

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

*Вісник*  
*Харківського*  
*Національного*  
*Університету*  
*імені В.Н.Каразіна*

---

---

№ 1113

**Серія “Фізика”**

Випуск 20

Серія започаткована 1998 р.

Харків 2014

УДК 530.1/539.8

Вісник містить статті, присвячені сучасному стану теоретичних та експериментальних досліджень в галузі фізики  
Видання призначене для науковців, викладачів, аспірантів та студентів фізичних спеціальностей вищих  
навчальних закладів та наукових установ

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна  
(протокол №7 від 27 червня 2014 р.)

Редакційна колегія:

Головний редактор

Вовк Р.В. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Заступник головного редактора

Єрмолаєв О.М. - доктор фіз.-мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Відповідальний секретар

Криловський В.С. - канд. фіз. - мат. наук, доцент, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Редакційна колегія

Агеєв Л.О. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Андерс О.Г. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Бойко Ю.І. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Гуревич Ю.Г. - доктор фіз. - мат. наук, професор, Дослідницький центр, Мексика

Зиман З.З. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Кагановський Ю.С. - доктор фіз. - мат. наук, професор, Бар - Іланський університет, Ізраїль

Камзін А.С. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ФТІ імені Іоффе, Росія

Кунцевич С.П. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Милославський В.К. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Пархоменко А.А. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ННЦ ХФТИ НАНУ, Україна

Пойда В.П. - доктор тех. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Портной М.Е. - доктор фізики, професор, університет Ексетеру, Великобританія

Рожко А.Ф. - доктор фізики наук, професор, Лондонський центр нанотехнологій, Великобританія

Хронеос Олександр - доктор фізики наук, професор, Імперіал коледж, Великобританія

Фегер Олександр - доктор фіз. - мат. наук, професор, інститут фізики університету імені Шафарика,

Кошице, Словачія

Федоров П.М. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Шехтер Роберт - доктор фіз. - мат. наук, професор, Гетеборгський університет, Швеція

Шкловський В.А. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ННЦ ХФТИ НАНУ, Україна

Шкуратов Ю.Г. - член-кор. НАН України, доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ

імені В.Н.Каразіна, Україна

Ямпольський В.А. - член-кор. НАН України, доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ

імені В.Н.Каразіна, Україна

Адреса редакції:

Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет  
імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет, 057-707-53-83, [ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua](mailto:ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №11825-696 ПР від 04.10.2006

UDC 530.1/539.8

Bulletin contains articles on the current state of theoretical and experimental research in the field of physics. The publication is intended for researchers, teachers and students of physical specialties of higher education and research institutions.

Approved for publication by the decision of the Academic Council of Kharkiv Karazin National University. (Minutes № 7 dated June 27, 2014)

#### Editorial Board

Editor-in-Chief -

Vovk R.V. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Deputy Editor-in-Chief -

Yermolaev O.M. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Assistant Editor -

Krylovskiy V.S. – Ph.D., Assoc. Prof. , V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Ageev L.O. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Anders O.G. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Boiko Yu.I. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Gurevich Yu.G. - Dr. Sci., Prof., Center for Research and Advanced, Mexico

Zyman Z.Z. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Kaganovskiy Yu.S. - Dr. Sci., Prof., Bar - Ilan University, Israel

Kamzin A.S. - Dr. Sci., Prof., Ioffe Institute, Russia

Kuncevich S.B. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Miloslavskii V.K. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Parhomenko A.A. - Dr. Sci., Prof., NSC "Kharkov Institute of Physics & Technology", Ukraine

Poida V.P. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Portnoi M. E - Dr. Sci., Prof., University of Exeter, UK

Rozhko A.Ф. - Dr. Sci., Prof., London Centre for Nanotechnology, UK

Chroneos A. - Dr. Sci., Prof., Imperial Colledge, UK

Feher A. - Dr. Sci., Prof., , Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Kosice, Slovakia

Shekhter R.I. - Dr. Sci., Prof., University of Goteborg, Sweden

Shklovskij V. A. - Dr. Sci., Prof., NSC "Kharkov Institute of Physics & Technology", Ukraine

Shkuratov J.G.- Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Yampol'skii V. A. - Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial address:

Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, Department of Physics, 057-707-53-83, ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua

All articles reviewed.

Certificate of state registration of CT number 11825-696 PR on 04/10/2006

© V.N. Karazin Kharkiv National University,  
design, 2014

## Содержание

<i>Памяти Виктора Прохоровича Лебедева</i>	6
<i>A. Chroneos</i> Vacancy-fluorine clusters in silicon	8
<i>Н.Н. Жолонко</i> К вопросу о платообразном поведении теплопроводности твёрдого параводорода с тяжёлой атомарной примесью предельно малой концентрации	12
<i>С.В.Хранатый, В.Н.Махлайчук</i> Константа равновесия димеризации молекул насыщенного пара тяжелой воды согласно второго вириального коэффициента уравнения состояния	16
<i>V.S. Krylovskiy, N.R. Vovk</i> Influence of high pressure on phase separation in underdoped $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals	20
<i>В.М. Резникова, Л.А. Агеев, В.К. Милославский</i> Фотоиндуцированная периодическая структура (ПС) из наночастиц Ag, ее превращение в (ПС) из частиц AgI и связанный с этими ПС дихроизм	26
<i>V. Bogdanov, D. Kolesnikov, W. Lojkowski</i> Au, Mg and Zn diffusion in GaN	32
<i>A.N. Sokolov, S.V. Savich, V.V. Sklyar, Z. F. Nazzyrov, R. V. Vovk</i> In-plane paraconductivity of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=Y, Ho) single crystals with a given topology of planar defects and a mono-domain sample	43
<i>I.B. Воробйова, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобець</i> Дослідження оптимальних умов створення трекових мембран з діаметром пор $\geq 50$ нм на основі ПЕТФ плівок, опромінених іонами аргону	48
<i>Г.Я. Хаджай, А.Н. Соколов, С.В. Савич, В.В. Скляр, Р.В. Вовк, В.С. Морозов, К.А. Котвицкая, Я.Г. Ленив</i> Влияние всестороннего сжатия на проводимость монокристаллов $\text{Y}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с системой однонаправленных двойниковых границ	54
<i>В.Ю. Гресь, А.М. Кудин</i> Процессы гидратации в приповерхностных слоях сцинтилляторов NaI(Tl) и CsI(Na)	59
<i>А.Т. Котвицкий, Д.В. Крючков</i> N – точечные мультиплоскостные гравитационные линзы	63
<i>К.А. Мозуль, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова</i> Диагностика магнитного состояния реальной высокодисперсной ферритовой системы с широким распределением частиц по размерам	74
<i>Олександр Гриб</i> Асиметрія вольт-амперних характеристик гібридних джозефсонівських контактів з пніктидами	78
<i>Z. F. Nazzyrov, S.V. Lebedev, R. V. Vovk</i> Excess conductivity of $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals	83
<i>A. Chroneos, C. A. Londos, E.N. Sgourou</i> Strategies to suppress A-center formation in silicon and germanium from a mass action analysis viewpoint	87
<i>В.П. Ревякин</i> Перенос тепла в пластических фазах молекулярных кристаллов	91

