18$  равна  $\Delta H_0 \simeq 0.43$  eV. На других образцах эта величина была не выше 0.5 eV. Для образцов SC-3 (кривая 2 на рис. 4) температурная зависимость пробегов лидирующих дислокаций более сильная, но вычисленная энергия активации с учетом значения  $m = 2.3$  практически такая же  $\Delta H_0 \simeq 0.4$  eV. Различие длин лучей розеток укола при комнатной и повышенной температурах в этом кристалле хорошо видно на рис. 1.

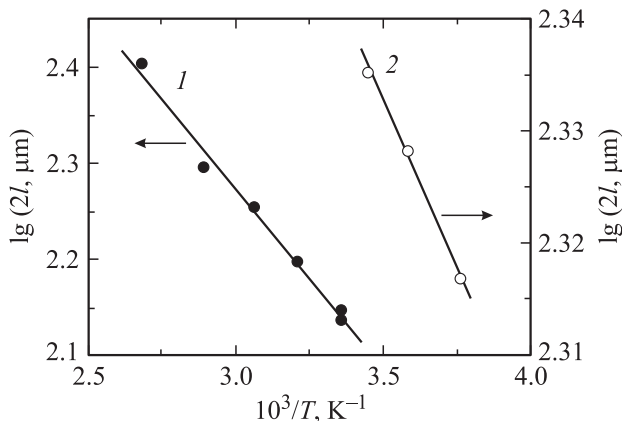


Рис. 4. Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от температуры: 1 — кристалл SC-2, нагрузка на индентор  $P = 0.05$  N, время нагружения  $t = 10$  s, габитусная плоскость (111); 2 — кристалл SC-3, нагрузка на индентор  $P = 0.03$  N, время нагружения  $t = 15$  s, габитусная плоскость (111).

Полученные данные позволяют оценить скорость лидирующей дислокации  $v_l$  в луче розетки для пластинчатых кристаллов фуллерита  $C_{60}$ . Из (1) следует (2)

$$v_l = \frac{dl}{dt} = \frac{l_0}{(2m+1)} \cdot \frac{1}{t} \exp\left[-\frac{\Delta H_0}{kT(2m+1)}\right] \quad (5)$$

где через  $l_0$  обозначен предэкспоненциальный множитель в (1). Из рис. 4 для кристаллов SC-2 получаем  $l_0 = 1.75 \cdot 10^{-2}$  см. Тогда при комнатной температуре, времени нагружения 10 s,  $m = 18$  и энергии активации  $\Delta H_0 = 0.43$  eV имеем значение скорости  $v_l \simeq 3 \cdot 10^{-5}$  см/с. В случае кристаллов SC-3 получаем  $l_0 = 0.13$  см, что для значений времени нагружения 15 s,  $m = 2.3$  и энергии активации  $\Delta H_0 = 0.4$  eV дает  $v_l \simeq 10^{-4}$  см/с. Эти значения скорости находятся в области термоактивированного движения дислокаций и согласуются с более подробными исследованиями кинетики развития дислокационных лучей розетки в кристалле LiF [16]. Измерения на кристаллах LiF показали, что скорость  $v_l$  уменьшается с увеличением времени нагружения в соответствии с (5) [2, 16].

Из полученных данных можно сделать вывод, что подвижность дислокаций в изученных кристаллах фуллерита  $C_{60}$  контролируется взаимодействием с локальными барьерами, по-видимому, обусловленными примесями и дислокациями роста. Этот вывод следует из таких фактов: 1) показатель степени  $m$ , характеризующий чувствительность скорости дислокаций к изменению

напряжения, больше или значительно больше единицы; 2) практически отсутствует зависимость отношения  $\frac{l}{d}$  от нагрузки на индентор (это установлено и в работе [11]), что, согласно [2], отвечает случаю больших значений показателя степени  $m$ ; в кристаллах SC-3 зависимость  $\frac{l}{d}(P)$  хотя и обнаруживается, но она очень слабая; 3) размеры дислокационных розеток укола при одинаковых нагрузках на индентор и времена нагружения и кинетика их развития очень чувствительны к качеству кристалла. Эти особенности характерны для кристаллов типа NaCl, где многими экспериментами установлен примесный механизм торможения дислокаций в области умеренно низких температур [1].

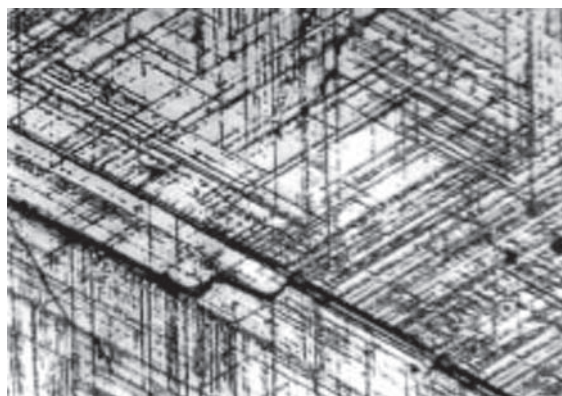


Рис. 5. Трещины и линии скольжения, возникшие в результате фазового перехода ГЦК $\leftrightarrow$ ПК при охлаждении ниже температуры  $T_c = 260$  К; кристалл SC-2, габитусная плоскость (111).

Как видно из рис. 1, дефектная структура исходного кристалла не содержит линий скольжения и трещин. После фазового перехода ГЦК $\leftrightarrow$ ПК поверхность кристалла покрывается сеткой трещин и линий скольжения по трем системам типа  $\langle 111 \rangle$  (рис. 5). Это обстоятельство не позволило провести измерения подвижности дислокаций в ПК фазе. Образование трещин в кристаллах  $C_{60}$  при ориентационном фазовом переходе наблюдалось ранее в [17], а линий скольжения по плоскостям (111) – в [18].

### 3. Заключение

Таким образом, изучены зависимости пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки угла индентора в кристаллах  $C_{60}$  от нагрузки на индентор  $l(P)$ , времени нагружения  $l(t)$  и температуры индентирования  $l(T)$ . Результаты измерений соответствуют формуле (1) [2], что позволило оценить основные характеристики подвижности дислокаций: показатель степени ( $m \simeq 24.5$  для объемных кристаллов SC-1,  $m \simeq 18$  для пластинчатых кристаллов SC-2 и  $m \sim 2.3$  для кристаллов SC-3) в зависимости скорости дислокаций от напряжения  $v(\tau)$ , величину энергии активации движения дислокаций  $\Delta H_0 \simeq (0.4-0.5)$  eV, скорость

лидирующей дислокации  $v_l \simeq 10^{-5} - 10^{-4}$  cm/s. Данные микро- и макромеханических измерений согласуются между собой. Можно сделать вывод о том, что фактором, определяющим подвижность дислокаций в изученных кристаллах  $C_{60}$ , является не торможение в рельефе Пайерлса, а взаимодействие дислокаций с локальными барьерами.

Авторы выражают благодарность ВД Нацику и Ю.В. Мильману за конструктивные замечания и полезные советы. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы научных исследований «Наноструктурные системы, материалы, нанотехнологии» НАН Украины (проект 37/05-Н) и проекта РАН «Электрофизические и термодинамические свойства ударно-сжатых конденсированных сред».

### Литература

1. E. Nadgornyi. Dislocation Dynamics and Mechanical Properties of Crystals. Progr. in Mater. Sci / Eds J.W. Christian, P. Haasen, T.B. Massalski Pergamon Press (1988). Vol. 31.
2. I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov, S.J. Chugunova. Phys. Stat Sol. (a) **54**, 195 (1979).
3. Yu.A. Ossipyan, V.S. Bobrov, Y.S. Grushko, R.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, V.S. Shekhtman. Appl. Phys. A **56**, 413 (1993).
4. V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, L.S. Fomenko, M.A. Lebyodkin, S.V. Lubenets, V.L. Orlov. Solid State Phenom. **35-36**, 519 (1994).
5. M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. B **49**, 14945 (1994).
6. Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Т. Лирц-ман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохваталов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф. ФНТ **21**, 4665 (1995).
7. M. Tachibana, K. Nishimura, T. Komatsu, T. Sunakava, K. Kojima. Fullerenes and Photonics I. San Diego (1977). Proc. SPIE. **3142**, 229 (1997).
8. T. Komatsu, M. Tachibana, K. Kojima. Phil Mag. A **81**, 659 (2001).
9. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.Н. Изотов, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян, Н.С. Сидоров. ФТТ **47**, 865 (2005).
10. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, A.N. Izotov, R.K. Nikolaev, N.S. Sidorov. Mat. Sci. Eng. A **400-401**, 320 (2005).
11. I. Manika, K. Maniks. Fullerene Sci Techn. **5** (1), 149 (1997).
12. T. Kuki, N. Aota, M. Tachibana, K. Kojima. ICIFMS-14. Program & Abstracts. Kyoto, Japan (2005). P. 105.
13. V.S. Bobrov, RA Manyan, I.N. Kremenskaya, M.A. Lebyodkin, V.I. Nikitenko, M.A. Nudelman, V.I. Orlov, YuA Ossipyan, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets. Mol. Mat **4**, 159 (1994).
14. В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян. Письма в ЖЭТФ **59**, 667 (1994).
15. Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.А. Иунин, А.Н. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С. Бобров, Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец. СФХТ **4**, 2394 (1991).
16. Л.М. Сойфер, М.Г. Буравлева, З.А. Щеголева. УФЖ **16**, 1107 (1971).
17. А.И. Изотов, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров. ЖЭТФ **114**, 2211 (1998).
18. M. Tachibana, H. Sakuma, M. Michiyama, K. Kojima. Appl. Phys. Lett. **67**, 2618 (1995).

A. M. Molodets, V. V. Avdonin, A. N. Zhukov, V. V. Kim,  
A. Yu. Ossipyan, N. S. Sidorov, J. M. Shulga and V. E. Fortov

## ELECTROCONDUCTIVITY AND PRESSURE-TEMPERATURE STATES OF STEP SHOCKED C<sub>60</sub> FULLERITE\*

A study of electrophysical and thermodynamic properties of C<sub>60</sub> single crystals under step shock loading has been carried out. The increase and the following reduction in specific electroconductivity of C<sub>60</sub> fullerite single crystals at step shock compression up to pressure 30 GPa have been measured. The equations of state for face centred cubic (fcc) C<sub>60</sub> fullerite as well as for two-dimensional polymer C<sub>60</sub> and for three-dimensional polymer C<sub>60</sub> (3D-C<sub>60</sub>) were constructed. The pressure-temperature states of C<sub>60</sub> fullerite were calculated at step shock compression up to pressure 30 GPa and temperature 550K. The X-ray diffraction studies of shock-recovered samples reveal a mixture of fcc C<sub>60</sub> and a X-ray amorphous component of fullerite C<sub>60</sub>. The start of the formation of the X-ray amorphous component occurs at a pressure  $P_m \approx 19.8$  GPa and a temperature  $T_m \approx 520$  K. At pressures exceeding  $P_m$  and temperatures exceeding  $T_m$ , the shock compressed fullerite consist of a two-phase mixture of fcc C<sub>60</sub> fullerite and an X-ray amorphous component presumably consisting of the nucleators of polymer 3D-C<sub>60</sub> fullerite. The decrease in electroconductivity of fullerite can be explained by the percolation effect caused by the change of pressure, size and number of polymeric phase nuclei.

### 1. Introduction

It is known that the effect of high-static pressures and temperatures on C<sub>60</sub> fullerite results in the formation of a number of polymorphic modifications or disordered carbon phases (see [1] and references therein).

The effect of high-shock pressures, besides increasing temperatures, introduces additional factors, such as short loading and high plastic strain rates. Therefore, one might expect that shock loading will cause new sequences of phase transitions of fullerite.

Carbon materials show a broad spectrum of electrophysical properties from typical broadband insulator - as diamond - to semi-metallic graphite. This fact allows to use methods of conductivity measurement for analysis of fullerite phase transitions in shock waves [2, 3].

---

\* High Pressure Research. – 2007. – Vol. 27, № 2. – P. 279–290.

In [2, 3], the behavior of the electric resistance of fullerite  $C_{60}$  at quasi-isentropic compression up to 20 GPa and under step shock wave loading up to 30 GPa was investigated. It has been stated in [2] that at 20 GPa, the electric resistance of a single crystal  $C_{60}$  reversibly changes by many orders of magnitude. The resistance decreases at compression and reversibly increases at unloading in the relief wave. This phenomenon was explained by Ossipyan *et al.* [2] as a result of the reversible change of band-gap energy in fullerite  $C_{60}$ .

X-ray diffractometry of the shock-recovered samples in [2] has confirmed that the irreversible changes of the sample do not occur under the given effect. However, at higher step shock pressures, the decrease in resistance of  $C_{60}$  is changes to a sharp increase [3]. This effect has been interpreted in [3] as a result of  $C_{60}$  polymerization at shock loading.

In the present paper, the bulk electric conductivity of  $C_{60}$  fullerite polymeric phase and the pressure-temperature conditions of its formation at step shock compression have been studied.

## 2. Samples, measuring cell and step shock loading

The  $C_{60}$  single crystals have been grown from the gas phase having purity of 99.9%. The crystals had face centred cubic (fcc) structure. Their geometric sizes of the samples were approximately a few millimeters. A 'brick' of dimensions  $a \times b \times h$  (length  $a \approx 3$  mm, width  $b \approx 4$  mm, height  $h \approx 1$  mm) was cut for a specific conductivity measurement in the step shock experiments. The samples were cut out from the single crystals so that the largest growth face of the single crystal  $a \times b$  remained unmodified, and mutually antithetic faces were parallel. The electrical resistance of the samples was larger than 10 M $\Omega$ .

The face unmodified sample face was orientated parallel to the front of the plane shock wave (figure 1), i.e. the shock wave entered through this face  $a \times b$ . Flat electrodes for the measurements were made from copper foil of thickness 0.02 mm. They were attached to mutually parallel sample sides by conducting glue. The plane of electrodes was perpendicularly oriented to the plane of the entering shock wave.

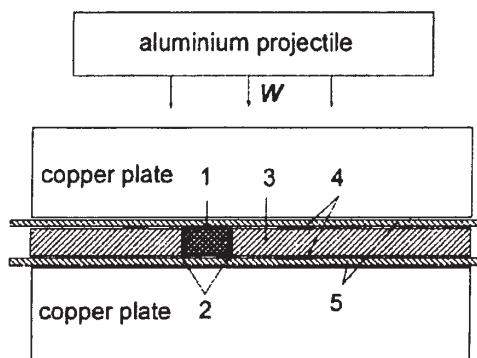


Fig. 1. Scheme of cell for electrical resistance of shocked  $C_{60}$  fullerite sample. Crosshatching -  $C_{60}$  crystal sample, 1, unmodified plate of the sample; 2, copper foils 0.02 mm, 3, Teflon film 0.8 mm; 4, manganin gauges; 5, Teflon films 0.1 mm.



The sample together with the current-carrying foils was inserted into the Teflon film (3). From both sides of the Teflon film, two shock pressure manganin gauges (4) were placed one under the other. Two additional Teflon films (5) were placed over and under the Teflon film containing the sample and gauges. The resulting 'sandwich' (1-5) was pressed between two copper plates.

The shock loading was carried out by an impact of the aluminium impactor with the diameter 90 mm. The aluminium impactor was accelerated to high velocity (2.05 km/s) by explosion products [4]. It generated the shock wave in the first copper plate. As a result of reverberations of the shock waves between the first and second copper plate, the 'sandwich' (1-5) with sample and manganin gauges was subjected to step increase the shock pressure. Then the decrease in the pressure started after passage of the first characteristic of the relief wave from the rear side of the impactor.

The principle scheme of electrical conductivity of  $C_{60}$  fullerite sample is shown in figure 2. The  $a \times b$  sample plane is oriented in parallel with a shock wave front. The direct current  $J \approx 10$  A passed along the  $a$  side at shock loading time. This current was divided into the surface current  $i_s$  and the volume current  $i_v$ . The shunt resistance  $R_{sh} \approx 5 \Omega$  was connected in parallel with a sample. The voltage drop  $U = U(t)$  was measured on the vertical electrodes, which were glued to  $b \times h$  plane and the opposite plane. The measurements of  $U$  were made by an oscillograph Tektronix TDS-744A at  $R_{osc} = 50 \Omega$  input resistance.

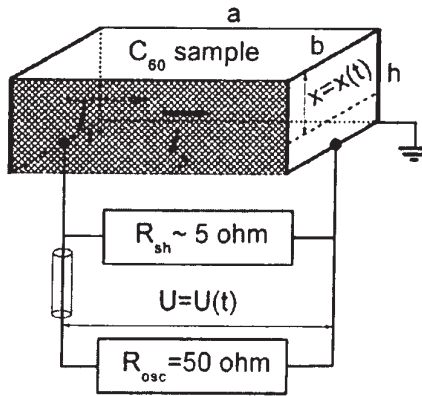


Fig. 2. Circuit of electrical conductivity measurements of fullerite sample

The conductivity of the sample was calculated by the formula

$$\sigma(t) = \frac{U_0 - U}{U} \left( \frac{1}{R_{sh}} + \frac{1}{R_{osc}} \right), \quad (1)$$

where  $U_0 = U(t_0)$  is voltage before shock wave arrival on the  $a \times b$  sample surface.

In experiment, setting of figures 1 and 2 only  $h$  changes while the values of  $a$  and  $b$  stay approximately constant. The similarity of the  $C_{60}$  [5] and Teflon Hugoniots [6] up to 20-30 GPa supports this statement.

The conductivity of the shocked fullerite sample  $\sigma$  can be evaluated as a sum of a surface and volume components under the condition that the conductivity of the

surrounding material is negligible. Therefore, at the moment when the front of first shock wave is at distance  $x = x(t)$  from the  $a \times b$  plane, the conductivity  $\sigma = \sigma(t)$  of the shocked part of the sample is

$$\sigma = \sigma_v \frac{bx}{a} + \sigma_s \frac{2x+b}{a}, \tag{2}$$

where  $\sigma_v$  and  $\sigma_s$  are, respectively, the volume and surface sample conductivity behind the shock wave front.

Two types of conductivity profiles  $\sigma = \sigma(t)$  can be expected under step shock loading of the assembly of figure 1 depending on the correlation between two values  $\sigma_v$  and  $b\sigma_s$ . For the case of two steps of pressure  $P_1$  and  $P_2$ , these types  $\sigma = \sigma(t)$  are shown in figure 3.

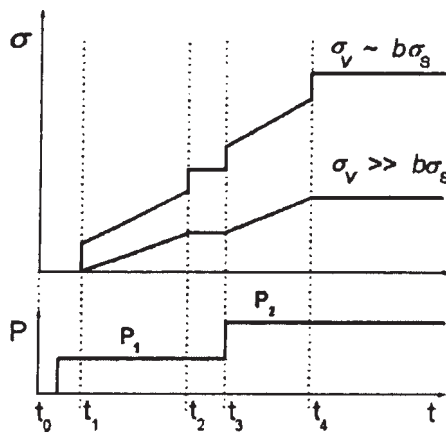


Fig. 3. Conductivity profile  $\sigma(t)$  of the sample at step change of shock pressure  $P(t)$  in the cell of figure 1.

As can be seen, the profile  $\sigma = \sigma(t)$  contains vertical jumps of conductivity if  $\sigma_v \sim b\sigma_s$ . However, if  $\sigma_v \ll b\sigma_s$  then only bends remain, separating sloped and horizontal parts.

The sloped parts correspond to the change of volume electroconductivity of the sample according to the propagation of shock wave fronts.

Discontinuities and bends appear subsequently. At moment  $t_1$ , the first shock wave enters the sample plane  $a \times b$ , at moment  $t_2$ , the first shock wave leaves the plane opposite to the plane  $a \times b$ , at moment  $t_3$ , the second shock wave enters the sample plane  $a \times b$  and at moment  $t_4$ , the second shock wave leaves the sample plane opposite to plane  $a \times b$ .