# Content

<i>A. Chroneos</i> Vacancy-fluorine clusters in silicon	8
<i>N.N. Zholonko</i> On the plateau-like behavior of the thermal conductivity of solid parahydrogen with heavy atomic impurities of extremely low concentrations	12
<i>S.V.Hrapaty, V.N.Mahlaychuk</i> The equilibrium constant for the dimerization of molecules of saturated steam heavy water according to the second virial coefficient equation of state	16
<i>V.S. Krylovskiy, N.R. Vovk</i> Influence of high pressure on phase separation in underdoped $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals	20
<i>V.M. Rieznikova, L.A. Ageev, V.K. Miloslavsky</i> The photoinduced periodic structure (PS) from Ag nanoparticles, its transformation into PS from particles of AgI and the dichroism connected with these PS	26
<i>V. Bogdanov, D. Kolesnikov, W. Lojkowski</i> Au, Mg and Zn diffusion in GaN	32
<i>A.N. Sokolov, S.V. Savich, V.V. Sklyar, Z. F. Nazzyrov, R. V. Vovk</i> In-plane paraconductivity of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=Y, Ho) single crystals with a given topology of planar defects and a monodomain sample	43
<i>I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev, A.F. Kobets</i> Investigation of the most effective condition for obtaining the track membranes with pore diameter $\geq 50$ nm on the basis of polyethyleneterephthalate films irradiated with Ar ions	48
<i>G.Ya. Khadzhai, A.N. Sokolov, S.V. Savich, V.V. Sklyar, R.V. Vovk, K.A. Kotvitskaya, V.S. Morozov, Y.G. Leniv</i> Effect of hydrostatic pressure on the conductivity of $\text{Y}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with the system of unidirectional twin boundaries	54
<i>V.Yu. Gres, A.M. Kudin</i> Hydration processes in the surface layers of NaI(Tl) and CsI(Na) scintillators	59
<i>A.T. Kotvitskiy, D.V. Kryuchkov</i> N-point multiplane gravitational lenses	63
<i>K.A. Mozul', L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, E.V. Shurinova</i> Diagnosis of magnetic state of a real superfine ferrite system with broad particle size distribution.	74
<i>Alexander Grib</i> Asymmetry of IV-characteristics of hybrid Josephson junctions with pnictides	78
<i>Z. F. Nazzyrov, S.V. Lebedev, R. V. Vovk</i> Excess conductivity of $\text{Y}_{1-z}\text{Pr}_z\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals	83
<i>A. Chroneos, C. A. Londos, E.N. Sgourou</i> Strategies to suppress A-center formation in silicon and germanium from a mass action analysis viewpoint	87
<i>V.P. Revyakin</i> Heat transfer in the plastic phases of molecular crystals	91



### **Памяти Віктора Прохоровича Лебедева**

*(1937 – 2013)*

Редакційна колегія «Вісника Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна» серія «Фізика» з глибоким сумом інформує своїх читачів про те, що 27 жовтня 2013 року пішов із життя голова редколегії доктор фізико-математичних наук, професор Лебедев В.П.

В.П. Лебедев народився 19 січня 1937 року у м. Харкові. Він закінчив фізико-математичний факультет Харківського державного університету імені О.М. Горького та аспірантуру Українського фізико-технічного інституту. Захистив у 1971 році кандидатську, а у 1991 році докторську дисертацію. У 1991 році В.П. Лебедеву було присвоєно вчене звання професора. У 1959 році В.П. Лебедев почав працювати на посаді асистента кафедри експериментальної фізики Харківського державного університету імені О.М. Горького. В подальшому працював на посаді старшого викладача, доцента, професора, завідувача кафедри. З 1993 р. до 2005 р. обіймав посаду декана фізичного факультету, а з 2001 року до 27.10. 2014 працював на посаді завідувача кафедри експериментальної фізики Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

Основні напрями наукових досліджень, які проводив В.П. Лебедев, стосувались фізики міцності та пластичності і, зокрема, низькотемпературної деформації металів і сплавів. Під його керівництвом було отримано ряд вагомих наукових результатів щодо впливу надпровідного стану металів та сильних магнітних полів на механічні та структурні властивості матеріалів. Лебедев В.П. опублікував у співавторстві понад 150 наукових праць та кілька навчальних посібників,

підготував трьох кандидатів наук. Він є одним з розробників Державного освітнього стандарту з підготовки бакалаврів за напрямом підготовки «фізика».

В.П. Лебедев був членом двох спеціалізованих вчених рад із захисту докторських дисертацій. З його ініціативи та при його безпосередній участі на фізичному факультеті було відновлено видання «Вісника Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна» серія «Фізика», головою редколегії якого він був до самої смерті.

Віктор Прохорович Лебедев талановитий викладач, вчений і організатор фізичної освіти, людина щирої душі і вдачі. Світла пам'ять про нього назавжди збережеться в серцях всіх, хто його знав.

Редакційна колегія

PACS: 31.15.es ; 61.72.jd ; 61.72.uf ; 61.72.Yx

# Vacancy-fluorine clusters in silicon

A. Chroneos

*Department of Materials, Imperial College, London SW7 2AZ, United Kingdom  
alexander.chroneos@imperial.ac.uk*

It is known that Fluorine (F) doping and formation of F-vacancy ( $F_n V_m$ ) clusters (for  $n \geq 4, m \geq 1$ ) in silicon (Si) can suppress the transient self-interstitial mediated diffusion of boron (B). Recent experimental studies have revealed that the concentration of  $F_n V_m$  clusters is insignificant, which is in disagreement with results of a number studies. In the present study we use electronic structure calculations to evaluate the binding energies of  $F_n V_m$  clusters and  $V_n$  clusters. Significant binding energies of the  $V_n$  clusters reveal that the concentration of the large  $F_n V_m$  clusters is limited if compared to that of  $V_n$  or even smaller clusters.

**Keywords:** fluorine, silicon, vacancy, density functional theory

Відомо, що домішки фтору F і вакансійні кластери фтор-ванадія  $F_n V_m$  ( $n \geq 4, m \geq 1$ ) в кремнії (Si) здатні уповільнювати швидкоплинну міжвузольну дифузію бору (B). Недавні дослідження установили, що концентрація кластерів  $F_n V_m$  є незначною, що суперечить результатам багатьох теоретичних досліджень. У роботі ми проводимо розрахунок електронної структури з метою обчислення енергії зв'язку кластерів  $F_n V_m$  та  $V_n$ . Значні енергії зв'язку кластерів  $V_n$  свідчать про те, що концентрація великих кластерів  $F_n V_m$  обмежена в порівнянні з концентрацією  $V_n$  і кластерів менших розмірів.

**Ключові слова:** фтор, кремній, вакансія, теорія функціональної щільності.

Известно, что примеси фтора F и вакансионные кластеры фтор-ванадия  $F_n V_m$  ( $n \geq 4, m \geq 1$ ) в кремнии (Si) способны замедлять быстропротекающую междоузельную диффузию бора (B). Недавние исследования показали, что концентрация кластеров  $F_n V_m$  является незначительной, что противоречит результатам многих теоретических исследований. В настоящей работе мы проводим расчет электронной структуры с целью вычисления энергии связи кластеров  $F_n V_m$  и  $V_n$ . Значительные энергии связи кластеров  $V_n$  свидетельствуют о том, что концентрация крупных кластеров  $F_n V_m$  ограничена по сравнению с концентрацией  $V_n$  и кластеров меньших размеров.

**Keywords:** фтор, кремний, вакансия, теория функциональной плотности.

## Introduction

Fluorine atoms (F) in silicon (Si) saturate the dangling bonds of vacancies, which results in formation of  $F_n V_m$  clusters whose presence suppresses the transient enhanced diffusion of boron (B) ([1-12] and references therein). It has been determined in previous experimental studies that the average number of F atoms trapped per vacancy is 2-3 (see [3,4]). According to the density functional theory (DFT) predictions, the formation of large  $F_n V_m$  clusters is favoured because of the energy gain as a result of the vacancy dangling-bond saturation by F atoms.[8-11] According to a recent model and interpretation[11] of the stability of the  $F_n V_m$  clusters there is no limit on their size and therefore they are expected to grow until they saturate the dangling bonds available at a given temperature. However, Bernardi et al.[5] could not determine a detectable concentration of  $F_n V_m$  clusters (for  $n \geq 4, m \geq 1$ ). The results of Bernardi et al.[5] are consistent with the previous studies supporting the reduction of B transient enhanced diffusion by the codoping with F (for example [9] and references therein).

The impact of  $V_n$  cluster formation has not been considered in previous studies attempting to model the clustering of F atoms with  $V$ . Formation of  $V_n$  clusters results in reduction of the number of dangling bonds (for example a  $V_2$  pair reduces the dangling bonds to 6 when compared to 8 in the case of two isolated  $V$ ) and is energetically favorable.[13] The  $V_n$  cluster formation competes to that of  $F_n V_m$  clusters as they are limiting the unbound  $V$  concentration available for the F atoms to bind.

In the present study we apply DFT to predict the most stable  $F_n V_m$  and  $V_n$  clusters in Si, whereas mass action analysis can help explain the discrepancies in literature.

## Calculations details

The simulations were performed using the DFT code CASTEP<sup>14,15</sup> with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (GGA) functional [16] and ultrasoft Vanderbilt pseudopotentials [17]. A 64-site tetragonal diamond structure Si supercell, periodic boundary conditions and 2x2x2 Monkhorst-Pack [18]



k-point sampling was used. A plane wave basis with the energy cutoff of 350 eV was used. The atomic coordinates and unit-cell parameters were relaxed using energy minimization. The efficacy of this approach in description of defect chemistry of semiconductors has been previously demonstrated [19-21].

### Results and discussion

The bandgap of Si has been severely underestimated due to the inappropriate description of exchange when local density approximation (LDA) and the Perdew-Wang functional, PW91, are used [22]. Thus the present study is focused on uncharged supercell calculations performed at GGA and PBE levels of theory. This approach allows obtaining differences in energies less affected by the systematic errors in the exchange-correlation energy, which results from an intrinsic error correction capability for a 3D cluster. The condition of charge neutrality of supercells is fulfilled by assuming mid-gap Fermi level at which the  $F_nV_m$  clusters should be neutral in charge.

When an interstitial F is positioned in-between two Si atoms (bond-center position), it forms two covalent  $\sigma$  bonds, releasing one electron to the crystal and in consequence becoming effectively positively charged for most conditions [9]. If we assume the tetrahedral position for the interstitial F, then an electron is needed for the interstitial F to complete its outer shell. Therefore, the interstitial F is expected to be negatively charged. Thus we have found that bond-centred position for the interstitial F is more energetically favourable than the tetrahedral position. This conclusion is in a good agreement with the previous first-principle predictions for F interstitials in Si [9].

Cluster formation can be quantified by calculating the binding energies. The binding energy,  $E_b(F_nV_mSi_{N-n-m})$  of  $n$  F atoms to  $m$  V to form a  $F_nV_m$  cluster in Si is given by:

$$E_b(F_nV_mSi_{N-n-m}) = E(F_nV_mSi_{N-n-m}) - nE(FSi_{N-1}) - mE(VSi_{N-1}) + (n+m-1)E(Si_N) \quad (1)$$

where  $E(F_nV_mSi_{N-n-m})$  is the energy of an  $N$  lattice site supercell (here  $N = 64$ ) containing  $N-n-m$  Si atoms,  $n$  F atoms and  $m$  vacancies,  $E(FSi_{N-1})$  is the energy of a supercell containing one F and  $N-1$  Si atoms;  $E(VSi_{N-1})$  is the energy of a supercell containing one V and  $N-1$  Si atoms; and  $E(Si_N)$  is the energy of the  $N$  Si atom supercell. The physical meaning of negative binding energy is that the  $F_nV_m$  cluster is more stable with respect to  $n$  isolated F and  $m$  isolated V. The difference in the binding energy is the lowest between  $F_2V_3$  and  $F_3V_3$  (-1.75 eV). The energy change for every added interstitial F exceeds this value (i.e. -1.75 eV) for all the  $F_nV_m$  clusters considered (see Table 1).

Consistently with the previous results (for example

[11] and references therein) the clusters with all dangling bonds saturated of the general formula  $F_{2m+2}V_m$  (for example  $F_4V$  and  $F_6V_2$ ) exhibit the highest binding energies. As the bond-centred F interstitials are positively charged they should repel one another. Consistently with the previous work [9] we performed calculations for the clusters in which we assumed a fully relaxed configuration (i.e. in which the F atoms repel one another). It is worth noting that such clusters are more energetically favourable compared to those in which the F atoms are constrained to the original dangling bond directions (for example the  $F_4V$  cluster, refer to fig. 1). The dependence of binding energy on the number of F and V in a cluster defect is shown in fig.2 (greater colour intensity means higher bond energy). It is evident that not only the increase in the cluster but also the exchange of F by V results in formation of a cluster having stronger binding energy.