During the horizontal part  $t_3-t_4$ , the whole sample is under identical pressure  $P_1$  and temperature  $T_1$  and is uniformly compressed by a factor of  $\eta = h/h_0$ , where  $h = h(t)$  is the current value of the sample thickness,  $h_0 = h(t_0)$ .

The horizontal parts of the experimental profiles of electroconductivity  $\sigma = \sigma(t)$  reveal its dependence on the thermodynamic state (temperature and pressure) of the sample behind the shock-wave front.

### 3. Equations of state of $C_{60}$ fullerite and carbon materials

The calculation and analysis of pressure-temperature states up to 30 GPa of shock compression of  $C_{60}$  fullerite was carried out on the lattice component [7] of the Mie-Grüneisen equation of state in the form

$$P - P_s = \frac{\gamma}{V}(E - E_s), \quad (3)$$

where  $P$  is the pressure,  $E$  the energy and  $V$  is the volume;  $P_s = P_s(V)$ ,  $E_s = E_s(V)$  are correspondingly the volume dependency of pressure and energy along an isotherm  $T = T_0 = \text{const}$ ;  $\gamma = \gamma(V)$  is the volume dependence of the Grüneisen factor.

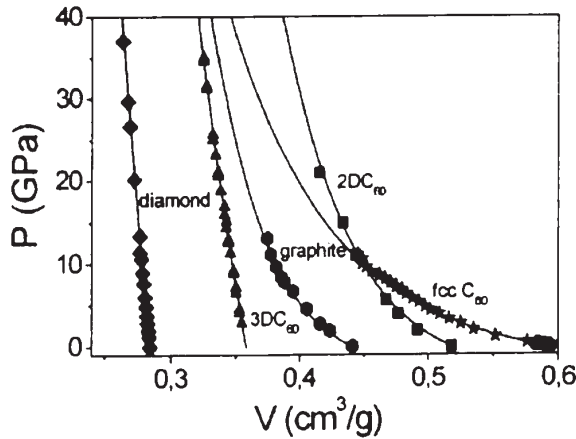


Fig. 4. Room temperature isotherms of carbon materials. The solid curves are plots of equation (4) with parameters  $v_s$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  from table 1. The literature experimental data: stars, fcc  $C_{60}$  [9]; pentagons, fcc  $C_{60}$  [10]; squares, 2D- $C_{60}$  [11]; triangles, 3D- $C_{60}$  [12]; hexagons, graphite [13] and rhombuses, diamond [14].

The formula for the lattice components of  $P_s = P_s(V)$ ,  $\gamma = \gamma(V)$  and  $E_s = E_s(V)$  are the following [7].

$$P_s = S_1 F_x + S_2, \quad (4)$$

$$F_x = 3 \left( -\frac{1}{5} x^{-(5/3)} + 2x^{-(2/3)} + 6x^{(1/3)} - x^{(4/3)} + \frac{1}{7} x^{(7/3)} \right), \quad (5)$$

$$x = \frac{V}{v_s}. \quad (6)$$

In equation (4)  $v_s$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  are fitting parameters.

$$\gamma = \frac{2}{3} + \frac{2x}{1-x}, \quad (7)$$

$$E_s = -v_s(S_1 H_x + S_2 x) + S_3 - 3RT_0 \ln \left( \left( \frac{1-x}{1-x_0} \right)^2 \left( \frac{x_0}{x} \right)^{2/3} \right), \quad (8)$$

$$H_x = H_x(x) = 9 \left( \frac{1}{10} x^{-(2/3)} + 2x^{(1/3)} + \frac{3}{2} x^{(4/3)} - \frac{1}{7} x^{(7/3)} + \frac{1}{70} x^{(10/3)} \right), \quad (9)$$

$$S_3 = v_s (S_1 H_x(x_0) + S_2 x_0), \quad (10)$$

$$x_0 = \frac{V_0}{v_s}, \quad (11)$$

where  $V_0 = V(P_0, T_0)$ ,  $P_0 = 1$  atm,  $T_0 = 298$  K,  $R$  is a specific gas constant.

The parameters  $v_s$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  are listed in table 1 for fcc fullerite  $C_{60}$  (fcc  $C_{60}$ ) (fitting by Horikawa et al. [9] and Pintschovius [10]), tetragonal two-dimensional polymeric  $C_{60}$  (2D- $C_{60}$ ) (fitting by Leger *et al.* [11]), three-dimensional polymer  $C_{60}$  (3D- $C_{60}$ ) (fitting by Mezouar *et al* [12]), graphite (fitting by Hanfland *et al.* [13]) and diamond. The corresponding curves (4) are shown in figure 4.

Table 1

Values of fitting parameters  $v_s$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  and calculated parameters  $S_3$  and  $V_0$  for room temperature isotherms of carbon materials.

Solid	$v_s$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_1$ (GPa)	$S_2$ (GPa)	$S_3$ (kJ/g)	$V_0$ (cm <sup>3</sup> /g)
fcc $C_{60}$	1.1188	-110.87	2307.22	-1293.115	0.5917
2D- $C_{60}$	0.7718	-1560.83	32,507.00	-12,547.893	0.5182
3D- $C_{60}$	1.1505	-192.42	3937.22	-2336.806	0.3583
Graphite	0.6268	-2260.64	47,083.70	-14,758.215	0.4415
Diamond*	0.8927	-305.93	6270.76	-2879.562	0.2847

\*for diamond the parameters  $v_s$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  and  $V_0$  were taken from ref. [8].

The calculation of shock pressure  $P_h$  and shock energy  $E_h$  for monolithic material and shock pressure  $P_{hp}$  for porous material with porosity  $m$  and initial specific volume  $V_{00} = mV_{0s}$  are carried out by the known formula of shock compression physics.

$$P_h = \frac{P_s - (\gamma / V)(E_s - E_s(x_0, T_0))}{1 - (\gamma / 2V)(V_0 - V)}, \quad (12)$$

$$E_h = E_s(x_0, T_0) + \frac{1}{2}(P_h + P_0)(V_0 - V), \quad (13)$$

$$P_{hp} = \frac{P_h(1 - (\gamma / 2V)(V_0 - V))}{1 - (\gamma / 2V)(V_{00} - V)}. \quad (14)$$

The temperature  $T_h$  along Hugoniot is found as the root of the equation

$$E_h - E_s = \int_{T_0}^{T_h} C_v dT, \quad (15)$$

where  $C_v = C_v(T_h)$  is the temperature dependence of isochoric heat capacity.

The temperature dependency  $C_v = C_v(T_h)$  of fcc  $C_{60}$  fullerite was taken from refs. [15, 16] (figure 5). The experimental data  $C_v(T_h)$  [15] within the range of 300–560 K and the data  $C_v(T_h)$  calculated by the methods of the statistical thermodynamics [16]

up to 1000 K were used for the solution of equation (15). The results [15,16] were approximated by an Einstein type function for  $C_v(T_h)$

$$C_v = 3R + a \frac{(b/T)^2}{(\exp(b/T) - 1)^2} \exp(b/T), \quad (16)$$

where  $a = 1328 \text{ J}/(\text{mol K})$ ,  $b = 1127 \text{ K}$ .

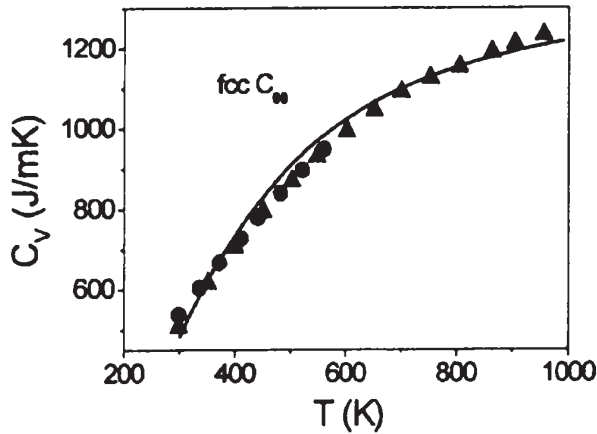


Fig. 5. Temperature dependence of  $C_{60}$  fullerite isochoric heat capacity. Points are experimental data [15], triangles are calculations [16], the curve is a fit to equation (16)

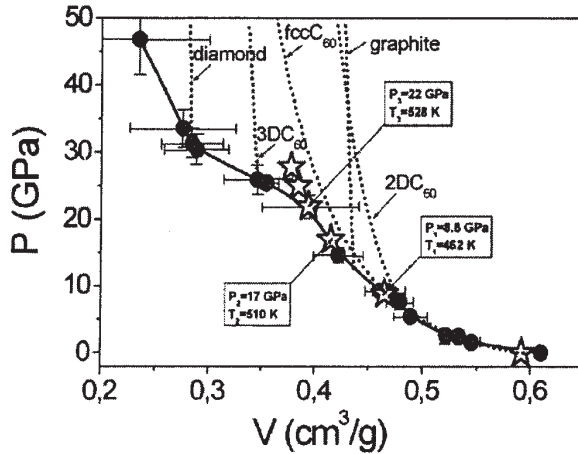


Fig. 6. Shock compression of carbon materials. The dotted lines are the calculations of the single shock Hugoniot of five solids with the use of parameters  $v_s$ ,  $S_p$ ,  $S_2$  from table 1 and formula (14) for initial density  $\rho_{00} = 1.64 \text{ g}/\text{cm}^3$ . The points and errors are the data [5] for single shock compression of porous ( $\rho_{00} = 1.64 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) fcc  $C_{60}$  fullerite. The stars are calculation of the thermobaric states of the step shock compression of monolithic ( $\rho_{00} = 1/V_0 = 1.69 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) fcc  $C_{60}$  fullerite with parameters  $v_s$ ,  $S_p$ ,  $S_2$  from table 1 and formulas (12) and (15).

The calculated Hugoniot (14) of carbon materials centred with regard to an initial state of porous  $C_{60}$  (initial density  $\rho_{00} = 1/V_{00} = 1.64 \text{ g/cm}^3$ , initial pressure  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ) are shown in figure 6. Figure 6 shows the same porosity experimental fullerite Hugoniot [5] as well. The calculated Hugoniot of fcc  $C_{60}$  fullerite coincides with the experimental Hugoniot up to 22 GPa within the limits of accuracy of the measurements. Around 26 GPa the calculated Hugoniot of 3D- $C_{60}$  are closer to the experimental points [5].

#### 4. Results of conductivity measurements of fullerite under step shock loading

Figure 7 shows the time dependency of the  $C_{60}$  fullerite single crystal sample conductivity and two manganine gauges pressure profiles at step increase of a shock pressure according to figure 1.

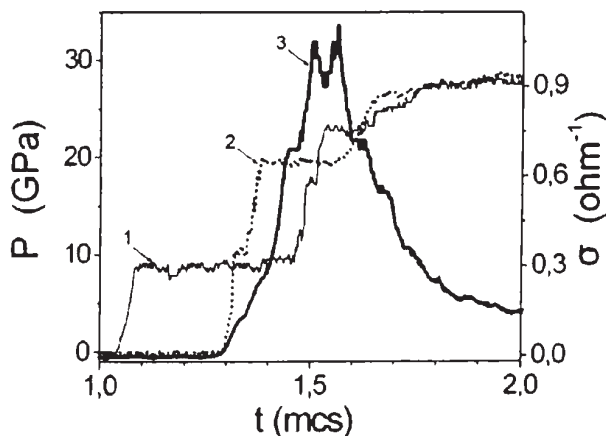


Fig. 7. The experimental profiles of the pressure  $P(t)$  and conductivity  $\sigma(t)$  of  $C_{60}$  fullerite step shock compression by the scheme of figure 1. 1 and 2, the first and second gauge pressure, respectively; 3, fullerite sample conductivity calculated by formula (1).

It is seen in the figure that the conductivity profile changes step by step in accordance with the step-like change of pressure. In this situation, the profile of conductivity contains only sloped and horizontal parts while vertical jumps of conductivity are absent. This means that the change of conductivity corresponds to the case  $\sigma_v \gg b\sigma_s$  in the scheme of figure 3. Therefore, the sample conductivity under shock compression is defined mainly by its volume component, and the surface conductivity can be neglected.

The numerical calculation of the shock wave interaction and the release wave in the cell of figure 1 was carried out to obtain details of the pressure-temperature dependence of the conductivity of fullerite under step shock loading. The one-dimensional flat flow corresponding to experiment (figure 1) was simulated. The numerical calculation was carried out using the modified 'individual partical-in-cell' method [17] at a flat uni-dimensional approach.

The following equations of state were used: for aluminium and copper - a multi-phase wide-range equation of state [18], for Teflon - the Mie-Grüneisen equation of state in the form of ref. [19]. The Mie-Grüneisen equation of state in the form (3) was used for  $C_{60}$  fullerite with parameters  $v_s$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  from table 1. The temperature of shock compressed fullerite was calculated by equation (15) with the use of the temperature dependence of heat capacity according to formula (16).

The results of this calculation for pressure  $P(t)$  and temperature  $T(t)$  profiles and the deformation of sample profile  $\eta(t)$  are shown in figure 8. Here, it is  $\eta(t) = h/h_0$ ,  $h = h(t)$  the current thickness of the  $C_{60}$  fullerite sample,  $h_0 = h(t_0)$ .

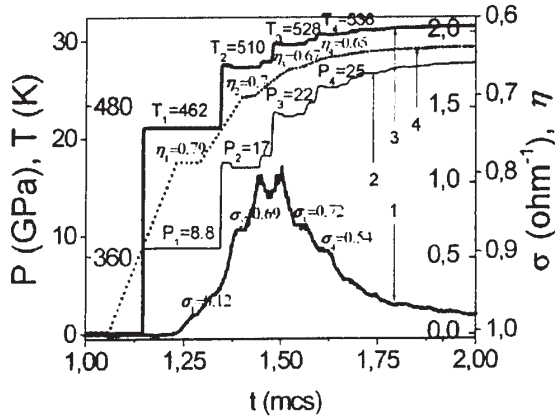


Fig. 8. Experimental conduction profile  $\sigma(t)$  – 1 and calculated profiles: the pressure  $P(t)$  – 2; the temperature  $T(t)$  – 3; the deformation  $\eta(t)$  – 4 for  $C_{60}$  fullerite at step shock compression by the scheme of figure 1. The pressure and temperature profiles refer to the sample centre.

The horizontal part  $\eta_i(t)$  of the  $\eta(t)$  profile indicates the moments when the whole sample is evenly compressed in  $\eta_i$  times, where it has conductivity  $\sigma_i$  and is under pressure  $P_i$  and temperature  $T_i$ . Figure 8 shows the change of conductivity  $\sigma_i$  with pressure  $P_i$ .

At the start of the first and the second steps, an increase in conductivity occurs. Then, in spite of continuing pressure increase, a decrease in conductivity follows. Between the second and the third steps, a shallow minimum of conductivity is observed. A reduction of conductivity exists at the third step of shock compression at pressure  $\sim 22$  GPa.

The pressure-temperature states dependence of the specific electroconductivity  $\sigma_v = \sigma_v(T, P)$  for  $C_{60}$  fullerite at step shock loading is shown in figure 9. It is determined by figure 8 as

$$\sigma_v = \sigma_v(P_i, T_i) = \frac{\sigma_i a}{b h_0 \eta_i}. \quad (17)$$

In general, behavior of the conductivity under step increase in pressure shown in figures 8 and 9 is the same as found in the work [3] - the conductivity changes non-monotonically under pressure. As it has been mentioned above, this effect



is interpreted in ref. [3] as a result of polymerization of  $C_{60}$  fullerite at shock pressure increasing. Figure 9 allows specifying the start of this process with pressure  $P_m \approx 19.8$  GPa and temperature  $T_m \approx 0.5(T_2 + T_3) \approx 520$  K.

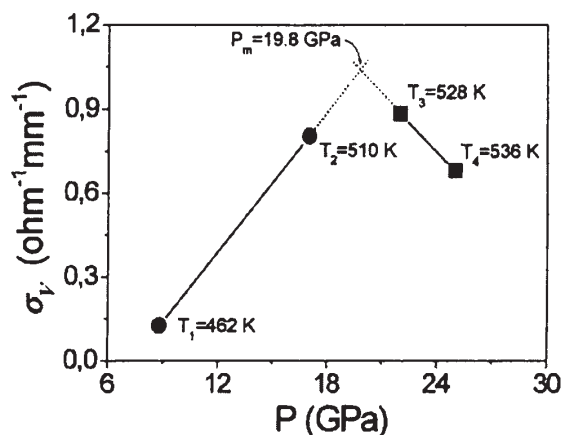


Fig. 9. Pressure-temperature dependency of the specific electrical conductivity  $\sigma_V = \sigma_V(T, P)$  of  $C_{60}$  fullerite at step shock loading.

The conductivity pattern in figure 9 is similar to the one at high-static pressure [20] - the conductivity has the extremum at some pressure. The extremum pressure coincides with  $P_m$ . In agreement with [20], the conductivity initially increases with increasing pressure up to 20 GPa followed by a decrease due to the collapse of  $C_{60}$  cage and the formation of an insulating amorphous carbon phase.

The pressures in the first three steps  $P_1$ ,  $P_2$  and  $P_3$  are close to the experimental and calculated Hugoniot of fcc  $C_{60}$  fullerite (figure 6). The pressures  $P_3$  and  $P_m$  practically coincide with the pressure of the first bent of the experimental  $C_{60}$  Hugoniot [5] in the area of  $\sim 20$  GPa and is close to the calculated 3D-  $C_{60}$  Hugoniot.

Studies of recovered samples after shock loading were carried out to identify the product of the transformation of  $C_{60}$  under step shock loading.

## 5. Results on shock-recovered samples

A special device was constructed for recovering of samples after step shock loading. In this device, the loading conditions were very close to those conditions in which the measurements of conductivity were produced by the scheme of figure 1.

The pristine and recovered samples analysed using the X-ray diffractometer DRON-4 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -radiation). Then the recovered sample was kept in toluene for 5 days. The indissoluble sediment of the sample was again analysed by X-ray diffraction. Absorption spectra of the clean toluene and the toluene, in which the sample was kept, was taken at wavelengths of 300–1000 nm. The photometric tests were carried out using the spectrophotometer Shimadzu UV-3101PCZU.

The recovered sample is partly soluble in toluene. The difference of absorption spectra of the solution in which the sample had been kept for 5 days and pure toluene

is shown in figure 10. As it is shown the largest peak of the absorption is at wavelength  $\lambda \approx 336$  nm that is typical for toluene  $C_{60}$  fullerene solution.

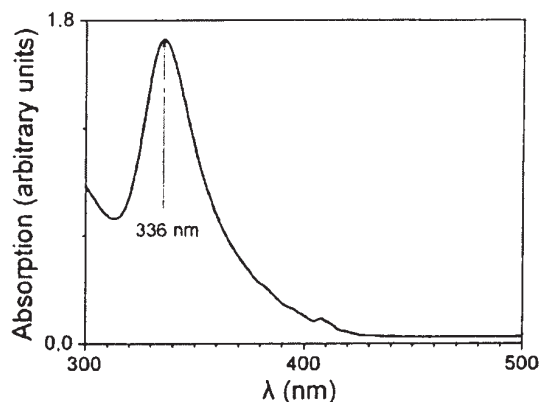


Fig. 10. The absorption spectrum of step shock-recovered  $C_{60}$  sample

The diffractograms of the samples before and after being in toluene are practically the same. The diffractograms of the pristine and recovered sample are shown in figure 11 (accordingly curves 1 and 2). The diffractogram of the recovered sample compared to the pristine sample contains all main peaks of  $C_{60}$  fullerite with fcc structure.