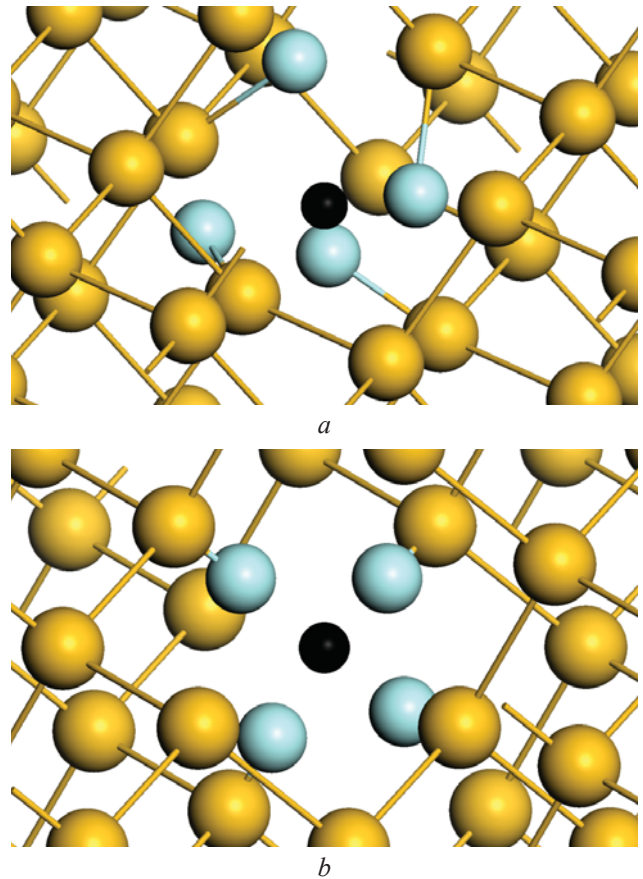


Fig. 1. (color online) The  $F_4V$  cluster in the (a) fully relaxed configuration where the F atoms repel one another and (b) when the F atoms are constrained to the original dangling bond directions. Yellow and light blue spheres represent Si and F atoms respectively, whereas black spheres represent V.

The relative concentrations of  $F_nV_m$  clusters can be quantified by applying mass action analysis. [23] Within the mass action framework, the concentration of  $F_nV_m$  clusters, i.e.  $[F_nV_m]$ , relative to the concentration of unbound F

atoms, *i.e.*  $[F]$ , and the concentration of unbound  $V$ , *i.e.*  $[V]$ , is given by

$$\frac{[F_n V_m]}{[F]^n [V]^m} = \exp\left(\frac{-E_b(F_n V_m Si_{N-n-m})}{k_B T}\right) \quad (2)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  is the temperature and  $E_b$  is the binding energy of clusters (given in Table 1).

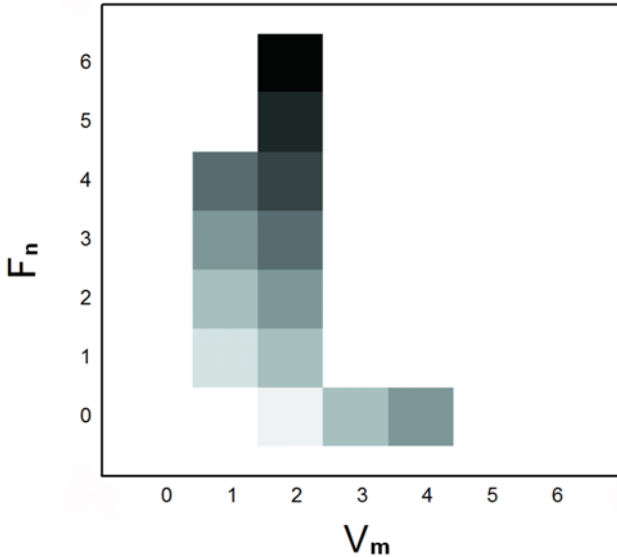


Fig. 2. The dependence of binding energy on the number of F and V in a cluster defect (greater colour intensity means higher bond energy).

Eq. 2 highlights that the formation of the larger clusters is not only dependent upon the temperature and the binding energy differences between the clusters, but also on the relative  $[F]$  and  $[V]$  concentrations. Using Eq. 2 one can generate a set of equations for  $F_n V_m$  clusters, which can be solved using the iterative minimisation approach. The accuracy of description by this method depends on the accurate determination of the initial  $V$  concentration. The efficacy and assumptions of the presented mass effect framework in related materials and issues was widely discussed in our previous papers [24-27].

Interestingly, in a recent related study concerning F-doped germanium (Ge) the mass effect analysis has implied that the really large  $F_n V_m$  clusters are never of significance irrespective of the relative F and V

concentrations [28].

Conversely, smaller clusters such as  $V_4$ ,  $F_2 V_2$  and  $FV$  and isolated defects are more populous with their concentrations depending strongly on temperature [28]. Cluster populations in Si and Ge are expected to be similar given the analogous  $F_n V_m$  binding energies. Therefore, there is consistency with the work of Bernardi et al. [5] which could not determine a detectable concentration of  $F_n V_m$  clusters ( $n \geq 4, m \geq 1$ ). The electronic structure calculations performed in this paper predict that  $V_n$  clusters have high binding energies and can be antagonistic to  $F_n V_m$  clusters, Table 1, fig 2, because the concentration of the unbounded  $V$  available for the F atoms to bind is limited. Additionally, the change in binding energy strongly depends on the number of Fluorine and Vanadium atoms in a cluster defect. A mass action model proposed in this paper can be applied to calculate the relative concentration of the  $V_n$  and  $F_n V_m$  clusters given an initially determined  $V$  concentration and the amount of F implanted in the Ge sample.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge useful discussions with Robin Grimes (Imperial College London) and Hartmut Bracht (Münster University). Computing resources were provided by the HPC facility of Imperial College London.

1. S. P. Jeng, T. P. Ma, R. Canteri, M. Anderle, and G. W. Rubloff, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1310 (1992).
2. X. D. Pi, C. P. Burrows, and P. G. Coleman, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 155901 (2003).
3. P. J. Simpson, Z. Jenei, P. Asoka-Kumar, R. R. Robison, and M. E. Law, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1538 (2004).
4. N. E. B. Cowern, B. Colombeau, J. Benson, A. J. Smith, W. Lerch, S. Paul, T. Graf, F. Cristiano, X. Hebras, and D. Bolze, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 101905 (2005).
5. F. Bernardi, J. H. R. dos Santos, and M. Behar, *Phys. Rev. B* **76**, 033201 (2007).
6. S. Boninelli, G. Impellizzeri, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, N. Cherkashin, and F. Cristiano, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 061906 (2008).
7. C. G. Van de Walle, F. R. McFeely, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1867 (1988).

Table 1

Binding energies (eV) for  $F_n V_m$  clusters in Si.

Defect cluster	$E_b(F_n V)$	Defect cluster	$E_b(F_n V_2)$	Defect cluster	$E_b(V_n)$
FV	-2.23	$FV_2$	-4.26	$V_2$	-1.58
$F_2V$	-4.20	$F_2V_2$	-6.92	$V_3$	-4.04
$F_3V$	-6.21	$F_3V_2$	-8.67	$V_4$	-6.41
$F_4V$	-8.36	$F_4V_2$	-10.61	...	...
...	...	$F_5V_2$	-12.78	...	...
...	...	$F_6V_2$	-14.94	...	...

8. M. Diebel and S. T. Dunham, Phys. Rev. Lett. **93**, 245901 (2004).
9. G. M. Lopez, V. Fiorentini, G. Impellizzeri, S. Mirabella, and E. Napolitani, Phys. Rev. B **72**, 045219 (2005).
10. V. Fiorentini and G. M. Lopez, Phys. Rev. Lett. **96**, 039601 (2006).
11. G. M. Lopez and V. Fiorentini, Appl. Phys. Lett. **89**, 092113 (2006).
12. S. A. Harrison, T. F. Edgar, and G. S. Hwang, Phys. Rev. B **74**, 121201 (2006).
13. D. J. Chadi and K. J. Chang, Phys. Rev. B **38**, 1523 (1988).
14. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
15. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2717 (2002).
16. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
17. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
18. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
19. A. Chroneos, H. Bracht, R. W. Grimes, and B. P. Uberuaga, Appl. Phys. Lett. **92**, 172103 (2008).
20. H. Bracht and A. Chroneos, J. Appl. Phys. **104**, 076108 (2008).
21. A. Chroneos, H. Bracht, C. Jiang, B. P. Uberuaga, and R. W. Grimes, Phys. Rev. B **78**, 195201 (2008).
22. R. J. Needs, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 10437 (1999).
23. F. A. Kröger and V. J. Vink, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1956), Vol. 3, 307.
24. A. Chroneos, R. W. Grimes, B. P. Uberuaga, S. Brotzmann, and H. Bracht, Appl. Phys. Lett. **91**, 192106 (2007).
25. A. Chroneos, R. W. Grimes, H. Bracht, and B. P. Uberuaga, J. Appl. Phys. **104**, 113724 (2008).
26. A. Chroneos, R. W. Grimes, B. P. Uberuaga, and H. Bracht, Phys. Rev. B **77**, 235208 (2008).
27. A. Chroneos, R. W. Grimes, and H. Bracht, J. Appl. Phys. **105**, 016102 (2009).
28. A. Chroneos, R. W. Grimes, and H. Bracht, J. Appl. Phys. **106**, 063707 (2009).

PACS: 67.80.Gb Тепловые свойства;  
65.40.-b Тепловые свойства кристаллических твёрдых тел

## К вопросу о платообразном поведении теплопроводности твёрдого параводорода с тяжёлой атомарной примесью предельно малой концентрации

*Светлой памяти В.Г. Манжеля посвящается*

Н.Н. Жолонко

*Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого  
бульв. Шевченко, 81, Черкассы, 18031, Украина  
zholonko@yahoo.com*

Исследованы возможности использования данных о платообразном поведении теплопроводности твёрдого  $p\text{-H}_2$  с примесями Ne и Ar предельно малых концентраций. Показана целесообразность применения в качестве тяжёлой примеси атомов Hg для дополнительной проверки гипотезы о сегрегации в твёрдом  $p\text{-H}_2$  примесной подсистемы в цепочки вдоль ядер дислокаций. Отмечено, что при этом твёрдый  $p\text{-H}_2$  может стать слабо проводящим и даже сверхпроводящим, поскольку длины корреляций куперовских электронных пар на три порядка превышают средние расстояния между примесями в цепочке. Обсуждаются условия проведения соответствующего эксперимента на основе существующих данных для других тяжёлых примесей в твёрдом  $p\text{-H}_2$ .

**Ключевые слова:** твёрдый параводород, теплопроводность, тяжёлая примесь, нитевидная примесная структура, электропроводность.

Досліджені можливості використання даних про платоподібну поведінку теплопровідності твердого  $p\text{-H}_2$  з домішками Ne і Ar гранично малих концентрацій. Показана доцільність застосування як важкої домішки атомів Hg для додаткової перевірки гіпотези про сегрегацію в твердому  $p\text{-H}_2$  домішкової підсистемі в ланцюжки уздовж ядер дислокацій. Відзначається, що при цьому твердий  $p\text{-H}_2$  може стати слабо провідним і навіть надпровідним, оскільки довжини кореляцій куперівських електронних пар на три порядки перевищують середні відстані між домішками в ланцюжку. Обговорюються умови проведення відповідного експерименту на основі існуючих даних для інших важких домішок у твердому  $p\text{-H}_2$ .

**Ключевые слова:** твердый параводень, теплопровідність, важка домішка, ниткоподібна домішкова структура, електропровідність.

The possibilities of using the data regarding plateau-like behavior of the thermal conductivity of solid  $p\text{-H}_2$  doped with Ne and Ar extremely low concentrations were investigated. The usefulness of heavy impurity Hg for the further verification of segregation hypothesis in solid  $p\text{-H}_2$  impurity subsystem in chains along the dislocation cores was shown. It is noted that this solid  $p\text{-H}_2$  with Hg could have electric conductivity or even superconductivity due to the fact that the Cooper electron pairs correlation size is on three orders of magnitude higher than the average distance between the impurities in the chain. We discuss the conditions of the relevant experiments based on existing data for other heavy impurities in solid  $p\text{-H}_2$ .

**Keywords:** solid hydrogen, thermal conductivity, heavy impurity, impurity chain, electric conductivity.

Влияние тяжёлой атомарной примеси на теплопроводность твёрдого параводорода с неоном и аргоном было хорошо изучено и описано в работах [1-4]. В частности, для квазиизотопической примеси неона [1] в условиях предельно малых концентраций (миллионные части) наблюдался сильный эффект нелинейного роста теплосопrotивления образца вследствие интерференции квазилокальных колебаний и других резистивных механизмов с нормальными фонон-фононными процессами, что привело к

падению теплопроводности более, чем на порядок, с образованием резонансной ямы в сравнение с её максимумом для чистого параводорода [5,6]. Выращивание образцов производилось из газа при концентрациях, существенно меньших предельной растворимости, что позволяет говорить о системе уединённых примесей в матрице квантового кристалла высокого качества. При быстрой переплавке температурная зависимость теплопроводности параводорода с неоном не претерпевала каких-либо

изменений.