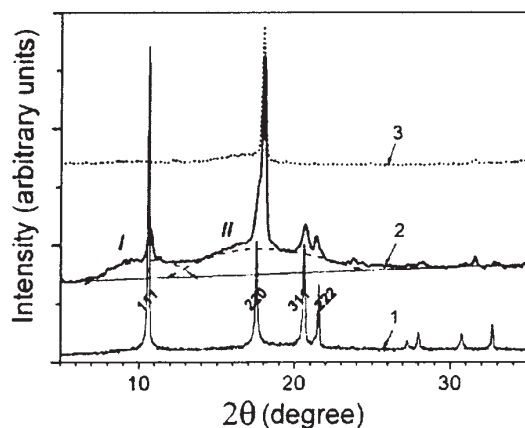


Fig. 11. The X-ray diffraction patterns of pristine fcc  $C_{60}$  (1), shock-recovered  $C_{60}$  sample (2) and pristine Teflon (3). Dashed arrows I and II - halo of shock-recovered sample diffraction pattern 2

The crystallites sizes of fcc phases in the direction, which is perpendicular to the plane (hkl) were evaluated by the formula  $D_{hkl} = \lambda / \beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$  where  $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$  is the wavelength of the X-ray radiation  $CuK_{\alpha 1}$ ;  $\beta_{hkl}$  and  $\theta_{hkl}$  - the width at half the height and the diffraction peak position, respectively. The results are listed in table 2. It is seen that as a result of shock compression, the crystallite size decreased by a factor of two to three.

Besides the pristine fullerite sample peaks, it is possible to see the peaks due to small Teflon particles in the sample (see the most intensive peak  $2\theta = 18.10^\circ$ , diffractogram 3 in figure 11). The diffractograms of Teflon samples before and after shock loading practically coincide. The halo  $I(7^\circ < 2\theta < 13^\circ)$  and partially the halo  $II(13^\circ < 2\theta < 24^\circ)$  on diffractogram 2 can be considered belonging to X-ray amorphous component of  $C_{60}$  fullerite, which formed as a result of the shock loading.

Some weak peaks, the nature of which is not clear yet, can be seen in diffractogram 2. These peaks can be related to the presence of nuclei of polymeric 3D phases in the sample, for instance the rhombohedral from ref. [21].

Therefore, the sample recovered after step shock compression to 28 GPa presents itself as a mixture of pristine fcc  $C_{60}$  phase and a toluene insoluble  $C_{60}$  fullerite phase. In other words, unlike as reported in ref. [20] where  $C_{60}$  cages are collapsed at 20 GPa, the  $C_{60}$  cages are intact at step shock compression.

Taking into account, the closeness of the calculated step shock Hugoniot and the Hugoniot of 3D- $C_{60}$  polymer (figure 6), as well as the results of shock recovered diffractometry samples (figure 11), it is possible to suppose that this  $C_{60}$  phase is a 3D- $C_{60}$  polymer. As a result, it can be concluded that the state of shock compressed fullerite at pressure exceeding  $P_m \approx 20$  GPa is a two-phase mixture of fcc  $C_{60}$  fullerite and X-ray amorphous nucleators of 3D- $C_{60}$  fullerite polymer.

Table 2

Crystallite sizes  $D_{hkl}$  of pristine and step shock-recovered fcc  $C_{60}$  fullerite sample determined from reflections (hkl).

Sample	$D_{311}$ (nm)	$D_{111}$ (nm)
Pristine $C_{60}$	84	63
Shock-recovered $C_{60}$	29	27

This conclusion allows reconstruct in detail the mechanism of the decrease of fullerite electroconductivity under shock loading due to the polymerization suggested in ref. [3]. As it is well known, polymeric phases are non-conductors. So the polymeric component of two-phase mixture fcc  $C_{60}$  fullerite and 3D- $C_{60}$  fullerite includes the nanodimensional nucleators of non-conductor material in a matrix of fcc  $C_{60}$  fullerite. Since as it is shown in ref. [2] that the fcc  $C_{60}$  fullerite at high-shock pressures is a conductor, the two-phase mixture represents the mixture of conducting and non-conducting components. So with increasing pressure, size and number of nucleators of the non-conducting polymeric phase a percolation effect decreases the electroconductivity of shocked fullerite sample.

## 6. Conclusions

The increase and subsequent reduction of specific electroconductivity of  $C_{60}$  fullerite single crystals at step shock compression up to 30 GPa has been measured.

The equations of state fcc  $C_{60}$  fullerite as well as 2D polymer  $C_{60}$  and 3D polymer  $C_{60}$  were determined.

The pressure-temperature states of  $C_{60}$  fullerite were calculated at the step shock compression up to 30 GPa and up to 550 K.

X-ray diffraction studies of shock-recovered samples have revealed a mixture of fcc  $C_{60}$  and X-ray amorphous component of fullerite  $C_{60}$ . The formation of the X-ray amorphous component starts at pressures  $P_m \approx 19.8$  GPa and for temperature  $T_m \approx 520$  K.

In the pressure range  $20 \text{ GPa} < P < 30 \text{ GPa}$  and temperature range  $520 \text{ K} < T < 550 \text{ K}$  the shock compressed fullerite appears as a two-phase mixture of fcc  $C_{60}$  fullerite and an X-ray amorphous phase presumably composed of the X-ray amorphous nucleators of polymer 3D-  $C_{60}$  fullerite.

The electroconductivity reduction of fullerite can be explained by the percolation effect caused by the change of pressure, size and number of polymeric phase nuclei.

### Acknowledgements

The authors thank M.G. Spirin for spectrophotometric metrology of  $C_{60}$  solution. This work was carried out under financial support of the programme of the Presidium Russian Academy of Sciences 'Investigations of matter under extreme conditions'.

### References

1. V.V. Brazhkin, A.G. Liapin, S.V. Popova *et al.*, JETP Lett. 76(11) 681-692 (2002).
2. Yu.A. Ossipyan, V.E. Fortov, K.L. Kagan *et al.*, JETP Lett. 75(11) 563-565 (2002).
3. Yu.A. Ossipyan, B.V. Avdonin, K.L. Kagan *et al.*, JETP Letters. 81(9) 471-474 (2005).
4. G.I. Kanel, A.M. Molodets and A.A. Vorobiov, Fiz. Gorenia I Vzriva 6, 884-891 (1974) (in Russian).
5. V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, A.Z. Zhuk *et al.*, Diam. Rel. Mater. 14(11-12) 1920-1923 (2005).
6. S.P. Marsh (Editor), *LASL Shock Hugoniot Data* (University of California, Berkrlsey, 1980).
7. A.M. Molodets, D.V. Shakhray, A.A. Golyshev *et al.* High Press. Res., 26(3) 223-331 (2006).
8. A.M. Molodets, High Press. Res. 25(4) 267-276 (2005).
9. T. Horikawa, T. Kinishita, K. Suito *et al.*. Solid State Communi. 114 121-125 (2000).
10. L. Pintschovius, O. Blaschko, G. Krexner *et al.*, Phys. Rev. B. 59 1121-1126 (1999).
11. J.M. Leger, J. Haines, V.A. Davydov *et al.*, Solid State Communi. 121 241-244 (2002).
12. M. Mezouar, L. Marques, J.-L. Hodeau *et al.*, Phys. Rev. B. 68 193414 (2003).
13. M. Hanfland, H. Beister and K. Syassen, Phys. Rev. B. 39 12598 (1989)
14. P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann *et al.*, Nat. Mater. 2 151 (2003).
15. Y. Jin, J. Chen, R. Mostovoy *et al.*, J. Phys. Chem. 96 5151 (1992).
16. V.V. Diky and G.J. Kabo, Russ. Chem. Rev. 69(2) 95-104 (2000).
17. V.V. Kim, I. V. Lomonosov, A.V. Matveychev *et al.*, *Computational Modeling of High Velocity Impact* (Preprint. IPCP RAS, Chemogolovka, 2005) (in Russian).
18. A. Bushman, G. Kanel, A. Ni *et al.* *Thermal Physics and Dynamics of Strong Impulse Actions* (Chemogolovka, 1988) (in Russian).
19. A.A. Bushman, I.V. Lomonosov and V.E. Fortov, *Models of Wide-Range Equation of States at High Energy Density* (Preprint, IVTAN 6-287, Moscow, 1989) (in Russian).
20. W. Qiu, S. Chowdhury, R. Hammer *et al.*, High Press. Res. 26(3) 175-183 (2006).
21. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina *et al.*, J. Rus. Chem. Soc. XLV(4) 25-34 (2001) (in Russian).

E.A. Steinman, S.V. Avdeev, V.B. Efimov, A.I. Ivanov, A.N. Izotov,  
A.V. Kalmykov, V.V. Kveder, E.V. Markov, V.P. Nikitskii, R.K. Nikolaev,  
Yu.A. Ossipyan, G.I. Padalko, N.S. Sidorov, A.V. Bazhenov,  
R.A. Dilanyan, S.S. Khasanov

## OPTICAL CHARACTERISTICS OF $C_{60}$ SINGLE CRYSTALS GROWN IN MICROGRAVITY CONDITIONS\*

This work is devoted to the growing and characterization of perfect  $C_{60}$  single crystals with the aim of further understanding of the physical properties of this material related to the low energy excited states which determine in a considerable degree its electronic properties, which, in turn, are important for its possible application. Here we present several characterization techniques based on optical properties of  $C_{60}$  crystals and the first results of the investigation of the  $C_{60}$  samples grown at the orbital space station "MIR".

### 1. INTRODUCTION

One of the most symmetrical molecule  $C_{60}$  was discovered in 1985 [1] and it has attracted a great attention of scientists of all the world since that time. However, a comprehensive investigation of  $C_{60}$  started only five years later, when in 1991 [2] a simple technique was developed for synthesizing macroscopic amounts of the  $C_{60}$  powder. The  $C_{60}$  molecule belongs to the icosahedral point group  $Ih$ . 60 carbon atoms form 12 pentagons and 20 hexagons. The total set of C — C bonds decomposes into two subsets. Namely, C — C bonds shared between neighboring hexagons are double bonds, and C — C bonds formed by pentagons and hexagons are single ones.

The single crystal X-ray diffraction at room temperature shows that the  $C_{60}$  molecules are centered on sites of a face-centered-cubic (FCC) lattice,  $a_0 = 1.42$  nm, with a high degree of rotational disorder. The center-to-center distance between neighboring molecules is 1 nm; the calculated [2]  $C_{60}$  diameter is 0.71 nm. It implies a weak Van-der-Waals bonding of the crystal.

The crystal is quite soft, with the compressibility at a low pressure along any axis which is comparable to that of graphite along its  $c$  axis.

---

\* Journal of Low Temperature Physics. – 2000. – Vol. 119, N 3-4. – P. 223–232.

Taking into account that the electron density fluctuates on the surface of the molecule, varying from the maximum value in a double bond locality to the minimum one in the centers of pentagons, one can expect the angular dependence of the Coulomb interaction energy of adjacent molecules. Nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray investigations clearly indicate the existence of the dynamic disorder (presumably free rotations of molecules) [3, 4] which decreases with decreasing the temperature. In other words, at a low temperature  $C_{60}$  molecules become fixed in the sense of rotation relative to neighbor molecules, which, in turn, is important for the crystal structure due to the weak bonding of the crystal.

This implies several possible low-temperature structures and corresponding structural transitions. One of the most studied transitions is the phase transition from the orientationally disordered FCC structure to the low temperature simple cubic (SC) structure at 260 K [4].

In the low temperature phase the Coulomb interaction energy depends on the mutual orientation of neighbor  $C_{60}$  molecules. Two minima correspond to the situation when the short bond (electron excess) of one molecule faces the electron-poor pentagon and hexagon faces of a neighbor. The relative difference between these two minima is 10 meV whereas the height of the barrier is about 300 meV. Actually the height of this barrier is the cause that the occupation of these two levels does not correspond to their energy difference but is determined by the rate of cooling. It means that at a low temperature the fullerites can exist in different ordered states or in a glassy state. Really we may tell about the freezing of the defect structure at  $T$  below 90 K, when  $C_{60}$  molecules have not thermal possibilities to change their position.

The electronic structure of fullerenes has been the subject of extensive experimental and theoretical investigations, since macroscopic quantities of this material became available. Although solid  $C_{60}$  is expected to retain much of its respective molecular character due to the weak bonding, the studies of photoexcitations in solid  $C_{60}$  have shown many properties, which are different from those of molecular  $C_{60}$  in a solution. The degeneracy of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals of  $C_{60}$  results in a set of close lying low-energy excited states which, according to the common parity of these molecular orbitals, are of a gerade symmetry. Electronic transitions between these states and the ground state are symmetry forbidden [5]. The first allowed transition to the non-degenerated  $T_{1u}$  level lies in the ultraviolet. Nevertheless the solutions of  $C_{60}$  are magenta and a solid material is black. The strong transitions are observed in the absorption spectrum starting from about 1.6 eV. It can be explained as a result of the sufficient electron-vibration coupling to the modes of the appropriate symmetry, so the oscillator strength can become large enough to activate these parity forbidden transitions.

Actually it means that fullerites take an intermediate position between pure molecule crystals and semiconductors. This peculiarity makes them very interesting for the investigation from experimental and theoretical points of view.

Even a short description of the properties of  $C_{60}$  fullerites shows that electronic properties of this material, as any semiconductor, are very sensitive to the crystal quality. It means that many of its electrical and optical properties, which are related to the lowest excited states, can be defined by structure defects. Therefore, in spite of the

large body of experiments even now the problem of growing of the perfect and pure fullerite single crystals is urgent.

## 2. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSIONS

The fullerite single crystals containing 99.99%  $C_{60}$  were grown from the gas phase. To remove volatile impurities, the powder was held for several hours at a temperature of 250°C in a dynamic oil-free vacuum, after which vacuum sublimation was performed three times. The crystals were grown in a furnace with temperature gradient. The sublimation temperature was 550°C and the crystallization temperature was 530° C. The growth time of crystals with linear dimensions up to 3 mm was 8–10 h. This process allowed us to prepare well faceted single crystals. Since the  $C_{60}$  crystals are extremely soft at 500°C, the gravitational force is enough to cause their plastic deformation during growth and create a large density of dislocations. Therefore, the crystal growth in a microgravity conditions is a very promising technique to produce perfect crystals.

The first experiment of growing of fullerenes in microgravity condition was performed in Space station "MIR". The ampoules with a compacted crystal powder were placed into a specially designed container in such a way that after introducing of this container to the furnace the ampoules were to be in a proper temperature conditions. There were several ampoules in a cassette slightly shifted along the axis of the furnace for the case of accidental deviation of the real temperature gradient from the set one. Taking into account that it took several years to find out an optimum procedure for the preparation of perfect well faceted crystals in a laboratory conditions, we consider the first experiment to be very successful, because in several ampoules we found crystals of a high quality. Fig. 1 illustrates the image of one of these crystals.

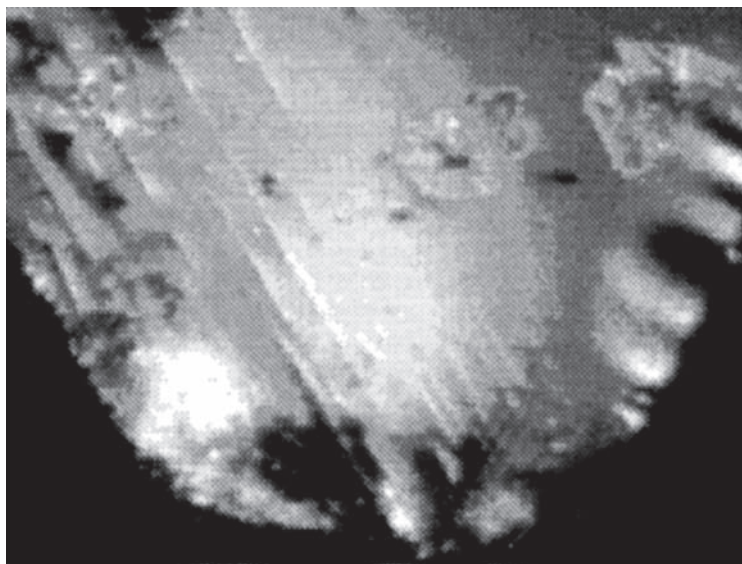


Fig. 1. Photo of fullerite crystal growth in Space Station "MIR".



The crystals were not so well shaped as the best ones grown in a laboratory conditions and the quality of their surfaces was not mirror. One possible reason of it could be the continuous chaotic rotation of the crystals grown in the condition of microgravity. At least some of them which were grown in the time intervals in which the crew had a rest (no movements and vibrations) look much better.

We have studied the photoluminescence (PL), photoluminescence excitation (PLE), and adsorption spectra of  $C_{60}$  single crystals grown at the "MIR" station and compared to the best crystals grown in our lab. Fig. 2 illustrates schematically the setup. The light of halogen lamp (HL) goes through a condenser (K1), a monochromator (MDR) and another condenser (K2) and falls on the sample placed into the varied temperature cryostat (GFC).

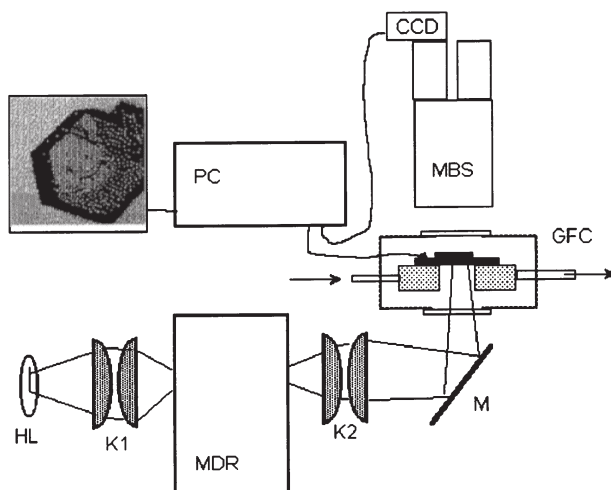


Fig. 2. The scheme of experiments.

After passing through the sample the light is analyzed by a microscope (MBS) and the image is registered by a CCD camera and stored by a computer (PC). The setup allows us to control the temperature of the sample and to make pictures at the temperatures pre-assigned automatically.

In the energy region below the absorption edge, the transparency of  $C_{60}$  crystals depends on their structure, therefore the image analysis allows us to investigate a spatial distribution of the FCC-CS transition.

The Fig. 3 shows photographs of  $C_{60}$  single crystal obtained in the monochromatic transmitted light with an energy of 1.71 eV as the sample temperature is lowered. The first and final pictures correspond to FCC and SC structures, respectively, while the others illustrate the intermediate stages of the transition. It is clear from these selected pictures that the SC phase propagates nonuniformly through the sample. It starts at some defects that work as nucleation points for the phase transition. This allows us to estimate the quality of the sample: in a sample of a bad quality with a high density of dislocations and other defects, the phase transition looks very homogeneous and the temperature hysteresis is small.

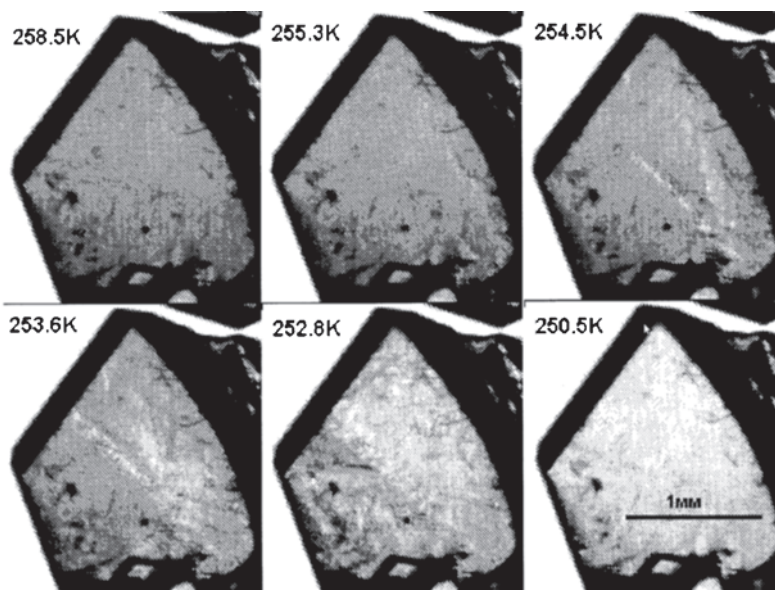


Fig. 3. Photo of fullerite single crystals in the transmitted light at different temperatures

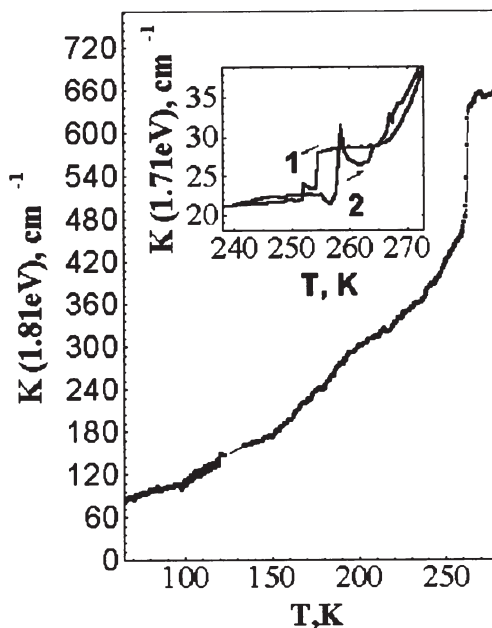


Fig. 4. Temperature dependence of the integrated absorption coefficient for the light with an energy of 1.81 eV in a  $C_{60}$  single crystal. The insert shows the absorption coefficient of light with  $E = 1.71$  eV: at cooling of the sample (curve 1) and at heating (curve 2)

These pictures allow us to analyze the temperature dependence of absorption in any chosen place of the sample. Fig.4 shows such a dependence for the light absorption with an energy of 1.81 eV, obtained as the sample temperature increases.

A sharp increase in the absorption is observed at 260 K. The  $K(T)$  curve has a smooth character below 260 K, but it clearly exhibits a change in the slope at 95 K and a hump at 150–180 K. The former feature is probably associated with the transition to the so called "orientational glass" caused by "freezing" of the orientation jumps of the molecules between the PF and HF orientations. The nature of the feature at 150-180 K is still unclear. We note that the X-ray data [6] also point to the existence of some peculiar anomalies in this region. In particular, the intensity of the (7 10 0) reflection, which should appear immediately after the orientational phase transition, is anomalously weak at  $T > 180$  K for some reason, and it increases sharply only at 180 - 170 K.

The inset in the Fig. 4 shows the temperature dependence of the absorption of the light with an energy of 1.71 eV in the region of the sample with dimensions of  $0.15 \times 0.15$  (mm<sup>2</sup>). Curve 1 was observed as the temperature was lowered, and curve 2 was obtained as it was raised. It can be seen, first, that there is a significant hysteresis and, second, that the absorption varies nonmonotonically and there is a series of features.

Fig.5 shows an example of the absorption spectrum. There is a small structured absorption band in the energy range below 1.81 eV (see inset in Fig.5) which has the intensity different from sample to sample, and which is attributed by us to defects.

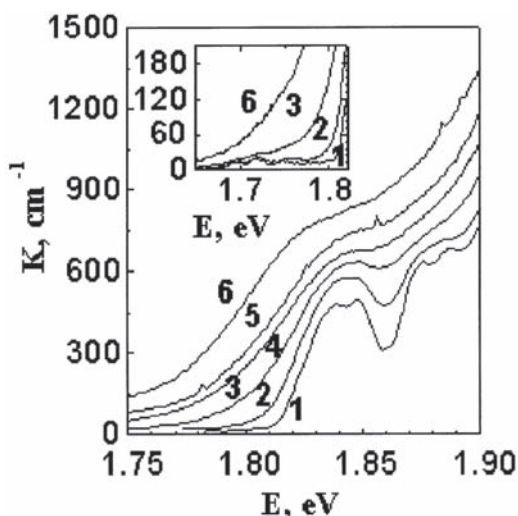


Fig. 5. Absorption spectra of a  $C_{60}$  single crystal at various temperatures: 1 – 19, 2 – 108, 3 – 192, 4 – 245, 5 – 256, 6 – 260 K. The inset shows the low-energy part of the absorption spectra

However when this energy is higher, the absorption grows rapidly and in the same way for different samples. One can see that the same set of absorption lines is again repeated but with a higher intensity and energy shift equal to the well known vibrations of a  $C_{60}$  molecule. Combining these data with PLE measurements and a temperature

dependence of PL line intensities we have drawn to the conclusion that the absorption line with the energy of 1.815 eV is caused by the free exciton direct excitation.

Curves 1 to 6 show the absorption spectra of a  $C_{60}$  single crystal at several temperatures. It is clearly seen that the difference between curves 5 and 6 is the largest in spite of the temperature step is much less than that for other curves. In this temperature range the crystal structure of  $C_{60}$  undergoes the order - disorder transition. Therefore it is not surprising that the change in the absorption is maximal in this temperature range. It is important for us that the absorption spectrum is very sensitive to the phase transformation in a  $C_{60}$  sample. Therefore this phenomenon was put into the basis of the setup for the characterization of  $C_{60}$  samples.

The same effect of the transition into "the glassy-like state" at a low temperature is well visible by heat transport in the  $C_{60}$  samples. The investigation of the thermal conductivity  $k(T)$  allows us to study such a micro property of a crystal as the phonon-phonon scattering and phonon-defect interactions. It allows us to obtain the information on the main feature of defects in the crystal. The temperature dependences of the thermal conductivity for  $C_{60}$  samples prepared by different methods (see Fig. 6) show that for the single crystal the phonon scattering (solid line) is determined by phonon-phonon scattering mechanisms, and another mechanism appears only at the lowest temperature, namely the scattering on orientation defects [7].

As for the compacted samples, which obviously have a poor quality as compared to a single crystal, the dependence differs drastically. Though the thermal conductivity of the samples prepared from the  $C_{60}$  powder and compacted at pressures up to 7 kbar demonstrated the amorphous-like behavior, the transition into the "oriental glass" state appears when decreasing the absolute value of  $k(T)$  (cross and circle). The polymerized sample has no such the feature, because the  $C_{60}$  molecules in it are polymerized and have the restriction for orientation rotation (diamond).

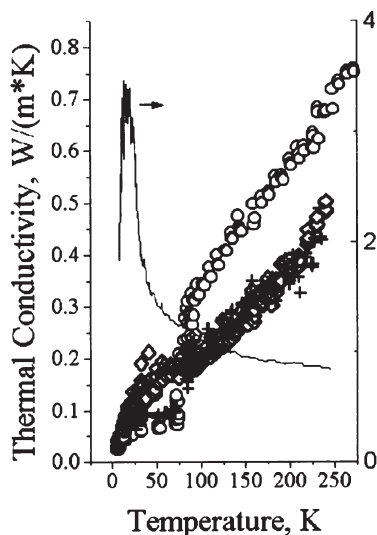


Fig. 6. Temperature dependence of the thermal conductivity for some samples prepared under different conditions. Reproduced from [7]

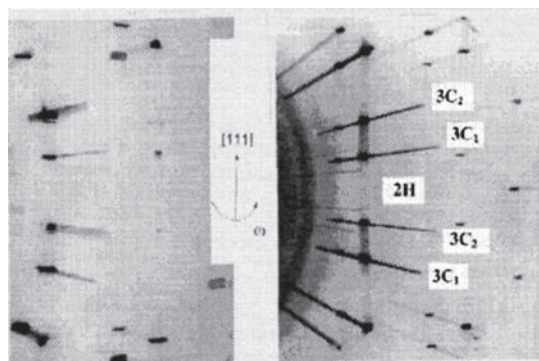


Fig. 7. X-ray oscillation pattern of the two fullerite samples: left-side photo - perfect crystal and right-side photo - twinned one. 3C - cubic close packed structure, 2H - hexagonal close packed structure

The preliminary investigations of the first few crystals grown in microgravity conditions in a "MIR" space station show that their quality is comparable to the best samples grown in our lab. The X-ray analysis revealed that the crystal samples, which were grown without special precautions, in general are so called growing twins, where samples are composed of bulk single crystals, connected to each other by (111) facets. These (111) are twin planes.

Besides there is a considerable density of stacking faults, which caused the formation of hexagonal close packed slabs. So, in X-ray reflections the diffuse traces were observed, as in Fig. 7.

### 3. CONCLUSION

In conclusion, we'd like to say, that in spite of the spacelab the samples have a quality similar to that of the best earthlab samples, we can consider the first experiment on growing of fullerite crystals under microgravity conditions to be successful, because according to the first attempt: (i) there were grown several crystals; (ii) a strong influence of vibrations was revealed during the experiment; (iii) now we have got new ideas how to improve experimental conditions.

### References

1. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318, 162 (1985).
2. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* 347, 354 (1990).
3. R. Tycko et al., *Phys. Rev. Lett* 67, 1886 (1991).
4. P. A. Heiney et al., *Phys. Rev. Lett* 66, 2911 (1991).
5. F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* 97, 6496 (1992)
6. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* 18, 219 (1992).
7. V. B. Efimov, L. P. Mezhev-Deglin, R. K. Nikolaev, *Mol Mat* 11, 17 (1998).

Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, A.V. Palnichenko, O.M. Vyaselev,  
M.V. Kartsovnik, M. Opel, V.V. Avdonin, D.V. Shakhrai,  
N.V. Biktimirova, A.A. Golyshev

**SUPERCONDUCTIVITY OF C<sub>60</sub> FULLERITE  
INTERCALATED WITH Ca BY MEANS OF SHOCK-WAVE  
PRESSURE TECHNIQUE\***

C<sub>60</sub> fullerite has been Ca-intercalated under high pressure up to 240 kbar induced by a shock-wave. Conductance of the samples exposed to shock-wave pressure has been measured. Magnetometric measurements have revealed superconductivity of the intercalated samples at 4.7, 9.9, and 30 K.

**1. Introduction**

Within the variety of fullerene-based compounds [1], there are superconductors having superconducting transition temperature ( $T_c$ ) as high as 30 K [2, 3]. Wide choice of techniques for synthesizing new materials of this family gives good chances to find superconductors with even higher transition temperatures [4]. Most of the known superconductors of this family are fullerites intercalated with alkali, alkali-earth, or rare-earth metals [1–5]. Traditionally, the fullerites are intercalated using vapor-phase or liquid-phase techniques [1]. However, intercalants with low vapor pressure or high melting temperature of the order of 1000 K require high temperature (~1000 K) for the intercalation reaction. Moreover, practical time scale of the intercalation process for traditional methods ranges from several minutes to hundreds of hours [1, 6] due to diffusive origin of the intercalation process. Prolonged high-temperature heating during the intercalation reaction may cause incidental interaction of intercalant with material of the reaction chamber or evaporation of fullerene molecules, that essentially obstructs applicability of traditional methods.

A possible solution to this problem can be pressure-stimulated intercalation [7, 8] which is much more effective from the viewpoint of both thermodynamics and kinetics. This approach is potentially efficient because intercalation processes are usually followed by essential negative volumetric effect (30–60%), i.e. the volume of synthesis

---

\* Chemical Physics Letters. – 2008. – Vol. 457. – P. 74–77.

product is much smaller than initial total volume of reagents. High pressure applied to the reactant system may therefore stimulate the intercalation. To be more specific, the high pressure method was a success in synthesizing superconducting graphite intercalated compounds with high alkali metal concentrations,  $C_2Li$ ,  $C_2Na$  and  $C_3K$  [7]. Traditional vapor-phase and liquid-phase methods give much more poor metal content in related compounds,  $C_6Li$  and  $C_8K$ , while Na would not intercalate graphite at all [6].

The pressure applied to the system can be elevated up to hundreds of kilobars by using shock waves [9, 10]. The shock-wave impact, usually a few microseconds long, is much shorter than the intercalation reaction time for any of the methods mentioned above. Therefore, productive intercalation using this technique would imply diffusion rate of intercalant to the host matrix many orders of magnitude higher than in traditional techniques. This may provide additional information about intercalation dynamics and diffusion mechanisms of the reactants.

In this Letter we report on the attempt to use shock-wave pressure method for calcium intercalation of  $C_{60}$  fullerite. The choice of the reaction components is motivated by the perspective to compare the result with the product of traditional techniques which is known to be a superconductor with  $T_c = 8.2\text{--}8.8\text{ K}$  [11–13].

## 2. Experimental methods

The samples were synthesized in copper chambers using shock-wave pressure technique described earlier in Refs. [9, 10, 14]. The starting reactants were 99.99 %-pure  $C_{60}$  fullerite single crystals crushed to powder and 99.5 %-pure  $\sim 200\ \mu\text{m}$  grain size calcium powder, mixed in 2:1 volume ratio. Prior to the synthesis the mixture was compacted to  $\sim 1.45\ \text{g}/\text{cm}^3$  to reduce sample porosity. All manipulations associated with stoichiometry control and sample compacting were made in helium atmosphere to avoid oxidation of calcium powder.

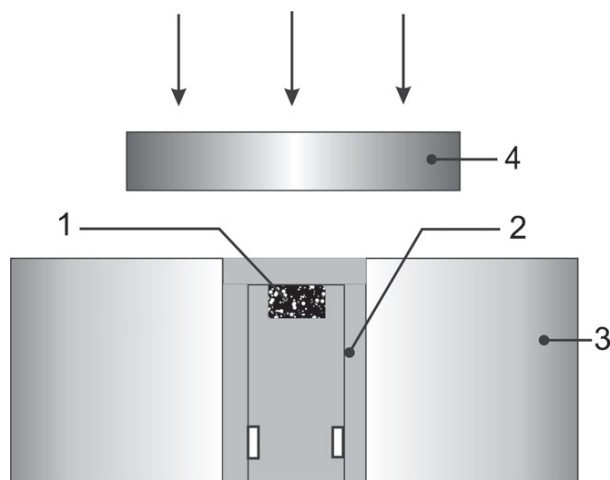


Fig. 1. Layout of the shock-wave pressure setup. 1 – Sample, 2 – copper chamber, 3 – steel guard ring, 4 – aluminium impactor.



Fig. 1 shows layout of the shock-wave setup for pressure-induced intercalation. Compacted sample (1), 10 mm in diameter and 1.3 mm thick, resides in copper chamber (2) placed inside steel guard ring (3) protecting it from deformation. Aluminum impactor (4) accelerated up to 2.6 km/s by explosion products hits the chamber lid. The impact generates in the sample a planar shock wave up to ~240 kbar monitored by manganin pressure gauge [9, 10, 14].

Dynamic load is known to heat the sample due to dissipation processes in the shock wave, which however can be controlled by adjusting the shock-wave setup. Besides, maximum temperature of the sample depends on its physical and chemical properties, as well as on processes in the sample during the shock-wave impact [15]. For the current experiment, the estimated maximum temperature of the sample during the shock-wave impact is less than 500°C. Conductivity of the samples during the shock-wave impact was measured in a separate series of experiments using a 500 MHz-bandwidth oscilloscope Tektronix TDS-744A, as described in Refs. [9, 10, 14].

The synthesis products, thermodynamically unstable and chemically active under normal conditions, were stored in liquid nitrogen to prevent their degradation.

Primary measurements of the dynamic magnetic susceptibility,  $\chi(T)$ , of the synthesis products were performed in the temperature range 4.2–100 K. A home-made set-up involving a mutual inductance technique at frequency 623 Hz in driving field ~0.1 Oe was used for the measurements. The set-up was calibrated using superconducting references (Pb, Nb) shaped similar to the samples in study. The samples subjected to magnetic measurements were quickly moved from liquid nitrogen into the measurement insert and dipped into liquid helium bath. The sample temperature during these manipulations did not exceed 100 K.

Later on the samples were aged in nitrogen gas under normal conditions. Superconductivity of the aged samples was studied using Quantum Design MPMS XL7 SQUID magnetometer.

Crystal structure of the samples synthesized was investigated by X-ray powder diffraction measurements using Siemens D-500 diffractometer. The samples covered by degassed silicon grease to prevent oxidation, were studied under normal conditions. X-ray scattering data were acquired in Bragg-Brentano geometry, Fe K $\alpha$  radiation.

### 3. Experimental results and discussion

X-ray analysis has shown that the samples in study are high-pressure phases thermodynamically unstable under normal conditions. The instability manifests itself in continuous modification of the diffraction pattern with varying exposure time of the X-ray measurements, unrelated to calcium oxidation. Finally, under normal conditions the samples degrade to the equilibrium state which is a mixture of multiple new crystallographic phases unknown to structural data bases. That is why crystal structure of the samples stabilized under normal conditions cannot be unambiguously determined. However, no diffraction peaks related to the initial and hardened crystalline C<sub>60</sub>, calcium carbides, diamond, or other known graphite-related structures were observed in the diffraction patterns. We therefore conclude that C<sub>60</sub> component in the initial sample composition has reacted entirely, forming new intercalation compound(s).

Time dependences of pressure and the sample conductance recorded during the shock-wave impact applied to the mixture of  $C_{60}$  fullerite and Ca powders,  $Ca/C_{60}$ , are shown in Fig. 2a. The same plots for pristine  $C_{60}$  fullerite are shown in Fig. 2b for the reference. The observed in Fig. 2 recovery of the sample conductance after the release of the dynamic load assumes intact fullerene-base structure. This assumption has been proved for shock-wave treated pristine  $C_{60}$  fullerite in recent publications [9, 10, 14].

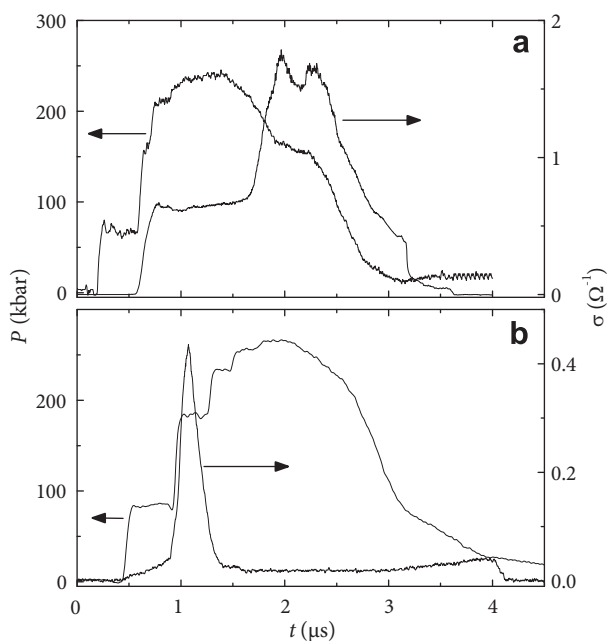


Fig. 2. Pressure,  $P$ , and the sample conductance,  $\sigma$ , in function of time during the shock-wave impact: (a) for the compacted mixture of Ca and  $C_{60}$  fullerite; (b) for pristine  $C_{60}$  fullerite

Fig. 3 shows temperature dependence of the dynamic magnetic susceptibility,  $\chi(T)$ , of the  $Ca/C_{60}$  sample stored after synthesis in liquid nitrogen. A sharp step-like change of the susceptibility at 9.9 K is clearly visible. The size of the diamagnetic response in  $\chi(T)$  observed upon cooling,  $\approx 7 \times 10^{-2}$ , assumes the superconducting transition in the sample and infers  $\sim 90\%$  diamagnetic shielding of its volume.

After the sample has been kept for a month under normal conditions in nitrogen gas, the diamagnetic response associated with the superconducting transition became lower than the measurement sensitivity  $\sim 5 \times 10^{-7}$  emu. Further magnetic measurements on this sample were made using SQUID magnetometer.

Diagram in the inset in Fig. 4 illustrates the measurement cycle. Initially, the sample was cooled in zero magnetic field down to 2 K (arrow  $a$  on the diagram). Then the magnetic field,  $H$ , was switched on (b), followed by warm-up (c) and measurement of the magnetic moment of the sample,  $m_{ZFC}(T)$  (zero field cooling). During the subsequent cooling to 2 K in the external field (d), the  $m_{FC}(T)$  (field cooling)

curve was recorded. The magnetic field was then switched off (*e*) and the  $m_Q(T)$  (quench) dependence was measured upon heating (*f*). Fig. 4 shows temperature dependences of the magnetic moment normalized to external magnetic field,  $m(T)/H$ . Presented are the ZFC curves taken in  $H = 30, 50,$  and  $100$  Oe, the FC curve in  $H = 50$  Oe, and the Q curve measured after cool-down in  $H = 50$  Oe ( $m_Q(T)$  is normalized to 50 Oe).