Картина влияния на теплопроводность твёрдого параводорода более тяжёлой примеси аргона оказалась несколько иной [3]. Для образцов из газовой фазы также удалось получить резонансную аномалию на кривой, однако примесное влияние в целом оказалось не столь сильным. После переплавок кривые совпали с исходными (концентрации аргона 0,00004 ат. % и 0,00013 ат. %). Это указывало на отсутствие сегрегации примесей на скоростях выращивания, использовавшихся в эксперименте. Интересно отметить, что для образцов с на порядок большими концентрациями аргона кривые теплопроводности практически совпали с чистым параводородом, что можно объяснить распадом твёрдого раствора вследствие значительно меньших величин растворимости аргона (на сегодня не установлена), чем у неона. Таким образом, в отличие от примеси неона, в слабых растворах аргона при десублимации из газа и переплавке распадные процессы (сегрегация в кластеры, нитевидные структуры, выход на границы зёрен и т.п.) не наблюдались. Это можно объяснить меньшими коэффициентами диффузии аргона в твёрдом параводороде, чем у неона. Возможно, что для сегрегации таких тяжёлых примесей, обладающих меньшей подвижностью, требуется более медленная переплавка.

Дальнейшие исследования параводорода с неоном показали, что медленная переплавка для концентраций 0,0001 ат. % и 0,0002 ат. % вместо резонансной ямы может приводить к появлению ранее не наблюдавшегося для кривых теплопроводности симметричного плато: резонансная яма исчезала за счёт уменьшения горбов [7,8]. Объяснение столь интересного эффекта было проведено в рамках представления о перераспределении тяжёлых примесей в линейные структуры вблизи ядер дислокаций при медленном выращивании образца. Учитывая известный факт, что тонкие упругие линейные структуры рассеивают фононы пропорционально их кубу частоты, в рамках кинетического уравнения Больцмана (модель Каллауэя) удалось получить эффект плато, причём без дополнительных подгоночных параметров. При этом оценка плотности цепочек примесей дала величину, характерную для плотности дислокаций в твёрдом параводороде ( $10^{13} \text{ м}^{-2}$ ).

В работе [9] была предложена одномерная двухуровневая диффузионная модель и проведена оценка коэффициента диффузии неона в параводороде (предплавленная область температур). Он оказался близким коэффициенту самодиффузии водорода, что соответствует высокой подвижности неона в матрице. Было отмечено, что образованию нитевидных структур в параводороде, состоящих из атомов неона, помимо

термически активированных перескоков может также способствовать восходящая диффузия примеси (эффект Горского [10]) вблизи ядер дислокаций. Попадая в дислокационную трубку, атомы неона оказываются для поперечных к ней движений как бы в более глубокой потенциальной яме. В то же самое время, вдоль ядра дислокации атом способен перемещаться достаточно свободно: в этом направлении его подвижность возрастает на несколько порядков.

Представляется важным подчеркнуть, что наличие резонансной кривой наблюдалось и для случая примеси аргона, когда его концентрация возможно уже не была ниже предельной растворимости, как это имело место для неона в р-Н<sub>2</sub>. Это позволяет надеяться, что и здесь существует такой режим выращивания, при котором будет иметь место частичная сегрегация аргона в некие промежуточные нитевидные структуры. Отметим, однако, что сам по себе такой поиск не сможет надёжно подтвердить или опровергнуть гипотезу о возникновении плато вследствие сегрегации тяжёлых примесей в нитевидные структуры.

Значительно более интересной примесью, чем аргон, для такого рода исследований является примерно такой же по размерам, но в два раза более тяжёлая примесь ртути. Дело в том, что при комнатных температурах её упругость пара (табл.1) такова, что при нормальном давлении водорода получаются концентрации ртути в газовой смеси, близкие миллионным частям [12]. Таким образом, не составит труда подготовить в колбе с ртутным зеркалом соответствующую газовую смесь, из которой можно вырастить слабый твёрдый раствор быстрой десублимацией. Интерес здесь состоит в

Таблица 1

Упругость паров ртути в зависимости от температуры [12]. Последняя колонка даёт величину концентрации примеси в колбе над ртутным зеркалом ( $p_{\text{атм}} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$ ) в миллионных частях:

t, °C	p, 10 <sup>-3</sup> Па	p, 10 <sup>-5</sup> мм.рт.ст.	10 <sup>-6</sup> p/p <sub>атм</sub>
-40	0,239	0,179	0,00236
-30	0,893	0,670	0,00882
-20	2,933	2,200	0,02895
-10	8,976	6,734	0,08860
0	25,31	18,98	0,24974
10	66,28	49,71	0,65408
20	162,66	122,0	1,60526
30	373,46	280,1	3,68553
40	815,71	611,8	8,05000
50	1696,0	1272	16,7368
60	3367,9	2526	33,2368

том, что ртуть – металл. Тогда в случае образования гипотетических нитевидных структур атомов ртути твёрдый р-Н<sub>2</sub> станет хотя бы слабо электропроводящим. Это может стать хорошей дополнительной проверкой возможности возникновения примесных нитевидных структур, если на кривой теплопроводности удастся получить одновременно и плато. И хотя в цепочках средние расстояния между примесями в несколько раз превышают их размер, однако следует учитывать, что теперь р-Н<sub>2</sub> – квантовый кристалл с подвижными в пустотах ядра дислокации металлическими примесями.

Для сравнения можно привести исследования [13] твёрдого р-Н<sub>2</sub> с примесью молекулярного азота, который также, как и аргон (а тем более – ртуть), имеет очень плохую растворимость. Однако, в отличие от азота, размер атомарной примеси ртути значительно меньше и фактически близок аргону (0,15 нм). Поэтому, представляется возможным вырастить параводород со ртутью десублимацией, как это было сделано для параводорода с аргоном, без заметных распадных процессов. Что касается примеси молекулярного азота (размер 0,37 нм), то здесь визуально наблюдались явные распадные процессы с образованием поликристаллов параводорода с включениями более мелких кристаллов азота. И, тем не менее, полученные результаты [13] весьма информативны и представляют большую научную ценность. Отметим, что скорость выращивания растворов (р-Н<sub>2</sub>)-N<sub>2</sub> составляла 1 мм/мин, в то время как для растворов параводорода с неоном и аргоном она была в 4-5 раз меньшей. По видимому, режим выращивания параводорода со ртутью для получения резонансной ямы будет не намного отличаться от такового для примеси аргона, но это можно выявить только в серии экспериментов.

Важно отметить, что, в отличие от образцов с примесью неоона, твёрдый параводород с аргоном вследствие более слабого его влияния на теплопроводность уже сам по себе даёт кривую теплопроводности, похожую на платообразную (менее глубокая резонансная яма). Поэтому можно предположить, что интересующий нас режим выращивания для параводорода со ртутью близок к резонансному. Поскольку примесь ртути более тяжёлая и немного больше, чем аргон, то это создаст дополнительные искажения кристаллической решётки. Их можно будет контролировать, наблюдая хроматическую поляризацию [14].