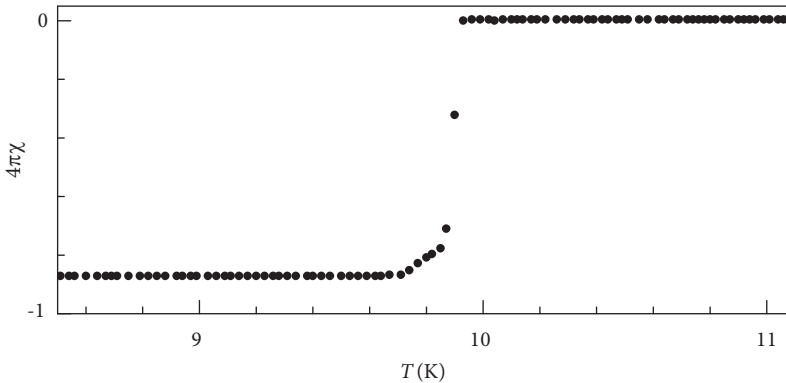


Fig. 3. Temperature dependence of the dynamic magnetic susceptibility of the shock-wave Ca-intercalated  $C_{60}$  measured immediately after synthesis

The ZFC and FC curves demonstrate at  $\approx 4.7$  K a step-like diamagnetic anomaly which is much more pronounced on the ZFC plots. Unlike the FC case, on the ZFC curves below  $\approx 30$  K this anomaly is superimposed with another diamagnetic response that gradually develops upon cooling. Besides, this additional response in  $m_{ZFC}(T)/H$  becomes smaller in going from  $H = 30$  Oe to  $100$  Oe. As to  $m_Q(T)/H$ , it is nearly symmetric to  $m_{ZFC}(T)/H$  for  $H = 50$  Oe with respect to the T-axis.

The observed difference between the ZFC and FC regimes of  $m_Q(T)/H$ , as well as the behavior of  $m_Q(T)/H$  indicate to superconducting nature of the diamagnetic signal. Stronger diamagnetism in the ZFC plots results from shielding of the magnetic field applied below the superconducting transition temperature, while weaker diamagnetic signal in  $m_{FC}(T)/H$  is partial expulsion of magnetic flux at  $T < T_c$  (i.e. Meissner effect) from strongly pinned type-II superconductor, or from inhomogeneous superconductor containing normal inclusions. Reduction of the diamagnetic signal with field observed in the ZFC plots relates with either vortex penetration into type-II superconductor or partial suppression of superconductivity in inhomogeneous superconductor. Finally, the seemingly paramagnetic behavior of  $m_Q(T)/H$  results from the magnetic flux trapped by surface supercurrents originated due to the quench of external magnetic field at  $T < T_c$ .

The features of  $m(T)/H$  curves in Fig. 4 evidence two superconducting phases, one with  $T_c \approx 4.7$  K, and another one, vastly inhomogeneous, with an onset at  $T_c \approx 30$  K. However, the total superconducting fraction in the aged sample is very small. The maximum diamagnetic shielding signal  $m/H \approx 2 \times 10^{-7}$  emu/Oe observed in  $H = 30$  Oe at  $T = 2$  K (Fig. 4) corresponds to superconducting fraction 0.1% out

of  $\sim 3 \text{ mm}^3$  volume of the sample in study, while immediately after synthesis it was  $\sim 90\%$  (Fig. 3).

Summarizing, the impact of shock-wave pressure to the mixture of calcium and  $\text{C}_{60}$  fullerite has resulted in superconducting compounds having  $T_c$ 's of 4.7 and 9.9 K, as well as an inhomogeneous phase with superconductivity onset at  $T_c \approx 30 \text{ K}$ . The synthesized superconductors are apparently Ca-intercalated fullerites since shock-wave impacted  $\text{C}_{60}$  molecules are believed to remain intact [9, 10, 14]. The superconducting transition temperatures of the shock-wave intercalation product differ essentially from  $T_c = 8.4 \text{ K}$  of the liquid-phase Ca-intercalated fullerite  $\text{Ca}_5\text{C}_{60}$  [11, 12], as well as from  $T_c = 8.2 - 8.4 \text{ K}$  and  $T_c = 8.7 - 8.8 \text{ K}$  of fullerite intercalated with calcium through thermal decomposition of calcium azide [13]. This evidences new superconducting phases of Ca-intercalated  $\text{C}_{60}$  fullerite. It should be emphasized that the superconductivity onset temperature 30 K observed in this study is way beyond known  $T_c$ 's for Ca/ $\text{C}_{60}$  system, approaching the record-high  $T_c = 33 \text{ K}$  achieved for fullerite-based superconductors [2].

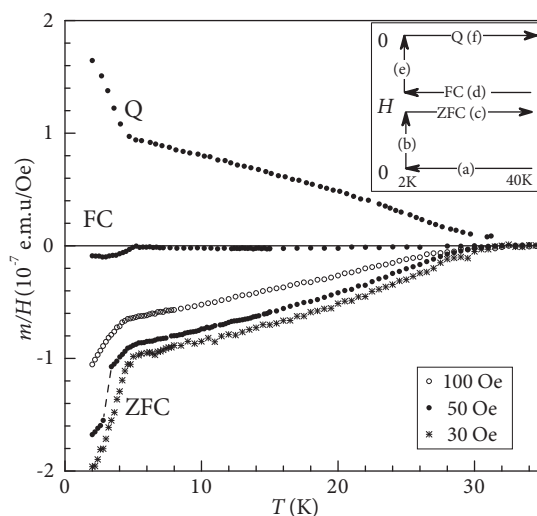


Fig. 4. Temperature dependences of magnetic moment normalized to magnetic field,  $m(T)/H$ , for the aged  $\text{Ca}/\text{C}_{60}$  sample. Top right diagram illustrates measurement cycle. Curve notations: ZFC – zero-field cooling,  $H = 30, 50$  and  $100 \text{ Oe}$ ; FC – field-cooling,  $H = 50 \text{ Oe}$ ; Q – quench, precooled in  $H = 50 \text{ Oe}$  (see text).

The  $\text{Ca}/\text{C}_{60}$  compounds synthesized in this work are high-pressure phases, thermodynamically unstable under normal conditions. This infers from the strong decrease of the superconducting fraction observed after aging the sample under normal conditions, cf. Figs. 3 and 4, and from the  $\approx 0.5 \mu\text{s}$  lag of the sample conductance after the dynamic load release, Fig. 2a.

The shock-wave method applied in this study can be considered a variant of pressure-induced intercalation techniques. Effectiveness of these methods results from essential negative volumetric effect accompanying the intercalation process [8]. More-

over, as long as the shock wave does not break  $C_{60}$  molecules, we believe that its energy goes into kinetic energy of Ca atoms and  $C_{60}$  molecules, initially weakly bonded in the f.c.c. cubic cell by intermolecular Van der Waals interaction. This assists atomic and molecular rearrangements promoting the intercalation process. For comparison, in the traditional solid phase intercalation method it takes 1–20 h at 550–600°C to form  $Ca_5C_{60}$  compound [11, 12], whereas under the conditions reported here the intercalation reaction has completed within a few microseconds at  $\approx 500^\circ\text{C}$ .

### Acknowledgements

We thank Dr. O.G. Rybchenko for structural characterization of the samples, N.A. Belov for technical assistance, A.M. Molodets and Prof. V.E. Fortov for helpful discussions. Financial support of the Russian Academy of Science through Program P-09 'Studies of matter under extreme conditions' and Subprogram 'Thermal physics of extreme condition of matter' is gratefully acknowledged.

### References

1. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *The Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
2. K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Nature* 352 (1991) 222.
3. S.P. Kelty, C.-C. Chen, C.M. Lieber, *Nature* 352 (1991) 223.
4. O. Gunnarsson, *Alkali-Doped Fullerenes: Narrow-Band Solids with Unusual Properties*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 2004.
5. M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, T. Yamamoto, R. Kumashiro, K. Tanigaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) S83.
6. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* 51 (2002) 1.
7. I.T. Belash, A.D. Bronnikov, O.V. Zharikov, A.V. Pal'nichenko, *Synth. Met.* 36 (1990) 283.
8. V.V. Avdeev, O.V. Zharikov, V.A. Nalimova, A.V. Pal'nichenko, K.N. Semenenko, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 92 (1987) 1423 (*Sov. Phys. JETP* 65 (1987) 800).
9. Yu. A. Osipyan et al., *JETP Lett.* 75 (2002) 563.
10. Yu. A. Osipyan et al., *JETP Lett.* 81 (2005) 471.
11. A.R. Kortan et al., *Nature* 355 (1992) 529.
12. J.E. Schirber, W.R. Bayless, A.R. Kortan, N. Kopylov, *Physica C* 213 (1993) 190.
13. H. Araki, N. Yamasaki, A.A. Zakhidov, K. Yoshino, *Physica C* 233 (1994) 242.
14. A.M. Molodets et al., *High Pressure Res.* 27 (2007) 279.
15. Ya. B. Zeldovich, Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamics Phenomena*, Academic Press, New York, 1966.

---

## СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ЮРИЯ АНДРЕЕВИЧА ОСИПЬЯНА

*От составителя.* Материал расположен в хронологическом порядке. Внутри года публикации приведены в алфавитном порядке названий сначала на русском языке, затем на английском. В списке соавторов фамилия Ю.А. Осипьяна каждый раз не упоминается. При наличии одной статьи в отечественном и иностранном издании, приводится публикация на русском языке. Список дополнительных сокращений приведен в конце раздела.

### 1955

1. О кинетике изотермического мартенситного превращения вблизи абсолютного нуля / Б. Я. Любов // ДАН СССР. – 1955. – Т. 101, № 5. – С. 853-856.

### 1957

2. Изучение зависимости сил связи от состояния кристаллов в металлах и твердых растворах / В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов, Т. И. Стеллецкая // ФММ. – 1957. – Т. 4, вып. 3. – С. 417-431.

### 1958

3. К вопросу о силах связи в кристаллах мартенсита / В. К. Крицкая, Н. М. Нодия // ФММ. – 1958. – Т. 6, вып. 1. – С. 177-181.

### 1959

4. Изменение модуля упругости при термической обработке некоторых твердых растворов на основе никеля // Тр. / Ин-т металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ. – М. : Metallurgizdat, 1960. – № 4.

5. Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической / Э. М. Надгорный, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг // УФН. – 1959. – Т. 67, вып. 4. – С. 625-662.

6. Об изменении сил межатомной связи в однофазном твердом растворе никель-алюминий / Г. В. Курдюмов, В. К. Крицкая, П. А. Латайко // ДАН СССР. – 1959. – Т. 124, № 1. – С. 76-78.

7. О природе изменений модуля Юнга при термической обработке однофазных сплавов на основе никеля / В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов // ДАН СССР. – 1959. – Т. 129, № 3. – С. 550-552.

#### 1961

8. Аномалия модуля упругости и доменная структура никеля / Б. В. Молотилов // ДАН СССР. – 1961. – Т. 139, № 5. – С. 1095-1097.

9. Некоторые исследования структуры и свойств нитевидных микрокристаллов меди и железа / И. П. Кушнир // Дислокации в кристаллах и вопросы прочности : сб. науч. трудов. – М. : Изд-во АН СССР, 1961.

10. Рентгенография в физическом металловедении / Ю.А. Багряцкий, Я. М. Головчинер, В. А. Ильина, Э. З. Каминский, В. М. Кардонский, В. К. Крицкая, Л. И. Лысак, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг, Н. И. Сандлер, Н. Т. Травина, Л. М. Утевский : под ред. Ю. А. Багряцкого. – М., 1961.

#### 1962

11. О закалочных дефектах в твердом растворе никель-алюминий / М. П. Усиков // ДАН СССР. – 1962. – Т. 143, № 2. – С. 319-322.

12. О природе изменений модуля упругости характеристической температуры твердых растворов на основе никеля / В. А. Ильина, В. К. Крицкая, Г. В. Курдюмов // Тр. / Ин-т металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ. – М. : Металлургиздат, 1962. – № 7 : Проблемы металловедения и физики металлов. С. 34-63.

#### 1963

13. К вопросу о структуре и свойствах твердых растворов в связи с К-состоянием / И. Л. Аптекарь // Украинский физический журнал. – 1963. – Т VIII, № 3. – С. 390-398.

14. Физика твердого тела (некоторые итоги и перспективы исследований) / Г. В. Курдюмов // Вестн. Акад. наук СССР. – 1963. – № 5. – С. 7-19.

#### 1964

15. К вопросу о свойствах твердых растворов, как о критерии структурных изменений в них / И. Л. Аптекарь // Тр. / Ин-т металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ. – М.: Металлургия, 1964. – № 8 : Проблемы металловедения и физики металлов. – С 355-373.

16. Получение и исследование механических свойств нитевидных кристаллов меди и железа // Тр. / Ин-т металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ. –



М.: Металлургия, 1964. – № 8 : Проблемы металловедения и физики металлов. – С. 100-111.

### 1965

17. Влияние углерода на дислокационную структуру микрокристаллов железа / И. П. Кушнир, Л. К. Михайлова // Кристаллография. – 1965. – Т. 10, вып. 1. – С. 87-91.

18.\* Effect of carbon on dislocation structure of iron microcrystals / I. P. Kushnir // Ist International Conference on Fracture : proc. of the conf. (Sendai, 12-17 Sept. 1965). – Japan. – 1965. – Vol. 2. – P. 725-730.

### 1968

19. Влияние дислокаций на электрические свойства антимонида индия / Ю. И. Федяев, С. А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1968. – Т. 54, вып. 6. – С. 1706-1714.

20. Электронно-микроскопическое наблюдение призматических дислокационных петель в Ge / Ю. П. Кабанов, Л. М. Моргулис // ФТТ. – 1968. – Т. 10, вып. 3. – С. 665-669.

21. Экспериментальное наблюдение влияния света на пластическую деформацию сульфида кадмия / И. Б. Савченко // Письма в ЖЭТФ. – 1968. – Т. 7, вып. 4. – С. 130-133.

22. Perfect dislocations in the wurtzite lattice / I. S. Smirnova // Physica Status Solidi. – 1968. – Vol. 30, № 19. – P. 19-29.

### 1969

23. Влияние дислокаций на оптические свойства монокристаллов сульфида кадмия / Э. А. Штейнман // Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках (29 сент. - 4 окт. 1969 г.). – Новосибирск, 1969. – Ч. 1. – С. 400-406.

24. Влияние дислокаций на спектр электронов в полупроводниках / В. А. Гражулис // ФТТ. – 1969. – Т. 11, вып. 2. – С. 505-508.

25. Влияние дислокаций на электрические свойства монокристаллов антимонида индия n- и p-типа / Ю. И. Федяев, С. А. Шевченко // Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках (29 сент. - 4 окт. 1969 г.). – Новосибирск, 1969. – Ч. 1. – С. 392-399.

26. О взаимодействии дислокаций с носителями заряда в полупроводниках // Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структуры в полупроводниках (29 сент. - 4 окт. 1969 г.). – Новосибирск, 1969. – Ч. 1. – С. 353-367.

27. О донорном действии дислокаций в InSb / Ю. И. Федяев // Письма в ЖЭТФ. – 1969. – Т. 9, вып. 1. – С. 37-39.

28. Экспериментальные исследования подвижности дислокаций в антимониде кадмия / С. А. Ерофеева // ФТТ. – 1969. – Т. 11, вып. 4. – С. 944-950.

29. Эффект Фарадея в пластически деформированных кристаллах сульфида кадмия / Н. В. Классен // ФТТ. – 1969. – Т. 11, вып. 12. – С. 3681-3683.

30. Эффект Фарадея в пластически деформированных монокристаллах сульфида кадмия / Н. В. Классен // ФТТ. – 1969. – Т. 11. – В. 12. – С. 3681-3683.

31. Optical properties of plastically deformed CdS single crystals / E. A. Steinman, V. B. Timofeev // Phys. Stat. Sol. – 1969. – Vol. 32, № 2. – P. K121-K122.

### 1970

32. ЭПР в пластически деформированном кремнии / В. А. Гражулис // ЖЭТФ. – 1970. – Т. 58, вып. 4. – С. 1259-1264.

### 1971

33. Влияние дислокаций на оптические свойства сульфида кадмия / А.В. Баженов, Э. А. Штейнман // ФТТ. – 1971. – Т. 13, вып. 11. – С. 3190-3193.

34. Влияние дислокаций на электрические свойства германия / С.А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1971. – Т. 61, вып. 6 (12). – С. 2330-2336.

35. Инфракрасное гашение фотопластического эффекта в сульфиде кадмия / В. Ф. Петренко, И. Б. Савченко // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – Т. 13, вып. 11. – С. 622-624.

36. Электронный парамагнитный резонанс на дислокациях в кремнии / В. А. Гражулис // ЖЭТФ. – 1971. – Т. 60, вып. 3. – С. 1150-1161.

37. Partial dislocations in the wurtzite lattice / I. S. Smirnova // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – Vol. 32. – P. 1521-1530.

### 1972

38. Анизотропное поглощение поляризованного света в сульфиде кадмия, вызванное введением дислокаций / Н. В. Классен // ФТТ. – 1972. – Т. 14, вып. 12. – С. 3694-3696.

39. Дислокации и физические свойства полупроводников // Несовершенство кристаллического строения и мартенситные превращения : сб. тр. – М. : Наука. – 1972. – С. 115-135.

40. Дислокации и физические свойства твердых тел // Вестник АН СССР. – 1972. – № 4. – С. 32-42.

41. Рассеяние экситонов на дислокациях в кристаллах CdSe / В. Б. Тимофеев, Э. А. Штейнман // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62, вып. 1. – С. 272-279.

42. Об ориентационной зависимости и кинетике фотопластического эффекта / И. Б. Савченко // ФТТ. – 1972. – Т. 14, вып. 7. – С. 1993-1996.

43. О природе фотопластического эффекта / В. Ф. Петренко // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 63, вып. 5 (11). – С. 1735-1744.

### 1973

44. Влияние дислокаций на спектры люминесценции монокристаллов CdS и CdSe / Э. А. Штейнман // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1973. – XXXVII, № 4. – С. 718-721.

45. Влияние дислокаций на электрические свойства *p*-германия / С. А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 63, вып. 2(8). – С. 698-704.

46. Исследование фотопластического эффекта на  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокациях в CdS / В. Ф. Петренко, Г. К. Струкова // ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 6. – С. 1752-1756.
47. Об анизотропии подвижности дырок в пластически деформированном германии  $p$ -типа / С. А. Шевченко // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18, вып. 4. – С. 256-258.
48. О термическом разупрочнении металлов / В. С. Бобров // ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 11. – С. 3266-3268.
49. Отрицательный фотопластический эффект в сульфиде кадмия / М. Ш. Шихсаидов // ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 12. – С. 3711-3712.
50. Подвижность дислокаций в кристаллах с решеткой сфалерита / С.А. Ерофеева // ФТТ. – 1973. – Т. 15, вып. 3. – С. 772-776.
51. Экспериментальное наблюдение влияния электрического поля на пластическую деформацию ZnSe / В. Ф. Петренко // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 17, вып. 10. – С. 555-557.

#### 1974

52. Влияние пластической деформации на оптическое поглощение, фотопроводимость и красную люминесценцию сульфида кадмия / В. В. Бердник, Н. В. Классен, С. А. Шевченко, М. Ш. Шихсаидов // Эффекты памяти и фотопроводимости в неоднородных полупроводниках: сб. тр. – Киев, 1974.
53. Выявление дислокаций в сульфиде кадмия методом избирательного травления / И. С. Смирнова, Г. К. Струкова // Физика и химия обработки материалов. – 1974. – №6. – С. 145-147.
54. Исследование свойств дислокационных спектров ЭПР в кремнии / С. В. Броуде, В. А. Гражулис, В. В. Кведер // ЖЭТФ. – 1974. – Т. 66, вып. 4. – С. 1469-1478.
55. О дислокационной проводимости германия // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Т. 20, вып. 11. – С. 709-712.
56. Подвижность винтовых дислокаций в кристаллах InSb / С. А. Ерофеева // ФТТ. – 1974. – Т. 16, вып. 10. – С. 3185-3186.
57. Примесный фотопластический эффект (ФПЭ) в монокристаллах ZnS:Al / В. Ф. Петренко, М. Ш. Шихсаидов // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – Т. 20, вып. 6. – С. 363-364.

#### 1975

58. Влияние дислокаций на оптические, электрические и магнитные свойства кристаллов / В. И. Никитенко // Проблемы современной кристаллографии: сб. ст. – М. : Наука, 1975. – С. 239-261.
59. Влияние импульсного освещения на пластическую деформацию соединений  $A^{IV}B^{VI}$  / Г. А. Ермаков, Е. В. Коровкин, М. Ш. Шихсаидов // ФТТ. – 1975. – Т. 17, вып. 8. – С. 2364-2367.
60. Влияние света на стимулированное деформацией свечение ZnS / С. И. Бредихин, С. З. Шмурак // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, вып. 2. – С. 750-755.

61. Влияние спинового состояния дислокаций на проводимость кристаллов кремния / В. А. Гражулис, В. В. Кведер // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 21, вып. 12 – С. 708-711.

62. Исследование электропроводности эффекта Холла в монокристаллах кремния с дислокациями / В. А. Гражулис, В. Ю. Мухина, С. А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 68, вып. 6. – С. 2149-2158.

63. Определение плотности дислокаций разных знаков в сульфиде кадмия поляризационно-оптическим методом / Н. В. Классен, Л. Л. Красильникова // ФТТ. – 1975. – Т. 17, вып. 4. – С. 1118-1122.

64. Эффект короткого замыкания в пластической деформации ZnS и движения заряженных дислокаций / В. Ф. Петренко // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 69, вып. 4(10). – С. 1362-1371.

### 1976

65. Влияние освещения на деформационные токи в ZnS / В. Ф. Петренко // ДАН СССР. – 1976. – Т. 226, № 4. – С. 803-805.

66. Глубокий дислокационный центр в селениде кадмия / А. В. Баженов, Э. А. Штейнман // ФТТ. – 1976. – Т. 18, вып. 4. – С. 933-938.

67. Дислокационная СВЧ проводимость германия / В. И. Тальянский, С. А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 72, вып. 4. – С. 1543-1549.

68. Исследования высокочастотной проводимости дислокаций в кремнии / В. А. Гражулис, В. В. Кведер, В. Ю. Мухина // Письма в ЖЭТФ. – 1976. – Т. 24, вып. 3. – С. 164-166.

69. Одновременные исследования фотопроводимости и фотопластического эффекта на монокристаллах CdS и ZnSe / М. Ш. Шихсаидов // ФТТ. – 1976. – Т. 18, вып. 6. – С. 1587-1591.

70. Особенности излучательной рекомбинации в селениде кадмия с дислокациями / А. В. Баженов, Э. А. Штейнман // Изв. Акад. наук СССР. Серия физическая. – 1976. – Т. 40, № 11. – С. 2306-2309.

71. Остаточная проводимость в селениде кадмия с дислокациями / Э. А. Штейнман // ФТТ. – 1976. – Т. 18, вып. 1. – С. 302-303.

### 1977

72. Осцилляции электропроводности в кристаллах кремния с дислокациями / В. А. Гражулис, В. В. Кведер, В. Ю. Мухина // ФТТ. – 1977. – Т. 19, вып. 2. – С. 585-588.

73. Экспериментальное определение дислокационных зарядов в CdS / А. В. Зарецкий, В. Ф. Петренко, Г. К. Струкова // ФТТ. – 1977. – Т. 19, вып. 2. – С. 418-423.

### 1978

74. Влияние дислокаций на процессы излучательной рекомбинации в сульфиде кадмия / В. Д. Негрий // ФТТ. – 1978. – Т. 20, вып. 3. – С. 744-752.

75. Влияние пластического изгиба на электрические свойства монокристаллов  $p$ -InSb / А. П. Краснов // ФТТ. – 1978. – Т. 20, вып. 6. – С. 1773-1778.
76. Исследования механизма движения заряженных дислокаций в ZnSe / В. Ф. Петренко // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75, вып. 1(7). – С. 297-305.
77. Механизм электропластического эффекта в ZnS / А. В. Зарецкий, В. Ф. Петренко // ФТТ. – 1978. – Т. 20, вып. 5. – С. 1442-1450.
- 78.\* Investigation of one-dimensional dislocation spin system in silicon crystals / V. A. Grazhulis, V. V. Kveder // XXth Congress AMPERE. – Tallin, 1978. – P. 285.

## 1979

79. Анизотропия дислокационной СВЧ-проводимости  $n$ -Ge / В. М. Прокопенко, В. И. Тальянский, А. А. Харламов, С. А. Шевченко // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 30, вып. 2. – С. 123-125.
80. Акцепторное действие пластического изгиба в монокристаллах InSb  $n$ -типа / А. П. Краснов // ФТТ. – 1979. – Т. 21, вып. 3. – С. 735-742.
81. Движение заряженных дислокаций в полупроводниках / В. Ф. Петренко // Проблемы прочности и пластичности твердых тел : сб. тр. – Л. : Наука, 1979. – С. 118-128.
82. О спектре дислокационных состояний пластически деформированного германия  $n$ -типа / А. И. Колюбакин, Ю. А. Осипьян, С. А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1979. – Т. 77, вып. 3(9). – С. 975-987.
83. СВЧ проводимость германия  $n$ -типа с дислокациями / В. И. Тальянский, А. А. Харламов, С. А. Шевченко // ЖЭТФ. – 1979. – Т. 76, вып. 5. – С. 1655-1660.
84. СВЧ проводимость образованных сколом поверхностей Ge / В. И. Тальянский, А. А. Харламов // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 30, вып. 4. – С. 253-255.
85. Dislocation emission in CdS / V. D. Negryi // Phys. Stat. Sol. (a). – 1979. – Vol. 55. – P. 583-588.
86. Motion of charged dislocation in semiconductors  $A^{IV}B^{VI}$  / V. F. Petrenko // Journal de Physique. – 1979. – Collog. C6. – Т. 40. – Suppl. № 6 : p. C6-161-C6-167.
87. Optical properties of II-VI compounds with dislocations / N. V. Klassen // Journal de Physique. – 1979. – Collog. C6. – Suppl. № 6. – Т. 40. – P. C6-91-C6-94.

## 1980

88. Аномальная зависимость спектров фотопроводимости сульфида кадмия от знака волнового вектора света / Н. В. Классен, Э. Ф. Табеев, В. И. Тальянский // ФТТ. – 1980. – Т. 22, вып. 7. – С. 1934-1937.
89. Влияние пластической деформации на электрические свойства монокристаллов InSb  $p$ -типа при высоких скоростях деформирования / А. П. Краснов // ФТТ. – 1980. – Т. 22, вып. 2. – С. 483-489.
90. Механизм рекомбинации на дислокациях в селениде кадмия / А. В. Баженов, Э. А. Штейнман // ФТТ. – 1980. – Т. 22, вып. 2. – С. 389-394.

91. Механизм электропластического эффекта в селениде цинка / А. В. Зарецкий, В. Ф.Петренко // Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников : сб. тр. – Л., 1980. – С. 270-275.

92. О влиянии освещения на поверхностную проводимость германия / В.И. Тальянский, А. А. Харламов // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 31, вып. 12. – С. 760-763.

93. Спектр дислокационных состояний в полупроводниках / И.А. Рыжкин // ЖЭТФ. – 1980. – Т. 79, вып. 3 (9). – С. 961-973.

94. Экспоненциальный край поглощения в селениде кадмия с дислокациями / А. В. Баженов // ФТТ. – 1980. – Т. 22, вып. 4. – С. 991-997.

95. Эффект электронной неустойчивости, обусловленной дислокациями в кремнии / В. А. Гражулис, В. В. Кведер, В. Ю. Мухина // ФТТ. – 1980. – Т. 22, вып. 2. – С. 512-522.

96. Electron-microscopic study of dislocation structure in deformed single crystals of CdS / V. F. Petrenko, G. K. Strukova, I. I. Khodos // Phys. Stat. Sol. (a). – 1980. – Vol. 57. – P. 477-482.

## 1981

97. Влияние дислокаций на концентрации и подвижности легких и тяжелых дырок в монокристаллах InSb *p*-типа при 77К / А. П. Краснов // ЖЭТФ. – 1981. – Т. 81, вып. 4(10). – С. 1362-1376.

98. Дислокационный эффект Холла в германии / С. А. Шевченко // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 33, вып. 4. – С. 218-222.

99. Дифракция и аномальное прохождение света в пластически деформированном сульфиде кадмия / В. Я. Емелин, Н. В. Классен // Письма в ЖЭТФ. – 1981. – Т. 33, вып. 6. – С. 329-332.

100. Исследования дислокаций в кремнии методом фото-ЭПР / В. В. Кведер // ЖЭТФ. – 1981. – Т. 80, вып. 3. – С. 1206-1216.

101. К вопросу об отжиге дислокационного сигнала ЭПР в кремнии / М. Н. Золотухин, В. В. Кведер // ЖЭТФ. – 1981. – Т. 81, вып. 1(7). – С. 299-307.

102. Многоугловое рассеяние света дислокациями разных типов в сульфиде кремния / В. Я. Емелин, Н. В. Классен, В. Д. Негрий // ФТТ. – 1981. – Т. 23, вып. 7. – С. 2010-2016.

103. Deformation luminescence and motion of charged dislocations in crystals / S. Z. Shmurak // Riga : Zinatne, 1981. – P. 135-160.

104. Dislocation microwave electrical conductivity of semiconductors and electron-dislocation spectrum // Crystal Research and Technology. – 1981. – Vol. 16, № 2. – P. 239-246.

105. Investigations of the dislocation spin system in silicon as model of one-dimensional spin chains / V. A. Grazhulis, V. V. Kveder // Phys. Stat. Sol (b). – 1981. – Vol. 103 – P. 519-528.

1982

106. Влияние водорода на дислокационные донорные и акцепторные состояния / М. Н. Золотухин, В. В. Кведер // ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36, вып. 6. – С. 2068-2075.
107. Взаимодействие дислокаций с водородом и кислородом в кремнии / А. М. Ртищев, Э. А. Штейнман, В. Б. Якимов, Н. А. Ярыкин // ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36, вып. 2 (8). – С. 509-514.
108. Исследование дислокаций в кремнии методом ЭПР / В. В. Кведер // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, вып. 11. – С. 1930-1933.
109. Исследование СВЧ дислокационной проводимости в Ge, легированном посредством облучения тепловыми нейтронами / В. М. Прокопенко, В. И. Тальянский // Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36, вып. 3. – С. 64-66.
110. Кооперативное поведение дефектов, вводимых пластической деформацией в кристаллы сульфида кадмия / В. Д. Негрий // Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Т. 35, вып. 11. – С. 484-486.
111. Особенности люминесценции сульфида кадмия, деформированного при низких температурах / В. Д. Негрий // ФТТ. – 1982. – Т. 24, вып. 2. – С. 344-348.
112. Спин-зависимая рекомбинация на дислокационных оборванных связях в кремнии / В. В. Кведер, А. И. Шалынин // ЖЭТФ. – 1982. – Т. 83, вып. 2(8) – С. 699-714.
113. Фонопластический эффект в AgCl / М. А. Голосовский, Я. М. Соيفер // ФТТ. – 1982. – Т. 24, вып. 2. – С. 602-604.
114. Dislocation and electronic properties of semiconductors // Soviet scientific reviews. Section A. – 1982. – Vol. 4. – P. 219-286.
115. On the energy spectrum of dislocations in silicon / V. V. Kveder, W. Schröter, G. Zoht // Phys. Stat. Sol. (a). – 1982. – Vol. 72. – P. 701-713.
116. Structure of Ge (III) surface obtained by cleavage in super high vacuum at low temperatures / V. Yu. Aristov, N. I. Golovko, V. A. Grazhulis, V. I. Talyanskii // Surface Science. – 1982. – Vol. 117. – 204-207.
117. The effect of annealing dislocation on the dissociation in plastically deformed silicon / V. V. Aristov, M. N. Zolotukhin, V. V. Kveder, I. I. Snigireva, I. I. Khodos // Physica Status Solidi (a). – 1983. – Vol. 76. – P. 485-491.

1983

118. Получение профилированных кристаллов кремния, исследование их электронных свойств, дефектной структуры, изготовление солнечных элементов и определение их параметров / В. А. Татарченко // Изв. Акад. наук СССР. Серия физическая. – 1983. – Т. 47, № 2. – С. 346-350.
119. Dislocation electron spectrum and the mechanism of dislocation microwave conduction in semiconductors // Journal de Physique. – Colloq. C 4. – 1983. – Т. 44, Suppl. №9 : p. C4-103-C4-4111.
120. The effect of annealing in the defect structure and electrical properties of deformed single crystals of Ge / V. V. Aristov, I. I. Khodos, R. Scholz, S. A. Shevchenko, I. I. Snigireva // Phys. Stat. Sol. (a). – 1983. – Vol. 79. – P. 47-55.



121. The effect of hydrogen on dislocation photoluminescence in silicon / A.M. Rtischev, E.A. Shteinman // *Journal de Physique. – Colloq. C 4.* – 1983. – Т. 44, Suppl. №9 : p. C4-255-C4-259.

122. The motion of charged dislocations in A<sup>II</sup> B<sup>VI</sup> semiconductors // *Institute of Physics Conference Series.* – 1983. – iss. 67. – P. 11-20.

#### 1984

123. Движение заряженных дислокаций в полупроводниках A<sup>II</sup> B<sup>VI</sup> // *Сборник научных трудов АН СССР.* – Л. : Наука, 1984. – С. 3-13.

124. Дислокационная люминесценция в германии / А.И. Колюбакин, С.А. Шевченко, Э.А. Штейнман // *ФТТ.* – 1984. – Т. 26, вып. 3. – С. 677-683.

125. Исследование спектров дислокационной фотолюминесценции при отжиге деформированных образцов кремния / А. М. Ртищев, Э. А. Штейнман // *ФТТ.* – 1984. – Т. 26, вып. 6. – С. 1772-1776.

126. К вопросу о механизме фотопластического эффекта / Р. А. Варданян, В. Я. Кравченко // *Письма в ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 40, вып. 6. – С. 248-250.

127. Кинетика трансмутационного легирования как метод спектроскопии глубоких центров в германии / В. М. Прокопенко, В. И. Тальянский // *ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 87, вып. 1 (7). – С. 269-278.

128. Об аномальном магнитосопротивлении пластически деформированного германия / О. В. Жариков, С. А. Шевченко // *Письма в ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 39, вып. 6. – С. 249-252.

129. Об энергетических уровнях Se в Ge / В. М. Прокопенко, В. И. Тальянский // *Письма в ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 39, вып. 3. – С. 126-129.

130. Спектры излучательной рекомбинации пластически деформированного селенида галлия / Г. А. Беленький, В. А. Гончаров, В. Д. Негрий, Р. А. Сулейманов // *ФТТ.* – 1984. – Т. 26, вып. 10. – С. 3144-3149.

131. Спин-зависимая проводимость по дислокациям в Si / А. И. Шалынин, В. В. Кведер // *Письма в ЖЭТФ.* – 1984. – Т. 40, вып. 1. – С. 10-12.

132. Сравнительное ЭПР и DLTS исследование процесса отжига дислокационных оборванных связей в кремнии / М. Н. Золотухин, В. В. Кведер, И. Р. Сагдеев // *ФТТ.* – 1984. – Т. 26, вып. 5. – С. 1412-1418.

133. The electron-dislocation interaction and electronic effects at low-temperature deformation / V. S. Bobrov // *Crystal Research and Technology.* – 1984. – Vol. 19, № 6. – P. 827-838.

134. The exodiffusion of hydrogen in dislocated crystalline silicon / V.V. Kveder, R. Labusch // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1984. – Vol. 84, iss. 1. – P. 149-156.

#### 1985

135. Индуцированные электронным пучком циклические структурные перестройки в двойниковых кристаллах / В.А. Гончаров, И. М. Шмытько // *Письма в ЖЭТФ.* – 1985. – Т. 41, вып. 12. – С. 516-519.

136. Спин-зависимое изменение высокочастотной проводимости кристаллов кремния с дислокациями / В. В. Кведер, А. И. Шалынин // *ФТТ.* – 1985. – Т. 88, вып. 1. – С. 309-317.

137. Dislocation electric conductivity in the absence of impurity and point-defect diffusion towards dislocation // *Dislocations in Solids*. – Yamada Science Foundation, Tokyo : University Press, 1985. – P. 369-372.

138. Frequency dependence of the dislocation conduction in Ge and Si / V. V. Kveder, R. Labursch // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1985. – Vol. 92. – P. 293-302.

139. Interaction of hydrogen with dislocation in Si dislocations in solids / V. V. Kveder // *Dislocations in Solids*. – Yamada Science Foundation, Tokyo : University Press, 1985. – P. 395-398.

140. Nonequilibrium interaction between moving dislocation and electrons in semiconductors / V. F. Petrenko // *Dislocations in Solids*. – Yamada Science Foundation, Tokyo : University Press, 1985. – P. 441-443.

141. The effect of annealing and hydrodgenation on the dislocation conduction in silicon / V. V. Kveder, I. R. Sagdeev, A. I. Shalynin, M. N. Zolotukhin // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1985. – Vol. 87. – P.657-665.

## 1986

142. Влияние закалки на дислокационные спектры фотолюминисценции в кремнии / А. Н. Изотов, Э. А. Штейнман // *ФТТ*. – 1986. – Т. 28, вып. 4. – С. 1172-1176.

143. Комбинированный резонанс на дислокациях в кремнии / В. В. Кведер, В. Я. Кравченко, Т. Р. Мчедлидзе, Д. Е. Хмельницкий, А. И. Шалынин // *Письма в ЖЭТФ*. – 1986. – Т. 43, вып. 4. – С. 202-205.

144. Переориентирующиеся дефекты, образующиеся при пластической деформации кристаллов сульфида кадмия / Л. Н. Головки, В. Д. Негрий // *ФТТ*. – 1986. – Т. 28, вып. 6. – С. 1717-1722.

145. Регистрация пылевых частиц в коме кометы Галлея с помощью прибора «Фотон» / С. И. Анисимов, В. П. Карягин, В. А. Кудряшов, Ю. А. Рыжов, С. Б. Свищевский, А. З. Струков, А. В. Тертерашвили, В. Е. Фортов, И. М. Халатников, А. Е. Шейндлин // *Письма в ЖЭТФ*. – 1986. – Т. 44, вып. 10. – С. 477-480.

146. On the energy spectrum of dislocation in germanium / A. I. Kolyubakin, S. A. Shevchenko, E. A. Shteinman // *Acta Physica Polonica*. – 1986. – Vol. A69, № 3. – P. 409-413.

147. Properties of II-VI semiconductors associated with moving dislocations / A. V. Zaretskii, V. F. Petrenko, R. W. Whitworth // *Advanced in Physics*. – 1986. – Vol. 35, № 2. – P. 115-188.

## 1987

148. Дислокационные состояния в германии / А. И. Колюбакин, С. А. Шевченко // *ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 93, вып. 1 (7). – С. 248-254.

149. Комбинированный резонанс электронов в одномерной дислокационной зоне / В. В. Кведер, Т. Р. Мчедлидзе, А. И. Шалынин // *ЖЭТФ*. – 1987. – Т. 93, вып. 4 (10). – С. 1470-1479.

150. Низкотемпературная рентгенография и электронная микроскопия нового семейства сверхпроводящих материалов / В. А. Бородин, В. А. Гончаров,

С. Ф. Кондаков, С. С. Хасанов, Л. И. Чернышова, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько, И. Ф. Щеголев // Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46. – Прил. : с. 15-19.