Важность исследования теплопроводности твёрдого параводорода с примесью ртути предельно малой концентрации трудно переоценить. Ведь ртуть – исторически первое вещество, на котором была открыта сверхпроводимость [15]. Её температура перехода в сверхпроводящее состояние равна T<sub>c</sub>=4,15 К, что находится в области температурного диапазона

для наблюдавшихся плато и резонансных кривых примесных систем р-Н<sub>2</sub> с неоном и аргоном (плато для аргона в чистом виде пока не наблюдалось). Таким образом, если слабая проводимость в системе (р-Н<sub>2</sub>)-Hg появится, то, снижая температуру, возможно удастся получить и сверхпроводящее состояние параводорода, не прибегая к высоким давлениям. Такие слабо сверхпроводящие мостики в объёмном образце могут представлять большой интерес. Из оценки среднего расстояния между примесями в цепочке для неоона в параводороде следует величина 1 нм [7, 8] (для ртути она, возможно, окажется больше в силу большего числа дислокаций в перенапряжённом образце). В то же время, радиус корреляции куперовских электронных пар на три порядка превышает эту величину, что оправдывает надежды на получение слабой сверхпроводимости.

Действительно, беря величину энергетической щели Δ приблизительно равной Δ ≈ 10 К ≈ 1,4 · 10<sup>-22</sup> Дж ≈ 0,001 эВ, а для средней скорости электронов оценку v = 10<sup>6</sup> м/с, из принципа неопределённости получаем оценку ξ размера пары [15]:

$$\xi \approx \frac{\hbar v}{\Delta} \approx \frac{10^{-34} \cdot 10^6}{1,4 \cdot 10^{-22}} \approx 10^{-6} \text{ м}$$

Таким образом, задача о влиянии тяжёлой атомарной примеси на теплопроводность твёрдого р-Н<sub>2</sub> и другие физические величины представляет большой научный интерес и требует дальнейшего исследования. Нужны новые эксперименты, которые смогут дать ответы на поставленные вопросы. Представленные в данной статье материалы докладывались на конференции [16].

1. Т.Н.Анцыгина, Б.Я.Городилов, Н.Н.Жолонко, А.И.Кривчиков, В.Г.Манжелий, В.А.Слюсарев, ФНТ, **18**, 417 (1992) [Low Temp. Phys. **18**, 283 (1992)].
2. Б.Я.Городилов, А.И.Кривчиков, В.Г.Манжелий, Н.Н.Жолонко, О.А.Королюк, ФНТ, **21**, 723 (1995) [Low Temp. Phys., **21**, 723 (1995)].
3. Б.Я.Городилов, А.И.Кривчиков, В.Г.Манжелий, Н.Н.Жолонко, ФНТ, **20**, 78 (1994) [Low Temp. Phys. **20**, 66 (1994)].
4. Physics of Cryocrystals, V.G. Manzhelii, Yu. A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, New York (1996).
5. Н.Н.Жолонко, Б.Я.Городилов, А.И.Кривчиков, Письма в ЖЭТФ, **55**, 174 (1992) [J. Lett., **55**, 167 (1992)].
6. Н.Н.Жолонко, ФТТ, **48**, 1678 (2006) [Phys. Solid State, **48**, 1568 (2006)].
7. Н.Н.Жолонко, ФТТ, **49**, 1033 (2007) [Phys. Solid State, **49**, 1086 (2007)].
8. Н.Н.Жолонко, ФНТ, **33**, 676 (2007) [Low Temp. Phys., **33**, 507 (2007)].

9. Н.Н.Жолонко, ФНТ, **39**, 722 (2013).
10. Я. Е. Гегузин, УФН, **149**, 149 (1986).
11. Н.Н.Жолонко, Автореф.канд.дис.ФТИНТ НАН Украины, Харьков (1992).
12. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономарёвой. Санкт-Петербург: Иван Фёдоров (2003).
13. Л.А.Алексеева, В.Д.Нацик, В.В.Ромашкин, Л.А.Ващенко, А.С.Гарбуз, В.Ю.Ляхно, ФТТ, **48**, 1428 (2006).
14. Н.Н.Жолонко, ФТТ, **53**, 131 (2011) [Phys. Solid State, **53**, 138 (2011)].
15. А.А.Абрикосов. Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
16. N.N. Zholonko. Abstract book International Conference “Superconductivity for Energy”(S4E-2014). Paestum (Salerno), Italy, May 15-19, p.72.

## Константа равновесия димеризации молекул насыщенного пара тяжелой воды согласно второго вириального коэффициента уравнения состояния

С.В.Храпатый<sup>1</sup>, В.Н.Махлайчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Киевский национальный университет им. Т.Г.Шевченко.

<sup>2</sup>Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова.

Работа посвящена определению величины и температурной зависимости константы равновесия димеризации молекул насыщенного пара тяжелой воды по второму вириальному коэффициенту уравнения состояния. Проведено сравнение полученных значений с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что результаты определения констант димеризации на основе экспериментальных значений второго вириального коэффициента вполне удовлетворительно коррелируют с результатами теоретических расчетов. Значения константы равновесия димеризации молекул насыщенных паров легкой и тяжелой воды при температурах более 400 К находятся в удовлетворительном согласии.

**Ключевые слова:** димеризация, тяжелая вода, константа равновесия, второй вириальный коэффициент.

Робота присвячена визначенню величини і температурної залежності константи рівноваги димеризації молекул насиченої пари важкої води по другому віриальному коефіцієнту рівняння стану. Проведено порівняння отриманих значень з наявними експериментальними даними. Встановлено, що результати визначення констант димеризації на основі експериментальних значень другого віриального коефіцієнта цілком задовільно корелюють з результатами теоретичних розрахунків. Значення константи рівноваги димеризації молекул насичених парів легкої і важкої води при температурах понад 400 К знаходяться в задовільному узгодженні.

**Ключові слова:** димеризація, важка вода, константа рівноваги, другий віриальний коефіцієнт.

Work is devoted to the definition of the magnitude and temperature dependence the equilibrium constant of the dimerization of the molecules of the saturated vapor of heavy water on the second virial coefficient equation of state. A comparison of the values obtained with the available experimental data. It is found that the results of the determination of the constants of dimerization on the basis of the experimental values of the second virial coefficient satisfactorily correlate with the results of theoretical calculations. The values of the equilibrium constant of the dimerization of molecules of saturated vapor light and heavy water at temperatures above 400 K are in satisfactory agreement.