151. Объемный характер сверхпроводимости монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$  / Г. А. Емельченко, М. В. Карцовник, П. А. Кононович, В. А. Ларкин, В. В. Рязанов, И. Ф. Щеголев // Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46, вып. 4. – С. 162-164.

152. Особенности люминесценции и новый тип конфигурационных дефектов в пластически деформированных кристаллах CaS / Н. А. Бульенков, В. Д. Негрий // Изв. Акад. Наук СССР. Серия физическая. – 1987. – Т. 51, № 9. – С. 1458-1464.

153. Особенности СВЧ-потерь сверхпроводящей керамики в магнитном поле / В. В. Кведер, Т. Р. Мчедлидзе, А. И. Шалынин // Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46. – Прил. : с. 176-179.

154. Полидоменная структура монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_7$  / Н. С. Афонникова, Г. А. Емельченко, Т. К. Парсамян, И. М. Шмытько, В. Ш. Шехтман // Письма в ЖЭТФ. – 1987. – Т. 46, вып. 5. – С. 189-192.

155. Спинозависимая рекомбинация и проводимость как метод исследования дислокаций в полупроводниках / В. В. Кведер // Изв. Акад. Наук СССР. Серия физическая. – 1987. – Т. 51, № 4. – С. 626-632.

156. Optical properties of configuration defect arising under low-temperature plastic-deformation of CDS crystals / V. D. Negryi // Institute of Physics conference series. – 1987. - iss. 87. – P. 333-338.

## 1988

157. Влияние квазигидростатического давления до 65 кбар на сверхпроводящие переходы в  $YBa_2Cu_3O_y$  и  $La_{2-x}Sr_xCuO_y$  / Е. Г. Понятовский, В. Ю. Малышев, Г. К. Пересада, И. О. Башкин, В. И. Ращупкин, С. Ф. Кондаков, В. А. Бородин, А. Г. Пересада, М. Д. Нерсесян, И. П. Боровинская // ФТТ. – 1988. – Т. 30, вып. 3. – С. 904-906.

158. Квантовые диссипативные эффекты в динамике дислокаций / Р. А. Варданян // ЖЭТФ. – 1988. – Т. 94, вып. 8. – С. 291-303.

159. Наблюдение сверхпроводимости в соединении  $YBa_2Cu_3O_6Cl_x$  / О. В. Жариков, Н. С. Сидоров, В. И. Кулаков, Д. Н. Могилянский, Р. К. Николаев, В. Ш. Шехтман, О. А. Волегова, И. М. Романенко // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 48, вып. 4. – С. 225-227.

160. Поляризационно-оптический контраст в высокотемпературных сверхпроводниках  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  / В. К. Власко-Власов, М. В. Инденбом // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, вып. 6. – С. 312-315.

161. Прямое наблюдение вихрей Абрикосова в монокристалле высокотемпературного сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_x$  / Л. Я. Винников, Л. А. Гуревич, Г. А. Емельченко // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, вып. 2. – С. 109-111.

162. Структура границ между двойниками и двойниковыми комплексами в монокристаллах  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  / Н. С. Афонникова, Т. К. Парсамян, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, вып. 10. – С. 501-504.

163. Термоэлектрический домен в Y-Ba-Cu-O керамике и ее аналогах / Р. К. Николаев, И. С. Сидоров, В. С. Бобров, В. С. Цой // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, вып. 5. – С. 257-260.

164. Anisotropy of the resistivity and tapped magnetic flux in single crystals  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  / L. Ya. Vinnikov, G. A. Emelchenko, P. A. Kononovich, I. F. Schegolev // *Physica C.* – 1988. – Vol. 153-155. – P. 1359-1360.
165. Crystal growth from the melt by capillary shaping techniques / V. A. Tatarchenko // *Advances in Space Research.* – 1988. – Vol. 8, № 12. – P. (12)17-(12)34.
166. Polarization-optical study of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals / V. K. Vlasko-Vlasov, M. V. Indenbom // *Physica C.* – 1988. – Vol. 153-155. – P. 1677-1678.
167. Physical properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  / V. B. Timofeev, I. F. Schegolev // *Physica C.* – 1988. – Vol. 153-155. – P. 1133-1137.
168. Structural investigations of high temperature superconductors / V. Sh. Shekhtman, I. M. Shmyt'ko // *Physica C.* – 1988. – Vol. 153-155. – P. 970-971.
169. The physics of ice / V. F. Petrenko // *Europhysics News.* – 1988. – Vol. – 19. – P. 61-64.
170. I. Conductivity along dislocations: temperature dependence and nonlinear effects II. Combined resonance and structure peculiarities of plastically deformed silicon / V. V. Kveder, T. R. Mchedlidze, A. I. Shalynin // *Solid State Phenomena.* – 1989. – Vol. 6&7. – P. 301-308.

## 1989

171. Квазидвойники в монокристаллах  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  / Н. С. Афонникова, В. А. Бородин, Л. И. Чернышова, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько // *ФТТ.* – 1989. – Т. 31, вып. 1. – С. 200-204.
172. Микропластичность монокристаллов  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  / В. С. Бобров, В. К. Власко-Власов, Г. А. Емельченко, М. В. Инденбом, М. А. Лебедин, В. А. Тагарченко, Б. Я. Фарбер // *ФТТ.* – 1989. – Т. 31, вып. 4. – С. 93-99.
173. Наблюдение анизотропии вихревой решетки в базисной плоскости монокристалла  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  / Л. Я. Винников, И. В. Григорьева, Л. А. Гуревич // *Письма в ЖЭТФ.* – 1989. – Т. 49, вып. 2. – С. 83-86.
174. Нейронографические исследования структуры керамики  $\text{Y-Ba-Cu-O-Cl}$  / Э. Л. Боханков, И. В. Голосовский, О. В. Жариков, А. В. Крашенинников, С. А. Кузнецов, Р. К. Николаев, В. П. Плахтий, Е. Г. Понятовский, В. И. Ращупкин, Н. С. Сидоров, А. Е. Совестьнов, Э. И. Федорова, В. П. Харченков // *Письма в ЖЭТФ.* – 1989. – Т. 49, вып. 4. – С. 214-218.
175. Температурная зависимость проводимости по реконструированным дислокациям в кремнии и нелинейные эффекты / В. В. Кведер, А. Е. Кошелев, Т. Р. Мchedlidze, А. И. Шалынин // *ЖЭТФ.* – 1989. – Т. 95, вып. 1. – С. 183-191.
176. Тонкая структура двойниковых границ в монокристаллах  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  / Н. С. Афонникова, Д. Е. Батова, В. А. Гончаров, Г. А. Емельченко, М. В. Инденбом, Э. В. Суворов, В. Ш. Шехтман, И. М. Шмытько // *ФТТ.* – 1989. – Т. 31, вып. 3. – С. 131-138.
177. Electrical and optical phenomena of II-VI semiconductors associated with dislocations // *Institute of Physics Conference Series.* – 1989. – Iss. 104. – P. 109-118.
178. Electronic-properties of dislocation segments in plastically deformed silicon / V. V. Kveder, E. A. Shteinman // *Institute of Physics Conference Series.* – 1989. – Iss. 104. – P. 211-216.

179. Observation of the flux line lattice in high Tc-superconductor  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  and  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  single crystals / L. Ya. Vinnikov, L. A. Gurevich, G. A. Emelchenko, G. A. Kazarin, N. N. Kolesnikov, M. P. Kulakov, D. Y. Lenchinenko // *Solid State Communications*. – 1989. – Vol. 70, iss. 12. – P. 1145-1146.

180. Optical studies of cadmium-sulfide crystals plastically deformed at low temperatures / V. D. Negriy // *Institute of Physics Conference Series*. – 1989. – Iss. 104. – P. 217-220.

181. Oxygen-iodine isomorphism in the Y-Ba-Cu-O ceramics / O. V. Zharikov, G. V. Novikov, N. S. Sidorov, V. I. Kulakov, L. V. Sypavina, R. K. Nikolaev, A. M. Gromov // *Physica C*. – 1989. – Vol. 159. – P. 137-140.

182. Research into domain boundaries in high-Tc superconducting single crystals // *Physica Scripta*. – 1989. – Vol. T 29. – P. 87-91.

183. Superconductivity and the structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ceramics and single crystals treated in halogen vapours / O. V. Zharikov // *Physica C*. – 1989. – Vol. 162-164. – P. 79-80.

184. The effect of a moderate-temperature annealing on the structure and temperature of a superconductive conversion of ceramics  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  / V. F. Degtyareva, O. V. Zharikov, I. N. Kremenskaya, M. A. Nevedomskaya, R. K. Nikolaev, A. V. Palnichenko, N. S. Sidorov, V. Sh. Shekhtman // *Solid State Communications*. – 1989. – Vol. 70, № 5. – P. 561-563.

185. Twin structure and structure of twin boundaries in  $1-2-3-0_{7-\delta}$  crystals / I. M. Shmytko, V. Sh. Shekhtman, N. S. Afonnikova // *Ferroelectrics*. – 1989. – Vol. 97. – P. 151-170.

## 1990

186. Деформация и структура керамики Y-Ba-Cu-O в диапазоне 300-1200K / В. С. Бобров, И. И. Зверькова, А. Г. Иванов, А. Н. Изотов, А. А. Новомлинский, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров, В. Ш. Шехтман // *ФТТ*. – 1990. – Т. 32, вып. 3. – С. 826-828.

187. Реальная структура и магнитные свойства ВТСП / В. К. Власко-Власов, М. В. Инденбом, В. И. Никитенко, А. А. Полянский, Р. Л. Прозоров // *Сверхпроводимость (физика, химия, техника)*. – 1990. – Т. 3, № 6 (2). – С. 1199-1213.

188. Связь комбинированного резонанса в пластически деформированном кремнии *n*-типа с дислокационной структурой / В. В. Кведер, Т. Р. Мchedlidze, А. И. Шалынин // *ФТТ*. – 1990. – Т. 32, вып. 8 – P. 2224-2229.

189. Direct study of the anisotropy in HTSC / A. Polyanskii, L. Dorosinskii, M. Indenbom, V. Nikitenko, V. Vlasco-Vlasov // *Journal of less-common metals*. – 1990. – Vol. 164. – P. 1300-1307.

190. Electric-dipole spin resonance of dislocations in plastically deformed p-type silicon / M. Watterbach, C. Kieselowski-Kemmerich, H. Alexander, V. V. Kveder, T. R. Mchedlidze // *Phys. Stat. sol (b)*. – 1990. – Vol. 158. – P. K49-53.

191. Investigation of one-dimensional defects in Si using the EDSR / V. V. Kveder, T. R. Mchedlidze, A. I. Shalynin // *Defect Control in Semiconductors*. – 1990. – P. 1417-1422.

192. Specific feature of NQR and EPR spectra of Y-Ba-Cu-O ceramic doped by iodine and bromine / Yu. S. Greznev, V. L. Matukhin, I. A. Safin, N. S. Sidorov,

G. B. Teitelbaum, O. V. Zharikov // Solid State Communications. – 1990. – Vol. 74, № 7. – P. 617-619.

193. Mössbauer study of  $^{129}\text{I}$  in a high- $T_c$  superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$  / O. V. Zharikov, A. M. Gromov, V. K. Kulakov, R. K. Nikolaev, N. S. Sidorov, Yu. S. Grushko, Yu. V. Ganzha, M. F. Kovalev, L. I. Molkanov // Physica C. – 1990. – Vol. 171. – P. 311-314.

194. Superconductivity and structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  single crystals treated in halogen vapours / O. V. Zharikov, G. Yu. Logvenov, N. S. Sidorov, V. I. Kulakov, I. M. Shmyt'ko, I. K. Bdikin, A. M. Gromov // Physica C. – 1990. – Vol. 165. – P. 107-110.

## 1991

195. Электронно-микроскопическое “in situ” исследование влияния нагрева на дефекты и структуру монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  / В. А. Гончаров, Е. Ю. Игнатьева, О. Петросян, Э. В. Суворов // Металлофизика. – 1992. – Т. 14, № 10. – С. 54-63.

196. Эффект Холла в монокристаллах  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  / Н. Н. Колесников, М. П. Кулаков, С. А. Шевченко // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, №5. – С. 957-960.

197. Optically detected magnetic resonance of dislocations in silicon / V. V. Kveder, P. Omling, H. G. Grimmeiss // Physical Review B. – 1991. – Vol. 43, № 8. – P. 6569-6572.

## 1992

198. Absorption spectra of crystalline fullerite  $\text{C}_{60}$  at pressures up to 19 GPa / V. K. Dolganov, I. N. Kremenskaya, K. P. Meletov, O. V. Zharikov // Journal de Physique. – 1992. – V. 2. – P.2097-2105.

199. High-pressure study of the absorption-edge of crystalline  $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$  mixture / V. K. Dolganov, O. V. Zharikov, I. N. Kremenskaya, K. P. Meletov // Solid State Communications. – 1992. – Vol. 83, iss.1. – P.63-65.

200. Cu NQR study a high- $T_c$  superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1/x}$  / O. V. Zharikov, V. L. Matukhin, V. N. Anaskin, I. A. Safin, A. I. Pogorelcev, G. B. Teitelbaum / Zeitschrift fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Science. – 1992. – Vol. 47, iss. 1-2. – P. 21-26.

201. Studies of HTSC crystal magnetization features using indicator magneto optic films with inplane anisotropy / L. A. Dorosinskii, M. V. Indenbom, V. I. Nikitenko, A. A. Polyanskii, V. K. Vlasko-Vlasov // Physica C. – 1992. – Vol. 203, iss. 1-2. – P. 149-156.

202. I-129 Mössbauer study of iodine doped  $\text{C}_{60}$  / Y. S. Grushko, G. Wortmann, M. F. Kovalev, L. I. Molkanov, Y. V. Ganzha, O. V. Zharikov // Solid State Communications. – 1992. – Vol. 84, iss. 1-5. – P. 505-509.

203. The use of X-ray anomalous transmission effect in the structure investigation of high-temperature superconductors / I. K. Bdikin, I. M. Shmyt'ko, V. Sh. Shekhtman, N. V. Abrosimov, G. A. Emel'chenko // Physica C. – 1992. – Vol. 201. – P. 69-74.



### 1993

204. Ориентационные фазовые переходы в кристалле  $C_{70}$  при высоком давлении / А. А. Максимов, К. П. Мелетов, Ю. А. Осипьян, И. И. Тартаковский, Ю. В. Артемов, М. А. Нудельман // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 57, вып. 12. – С. 801-805.

205. Электронно-микроскопическое исследование структуры монокристаллов  $La_2CuO_4$  в интервале температур 25-600 С / В. А. Гончаров, Э. В. Суворов, А. А. Сергеев // Металлофизика. – 1993. – Т. 15, № 9. – С. 41-51.

206. On the mechanical properties of  $C_{60}$  fullerite crystals / V. S. Bobrov, Yu. S. Grushko, R. A. Dilanyan, O. V. Zharikov, M. A. Lebyodkin, V. Sh. Shekhtman // Applied Physics A: Materials Science and processing. – 1993. – Vol. A56. – P. 413-416.

207. Orientational ordering of fullerene  $C_{70}$  in smectic liquid crystal / V. K. Dolganov, K. P. Meletov // JETP Letters. – 1993. – Vol. 58, № 2. – P. 127-130.

208. Absorption spectra of fullerite  $C_{70}$  at pressures up to 10GPa / K. P. Meletov, V. K. Dolganov // Solid State Communications. – 1993. – Vol. 87, № 7. – P. 639-641.

### 1994

209. Экспериментальное изучение дислокаций в монокристаллах фуллерена  $C_{60}$  и механизмов их пластического деформирования / В. И. Орлов, В. И. Никитенко, Р. К. Николаев, И. Н. Кременская // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 59, вып. 10. – С. 667-670.

210. Defected states in the Si containing dislocation nets / S. A. Shevchenko, T. R. Mchedlidze, E. A. Shteinman, R. A. Batto // Phys. Stat. Sol. (a). – 1994. – Vol. 146. – P. 745-755.

211. Deformation and structure of YBCO ceramic and single crystals in the temperature range 300-1200K / V. S. Bobrov, V. A. Goncharov, G. A. Emelchenko, L. S. Fomenko, A. P. Ivanov, A. N. Izotov, N. S. Sidorov, E. V. Suvorov, V. Sh. Shekhtman, L. N. Zavelskaya, I. I. Zverkova // Phys. Stat. Sol. (a). – 1994. – Vol. 194-196. – P. 2095-2096.

212. Fullerene and fullerites – new modern materials // Journal de Physique IV. – 1994. – Vol. 4, iss. C9. – P. 51-73.

213. GAP reduction of the  $C_{60}$  and  $C_{70}$  at high pressure / V. K. Dolganov, K. P. Meletov // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1994. – Vol. 256. – P. 915-920.

214. Raman study of phase transitions in  $C_{70}$  crystal at high pressure / K. Meletov, A. Maksimov, I. Tartakovskii // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A. – 1994. – Vol. 256 – P. 909-914.

### 1995

215. Особенности спектров ЯКР  $^{65,63}Cu$  хлорированной керамики  $YBa_2Cu_3O_x$  / В. Л. Матухин, В. Н. Анашкин, А. И. Погорельцев, И. А. Сафин, Н. С. Сидоров, В. И. Кулаков, И. М. Шмытько, С. Перрен, О. Рена, М. Сергент // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1995. – Т. 8, № 3. – С. 486-493.

216. Фазовый переход в кристаллах фуллеридов  $AC_{60}$  ( $A=K,Rb$ ) / В. Л. Аксенов, В. С. Шахматов // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т. 62, вып. 5. – С. 417-421.



217. Mechanical-properties and deformation of fullerites / V. S. Bobrov, R. A. Dilanyan, L. S. Fomenko, Y. L. Iunin, M. A. Lebyodkin, S. V. Lubenets, V. I. Orlov // *Journal of Superconductivity*. – 1995. – Vol. 8, iss. 1. – P. 1-3.

218. Structural peculiarities of AC(60) (A=K,Rb) fullerenes / V. L. Aksenov, V. S. Shakhmatov // *Journal of the Low Temperature Physics*. – 1997. – Vol. 107, i. 5-6. – P. 547-551.

### 1996

219. Photoluminescence spectra transformation in C<sub>60</sub> crystals under laser irradiations at low temperatures / V. D. Negrii, V. V. Kveder, I. N. Kremenskaya, R. K. Nikolaev // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology*. – 1996. – Vol. 7. – P. 237-240.

### 1997

220. Наблюдение стоячих рентгеновских волн при брэгговской дифракции на кристалле ВТСП Nd<sub>1,87</sub>Ce<sub>0,15</sub>CuO<sub>4-δ</sub> / М. В. Ковальчук, А. Я. Крейнс, В. В. Квардаков, В. А. Соменков // *Письма в ЖЭТФ*. – 1997. – Т. 65, вып. 9. – С. 703-706.

221. Crystal structure and photoluminescence of single crystals of fullerene - 9,9-*trans*-bis (tellutexanthenyl) molecular complex: C<sub>26</sub>Y<sub>18</sub>Te<sub>2</sub>C<sub>60</sub>CS<sub>2</sub> / V. V. Kveder, E. A. Shteinman, B.Zh. Narymbetov, S. S. Khasanov, L. P. Rozenberg, R. P. Shibaeva, A. V. Bashenov, F. V. Gorbunov, M. Yu. Maksimuk, D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya // *Chemical Physics*. – 1997. – Vol. 216. – P. 407-415.

222. Transformations of PL Spectra in C<sub>60</sub> Crystals under Laser Irradiation at Low Temperatures / V. D. Negrii, V. V. Kveder, I. N. Kremenskaya, R. K. Nikolaev // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1997. – Vol. 199. – P. 587-595.

223. Photoluminescence of solid C<sub>60</sub> polymerized under high pressure / I. O. Bashkin, A. N. Izotov, A. P. Moravsky, V. D. Negrii, R. K. Nikolaev, E. G. Ponyatovsky, E. A. Shteinman // *Chemical Physics Letters*. – 1997. – Vol. 272. – P. 32-37.

### 1998

224. Долгоживущие возбужденные состояния и спектры возбуждения фотолюминесценции в монокристаллах фуллера C<sub>60</sub> / А. Н. Изотов, В. В. Кведер, В. Д. Негрий, Р. К. Николаев, Э. А. Штейнман // *ЖЭТФ*. – 1998. – Т.113, вып. 2. – С. 734-736.

225. Комбинационное рассеяние света и инфракрасное поглощение в углеродных нанотрубках / А. В. Баженов, В. В. Кведер, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский, Р. А. Оганян, А. И. Шалынин // *ЖЭТФ*. – 1998. – Т. 113, вып. 5. – С. 1883-1891.

226. Особенности оптического поглощения кристаллов фуллера C<sub>60</sub> в области ориентационного фазового перехода / А. Н. Изотов, В. В. Кведер, Э. А. Штейнман, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров // *ЖЭТФ*. – 1998. – Т. 114, вып. 6 (12). – С. 2211-2224.

227. Dislocations and physical properties of fullerenes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section C*. – 1998. – Vol. 10, iss. 1-4. – P. 29-36.

228. NQR studies of halogen treated 1-2-3 system / N. S. Sidorov, V. I. Kulakov, V. L. Matukhin, A. I. Pogoreltsev, V. N. Anashkin, I. A. Safin, L. E. Matukhina // Zeitschrift fur Naturforschung Section A- A Journal of Physical Sciences. – 1998. – Vol. 53, iss. 6-7. – P. 542-545.

229. Ordering of Oxygen in Halogen Treated 1-2-3 Systems as Studied by NQR / V. L. Matukhin, A. I. Pogoreltsev, V. N. Anashkin, I. A. Safin, L. E. Matukhina, N. S. Sidorov, V. I. Kulakov // Applied Magnetic Resonance. – 1998. – Vol. 14. – P. 559-566.

230. Organization and Prospects of Investigations in the Field of Space Materials Science in the Russian Academy of Sciences // Journal of the Japan Society of Microgravity Application. – 1998. – Vol. 15. – Suppl. II : p. 14-21.

231. Photoluminescence of  $C_{60}$  crystals polymerized under high pressure / I. O. Bashkin, A. N. Izotov, V. D. Negrii, R. K. Nikolaev, E. G. Ponyatovsky, E. A. Shteinman A. P. Moravsky // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. – 1998. – Vol. 10. – P.119-124.

232. Symmetry violation in fullerene crystals / V. L. Aksenov, V. S. Shakhmatov // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section C. – 1998. – Vol. 10, iss. 1-4. – P. 115-118.

## 1999

233. Влияние импульсного магнитного поля на микротвердость монокристаллов  $C_{60}$  / Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин, Р. Б. Моргунов, Р. К. Николаев, С. З. Шмурак // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69. – В. 2. – С. 110-113.

234. Группы симметрии углеродных нанотрубок / В. А. Аксенов, В. С. Шахматов // Письма в ЭЧАЯ. – 2000. – № 4 (101). – С. 5-9.

235. Электронные свойства монокристаллов  $C_{60}$ , легированных литием, методом электродиффузии / А. В. Баженов, С. И. Бредихин, В. В. Кведер, Р. К. Николаев, Т. Н. Фурсова, А. И. Шалынин // ЖЭТФ. – 1999. – Т. 116, вып. 5(11). – С. 1706-1722.

236. Diffraction study of structural ordering in iodine-Intercalated superconducting  $Bi_2Sr_2CaCu_2I_xO_y$  / S. I. Bozhko, V. A. Goncharov, E. Yu. Ignat'eva, A. M. Ionov, V. I. Kulakov, E. V. Suvorov // Surface Investigation. – 1999. – Vol. 14. – P. 1599-1607.

## 2000

237. Fullerene molecule strain in  $RbC_{60}$  / V. L. Aksenov, V. S. Shakhmatov, L. Forro, S. S. Khasanov, V. V. Chernyshev // Physics Letters A. – 2000. – Vol. 268. – P. 395-398.

238. Magnetic properties of high-pressure hydrogenated and polymeric fullerenes / I. O. Bashkin, V. E. Antonov, E. G. Ponyatovsky, A. P. Moravsky, Yu. M. Shulga, Yu. G. Morozov // Molecular Materials. – 2000. – Vol. 13. – P. 263-268.

239. Optical characteristics of  $C_{60}$  single crystals grown in microgravity conditions / E. A. Shteinman, S. V. Avdeev, V. B. Efimov, A. I. Ivanov, A. N. Izotov, A. V. Kalmykov, V. V. Kveder, E. V. Markov, V. P. Nikitskii, R. K. Nikolaev, G. I. Padalko, N. S. Sidorov, A. V. Bazhenov, R. A. Dilanyan, S. S. Khasanov // Journal of low temperature physics. – 2000. – Vol. 119, № 3&4. – P. 223-232.

240. Possible polymerisation at dislocation in  $C_{60}$  crystals / D. V. Dyachenko-Dekov, Yu.L. Iunin, V. V. Kveder, R. K. Nikolaev, V. I. Orlov, N. S. Sidorov, E. A. Steinman // Phys. Stat. Sol. (b). – 2000. – Vol. 222. – P. 11-119.

## 2001

241. Инверсия знака магнитоэлектрического эффекта в монокристаллах  $C_{60}$  при фазовом переходе *sc-fcc* / Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Р. К. Николаев, И. А. Пушкин, С. З. Шмурак // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, вып. 7. – С. 1333-1335.

242. Исследования в области физики низких температур / Л. П. Межов-Деглин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 9. – С. 106-109.

243. Магнитные свойства кристаллов молекулярного комплекса фуллере-на  $C_{60}$  с органическим донором 9,9' - транс-бис теллуросантинил / В. В. Кведер, Р. Н. Любовская., С. А. Омельченко, Э. А. Штейнман // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, вып. 8. – С. 462-465.

244. Наблюдение макродефектов в кремнии методами рентгеновской топографии / М. Г. Мильвидский, И. А. Смирнова, Э. В. Суворов, Е. В. Шулаков // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 6. – С. 5-11.

245. Оптические измерения на монокристаллах  $C_{60}$ , выращенных в условиях микрогравитации / С. В. Авдеев, А. В. Баженов, Р. А. Диланян, А. И. Иванов, А. Н. Изотов, А. В. Калмыков, В. В. Кведер, Е. В. Марков, В. П. Никитский, Р. К. Николаев, Г. И. Падалко, Н. С. Сидоров, Э. А. Штейнман // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 9. – С. 73-76.

246. Фазовые превращения и структура кристалла  $C_{60}$ , допированного литием методом электродиффузии / Р. А. Диланян, С. С. Хасанов, С. И. Бредихин, А. Ф. Гуров, В. В. Кведер, А. И. Шалынин // ЖЭТФ. – 2001. – Т. 120, вып. 12(6). – С. 1430-1437.

247. Paramagnetic resonance in electro-hole pairs in  $C_{60}$  single crystals detected by photoconductivity measurements / Yu. I. Golovin, D. V. Lopatin, R. B. Morgunov, R. K. Nikolaev, S. Z. Shmurak // Phys. Stat. Sol. (b). – 2001. – Vol. 223, № 3. – R14-15.

## 2002

248. Электропроводность кристаллов фуллерена  $C_{60}$  при динамическом сжатии до 200 кбар / К. Л. Каган, В. В. Кведер, В. И. Кулаков, А. Н. Курьянчик, Р. К. Николаев, В. И. Постнов, Н. С. Сидоров, В. Е. Фортвов // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 75, вып.11. – С. 680-683.

249. Magnetic ordering in hydrofullerite  $C_{60}H_{24}$  / V. E. Antonov, I. O. Bashkin, S. S. Khasanov A. P. , Moravsky, Yu. G. Morozov, Yu. M. Shulga, Ponyatovsky E. G. // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 330-332. – P. 365-368.

## 2003

250. Влияние магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в кремнии / М. В. Бадылевич, Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер, В. И. Орлов // ЖЭТФ. – 2003. – Т. 124, вып. В. 3(9). – С. 664-669.

251. Дефекты структуры в молекулярных кристаллах на основе гетероспиновых комплексов меди / А. А. Баскаков, Р. Б. Моргунов, В. И. Овчаренко, С. В. Фокин // ФТТ. – 2003. – Т. 45, вып. 8. – С. 1396-1401.

252. Third international workshop on low-temperature physics in microgravity environment (CWS-2002) / L. P. Mezhov-Deglin // Low temperature physics. – 2003. – V. 29, № 6. – p. 451-455.

## 2004

253. Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния / Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, В. И. Орлов, А. А. Скворцова, Е. Н. Инкина, Й. Танимото // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, вып. 3. – С. 158-162.

254. Термостабильные соединения водорода на базе углеродных нанотрубок и нановолокон, полученных под высоким давлением / В. Е. Антонов, А. В. Баженов, И. О. Башкин, И. К. Бдикин, Д. Н. Борисенко, Е. П. Криничная, А. П. Моравский, Е. Г. Понятовский, А. И. Харкунов, Ю. М. Шульга // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, вып. 5. – С. 280-285.

255. New luminescent bands induced by plastic deformation of NaCl:Eu phosphors / A. A. Baskakov, R. B. Morgunov, S. Z. Shmurak, Y. Tanimoto // Phys. Stat. sol. (a). – 2004. – № 3. – P. 148-156.

## 2005

256. Немонотонное изменение электропроводности кристаллов фуллерена  $C_{60}$  при динамическом сжатии до 300 кбар как свидетельство аномально сильного понижения энергетического барьера для полимеризации  $C_{60}$  при высоких давлениях / Б. В. Авдонин, К. Л. Каган, В. В. Кведер, Р. К. Николаев, В. И. Постнов, Н. С. Сидоров, В. Е. Фортгов, Д. В. Шахрай, А. Ф. Шестаков // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т. 81, вып. 9. – С. 587-590.

257. Спайность кристаллов фуллерита  $C60$  / С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко, А. Н. Изотов, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров // ФТТ. – 2005. – Т. 47, вып. 5. – С. 865-869.

258. Imprinting magnetic memory cells in molecular based  $NiL_2(C_2H_5OH)_2$  heterospin crystals / R. Morgunov, S. Gudoshnikov, V. Ovcharenko; R. Sagdeev; V. Skomarovskii; Y. Tanimoto // Phys. Stat. Sol. (a). – 2005 – Vol. 202, iss. 5. – P. R47-R49.

## 2006

259. Sharp, mainly nonreactive metal-organic semiconductor interfaces: Ag and Sn on copper phalocyanine thin film / V. Yu. Aristov, B. P. Doyle, M. K. Knupfer, O. V. Molodtsova, S. Nannorone, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin // Highlights 2005-2006 Eletra (Italy). – 2006. – P. 81-83.

**2007**

260. О подвижности дислокаций в кристаллах фуллерита  $C_{60}$  / Л. С. Фоменко, С. В. Лубенец, И. Орлов, А. Н. Изотов, Н. С. Сидоров // ФТТ. – 2007. – Т. 49, вып. 4. – С. 760-764.

261. Electroconductivity and pressure-temperature states of step shocked  $C_{60}$  fullerite / A. M. Molodets, V. V. Avdonin, A. N. Zhukov, V. V. Kim, N. S. Sidorov, J. M. Shulga, V. E. Fortov // High Pressure Research. – 2007. – Vol. 27, № 2. – P. 279-290.

262. Electronic structure of pristine CuPc: Experiment and calculations / V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, V. V. Maslyuk, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, T. Bredow, I. Mertig, M. Knupfer // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 254. – P. 20-25.

263. Formation of sharp metal-organic semiconductor interfaces: Ag and Sn on CuPc / V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, B. P. Doyle, S. Nannarone, M. Knupfer // The European Physical Journal B. – 2007. – Vol. 57. – P. 379-384.

264. Silver on copper phthalocyanine: Abrupt and inert interfaces / O. V. Molodtsova, V. Yu. Aristov, V. M. Zhilin, D. V. Vyalikh, B. P. Doyle, S. Nannarone, M. Knupfer // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 254. – P. 99-102.

**2008**

265. Криогенные приборы в практике геронтологической клиники / Л. П. Межов-Деглин, М. К. Макова, А. А. Левченко, З. В. Калмыкова // Альманах клинической медицины. – 2008. – № 17-2. – С. 233-235.

266. Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine: Experiment and theory / V. Yu. Aristov, O. V. Molodtsova, V. V. Maslyuk, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, T. Bredow, I. Mertig, M. Knupfer // The Journal of the Chemical Physics. – 2008. – Vol. 128. – P. 034703-1 – 034703-6.

267. Superconductivity of  $C_{60}$  fullerite intercalated with Ca by means of shock-wave pressure technique / N. S. Sidorov, A. V. Palmichenko, O. M. Vyaselev, M. V. Kartsovnik, M. Opel, V. V. Avdonin, D. V. Shakhrai, N. S. Biktimirova, A. A. Golyshev // Chemical Physics Letters. – 2008. – Vol. 457. – P. 74-77.

268. The unoccupied electronic structure of potassium doped copper phthalocyanine studied by near edge absorption fine structure / O. V. Molodtsova, M. Knupfer, V. Yu. Aristov, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103. – P. 053711-1 – 053711-5.

**2009**

269. The electronic structure of cobalt phthalocyanine / V. V. Maslyuk, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, D. V. Vyalikh, V. M. Zhilin, T. Bredow, I. Mertig, M. Knupfer // Applied Physics A-Material Science and Processing. – 2009. – Vol. 94. – P. 485-489.

**2010**

270. Graphene synthesis on cubic SiC/Si wafers. perspectives for mass production of graphene-based electronic devices / V. Yu. Aristov, G. Urbanik, K. Kummer,

D. V. Vyalikh, O. V. Molodtsova, A. B. Preobrajenski, F. F. Zakharov, C. Hess, T. Haenke, B. Buechner, I. Vobornik, J. Fujii, G. Panaccione, M. Knupfer / Nano Letters. – 2010. – Vol. 10, iss. 3. – P. 992-995.

271. Superconductivity of calcium C60 intercalation compound synthesized by shock-wave pressure / N. S. Sidorov, A. V. Palnichenko, O. M. Vyaselev, M. V. Kartsovnik, M. Opel, V. V. Avdonin, D. V. Shakhrai, V. E. Fortov // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2010. – Vol. 18, iss. 4-6. – P. 376-380.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ДАН СССР – Доклады Академии Наук

ЖЭТФ – Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики

УФН – Успехи Физических Наук

ФММ – Физика Металлов и Металловедение

ФТТ – Физика Твердого Тела

Phys. Stat. Sol. – Physica Status Solidi



## РЕКОМЕНДУЕМЫЕ КНИГИ О ЖИЗНИ И РАБОТАХ Ю.А. ОСИПЬЯНА

Осипьян, Ю.А. Мои воспоминания / Ю.А. Осипьян. – М. : Международные отношения, 2006. – 400 с. – ISBN 5-7133-1259-3.

Книга воспоминаний выдающегося ученого-физика, крупного государственного деятеля, академика Российской академии наук Ю.А. Осипьяна охватывает большой отрезок времени. На фоне событий, происходящих в стране, раскрываются становление и развитие отечественной физической науки, формирование личности автора как человека и ученого. В книге даны яркие портреты выдающихся российских ученых-физиков – учителей и соратников автора. Книгу с интересом прочтут не только те, кто занимается наукой, но и все, кто любит свою Родину и заинтересован в ее процветании.

Электронные свойства дислокаций в полупроводниках / под ред. акад. Ю.А. Осипьяна. – М.: Эдиториал УРСС, 2000 – 320 с. [http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_36764#1](http://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_36764#1)

Данную книгу можно считать первым в мировой практике изданием, в котором на современном уровне представлены электронные свойства дислокации в полупроводниках Ge и Si и в полупроводниковых соединениях  $A_2V_6$ . Книга выполнена в виде нескольких обзорных статей, написанных академиком Ю. А. Осипьяном совместно с его учениками, являющимися ведущими специалистами в области физики дислокаций в полупроводниках. В книге проведено систематическое изложение современных данных по влиянию дислокаций на электронный энергетический спектр, электрические и оптические характеристики полупроводников. Подробно рассмотрено взаимодействие дислокаций с другими дефектами и примесями. Книга предназначена для научных сотрудников и инженеров, специализирующихся в области физики твердого тела, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

К 80-летию академика РАН Юрия Андреевича Осипьяна / под ред. В.Д. Седых. – Черноголовка : Printbook, 2011г. – 90 с.

Сборник фотографий, отражающих основные этапы жизни Юрия Андреевича Осипьяна.

## **ВАЖНЕЙШИЕ ДАТЫ И СОБЫТИЯ В БИОГРАФИИ Ю.А. ОСИПЬЯНА**

1955 – Окончил МИСИС по специальности инженер-металлург

1962 – Кандидат физико-математических наук

1968 – Доктор физико-математических наук

1969 – Профессор

1972 – Член-корреспондент Академии наук СССР

1980 – Академик по специальности физика

1963–1973 – Зам. директора Института физики твердого тела АН СССР

1973–2002 – Директор Института

2002–2008 – Научный руководитель ИФТТ РАН

1970–2008 – Профессор и заведующий кафедрой физики твердого тела  
МФТИ

1980–2006 – Заведующий кафедрой конденсированного состояния физфака  
МГУ, заслуженный профессор МГУ;

2006–2008 – Декан физико-химического факультета МГУ

### **Научно-организационная деятельность:**

1988–2003 – Председатель Совета директоров Ногинского научного центра  
Академии наук, позднее Председатель Президиума Научного  
центра Черноголовка РАН

1988–1991 – Вице-президент АН СССР

1991–2001 – Член Президиума РАН

2001–2008 – Советник Президиума РАН

### **Участие в работе научных и общественных организаций:**

Ученый секретарь, затем председатель Объединенного Научного Совета АН СССР по комплексной проблеме «Физика твердого тела», впоследствии Научного совета РАН по физике конденсированных сред; президент Международного

---

союза теоретической и прикладной физики; председатель комитета российских ученых за глобальную безопасность; член Российского Пагуошского комитета; председатель Национального комитета российских кристаллографов, член Международного Комитета COSPAR, член Совета Европейского физического общества, председатель Комитета российских ученых за разоружение; член Международной академии астронавтики; иностранный член Чехословацкой, Болгарской, Польской, Венгерской академий наук, Национальной инженерной академии США, Азиатско-тихоокеанской академии материалов.

Главный редактор физико-математического журнала для школьников «Квант» и серии «Библиотека Кванта»; главный редактор научных журналов «Поверхность; рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», «Материаловедение», «Physica C».

---

## НАГРАДЫ:

- 1984 – Золотая медаль им. П.Н. Лебедева за открытие фотопластического эффекта в полупроводниках
- 1988 – Международная премия и золотая медаль им. А.П. Карпинского (Германия)
- 2005 – Международная премия CRDF
- 2005 – Большая золотая медаль РАН им. М.В. Ломоносова за фундаментальный вклад в физику дислокаций в твердых телах и открытие фотопластического эффекта.
- 1986 – Герой социалистического труда
- 1982, 1986 – Орден Ленина
- 1979, 1982 – Орден Трудового Красного Знамени
- 1990 – Орден Почетного легиона (Франция); орден Симона Боливара (Колумбия)
- 1999 – Орден «За заслуги перед Отечеством» II степени

*Научное издание*  
Академик Юрий Андреевич Осипьян

## **ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ**

Гл. редактор Б. Николаев  
Верстка Е. Николаева  
Набор текста С. Филатов  
Подготовка фото В. Козлова  
Корректор А. Андреева

МУП МИ "Черноголовская газета"  
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка,  
Институтский пр-т, д. 8.  
Тел.: 8(49652)45-344

ИП "Издательство "Борей"  
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка,  
Школьный б-р, д. 11.  
Тел.: 8(49652)42-338

Подписано в печать 31.01.2012. Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Миньон. П.л. 30. Печать офсетная. Тираж 300. Зак. №

Отпечатано в ОАО ордена "Знак Почета"  
"Смоленская областная типография им. В.И. Смирнова".  
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2