**Keywords:** dimerization, heavy water, the equilibrium constant, the second virial coefficient.

### Введение

Необычные свойства воды (H<sub>2</sub>O) известны с давних времен [1-3]. Многие из них нашли свое объяснение существованием водородных связей, образующихся между молекулами воды и приводящих к образованию молекулярных комплексов – димеров, тримеров и т.д. [4-6]. Открытие тяжелой воды (D<sub>2</sub>O) и последующее ее изучение показало, что замена водорода на дейтерий приводит к существенному отличию от свойств легкой воды. Так температура тройной точки у D<sub>2</sub>O выше на 3К, в то время как критическая температура наоборот ниже на ~ 4К [7]. Летучесть тяжелой воды ниже, чем легкой, тяжелая вода более гигроскопична, а уже 30%-й раствор тяжелой воды и обычной является токсичным и приводит к гибели живых организмов. При исследовании паров легкой и тяжелой воды достаточно успешным является применение вириального уравнения состояния, в котором ограничиваются вторым вириальным коэффициентом.

Экспериментальные значения второго вириального коэффициента для легкой и тяжелой воды отличаются в ~ 2.5 – 3 раза во всей области температур [8]. Следует ожидать, что этот факт может оказать значительное влияние на значения константы равновесия димеризации молекул пара тяжелой воды.

Отличия проявляются не только в термодинамических, но и в кинетических свойствах. Так кинематическая вязкость тяжелой воды на ~25% выше кинематической вязкости легкой воды на линии насыщения во всей области температур [8]. По-видимому, роль водородных связей и в тяжелой воде является существенной. В данной работе рассчитывается степень димеризации насыщенного пара тяжелой воды на линии насыщения и проводится сравнение со степенью димеризации насыщенного пара легкой воды.

### Расчет константы димеризации молекул



**насыщенного пара**

Равновесные свойства процесса димеризации:  $m + m \rightleftharpoons d$  полностью описываются методами химической термодинамики. В соответствии с ней химические потенциалы мономеров (m) и димеров (d) удовлетворяют соотношению:

$$\mu_d = 2\mu_m . \quad (1)$$

Химические потенциалы мономеров и димеров являются функциями их концентраций, поэтому (1), фактически, является уравнением для определения концентраций. Молярные концентрации мономеров и молекул воды, объединенных в димеры, определяются стандартным образом:

$$c_m = n_m / n_0, \quad c_d = 2n_d / n_0, \quad (2)$$

где

$$n_0 = n_m + 2n_d, \quad n_0 = N_w / V, \quad (3)$$

исходная плотность мономеров в недимеризованном паре. В соответствии с определением концентраций мономеров и димеров, условие их нормировки принимает вид:

$$c_m + c_d = 1. \quad (4)$$

В работе [9] показано, что при малых отклонениях насыщенного пара от идеальности концентрация димеров определяется выражением:

$$c_d \approx \zeta + \dots, \quad \zeta = 2n_0TK_p(T), \quad (5)$$

где  $K_p(T)$  - константа димеризации.

В общем случае, химические потенциалы компонентов смеси мономеров и димеров содержат дополнительные вклады  $\mu_i^{(ex)}$ ,  $i = m, d$ , обусловленные взаимодействием между частицами и имеют структуру:

$$\mu_i = \mu_i^{(id)} + \mu_i^{(ex)}, \quad i = m, d, \quad (6)$$

Если константа димеризации, и соответственно  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$  неизвестны, то комбинирование (1) с экспериментально задаваемым уравнением состояния

$$P = n_0T(1 + n_0B_{exp}(T) + \dots), \quad (7)$$

позволяет получить явное выражение для  $K_p(T)$ .

В [9] установлена связь  $B_{exp}(T)$  (второй вириальный коэффициент уравнения состояния) с  $K_p(T)$  и параметрами межмолекулярного взаимодействия в частично димеризованном водном паре. В линейном по  $\zeta_0$  приближении:

$$\zeta = \zeta_0,$$

$$\zeta_0 = \frac{B_{exp}(T) - v_0^{(m)} + a_{11}/T}{p_1 \left( \frac{1}{2}v_0^{(d)} - \frac{3}{2}v_0^{(m)} - (a_{12} - 2a_{11})/T - 1/(2n_0) \right)} \quad (8)$$

где

$$p_1 = 1 + 2n_0 \left( v_0^{(m)} - (a_{11} - 0.5a_{12})/T \right) \quad (9)$$

$v_0^{(m)}$ ,  $v_0^{(d)}$  - собственные объемы мономера и димера,  $a_{11}$ ,  $a_{12}$  - параметры уравнения состояния Ван-дер-Ваальса газовой смеси, описывающие избыточное давление, обусловленное силами притяжения мономер-мономер и мономер-димер соответственно.

В квадратичном по  $\zeta_0$  приближении значение  $\zeta$  определяется разложением:

$$\zeta = \zeta_0 + h\zeta_0^2 + \dots,$$

$$h = p_2 + 2p_1 \left( 1 - \frac{3v_0^{(m)} - v_0^{(d)} - (7a_{11} - 4a_{12} + a_{22})/T}{4 \left( -\frac{1}{n_0} + v_0^{(d)} - 3v_0^{(m)} - (a_{12} - 2a_{11})/T \right)} \right) \quad (10)$$

$$p_2 = 2n_0 \left( 0.25v_0^{(d)} + v_0^{(m)} - (a_{11} - a_{12} + 0.25a_{22})/T \right)$$

**Обработка экспериментальных данных**

Для нахождения комбинации  $\zeta = 2n_0TK_p(T)$  необходимо знание экспериментальных значений второго вириального коэффициента  $B_{exp}(T)$ , величин исключенного объема  $v_0^{(i)}$ ,  $i = m, d$ , и констант притяжения  $a_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$ , уравнения Ван-дер-Ваальса.

Значения второго вириального коэффициента насыщенного пара тяжелой воды рассчитывались, исходя из экспериментальных данных по давлению, плотности и температуре на линии насыщения [8].

Величины  $v_0^{(i)}$ ,  $i = m, d$ , и  $a_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$ , связаны с поведением потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Учтем, что в парообразном состоянии молекулы мономеры и димеры воды находятся в постоянном вращении, так что происходит самоусреднение точных микроскопических потенциалов, которые определяют взаимодействие между молекулами воды и димерами [10-13]. Подробное обсуждение операции самоусреднения по ориентациям мономеров и димеров содержится в [14-15].

Усредненные потенциалы взаимодействия между мономерами и димерами воды моделируются потенциалами Сазерленда:

$$U_{ij}(r_{12}) = \begin{cases} \infty, & r_{12} < \sigma_{ij}, \\ -\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{12}} \right)^6, & r_{12} > \sigma_{ij}, \end{cases} \quad i, j = m, d. \quad (11)$$

В этом случае значения  $v_0^{(m)}$  и  $a_{11}$  находятся стандартным образом [16] и равны:

$$v_0^{(m)} = \frac{16\pi}{3} r_m^3, \quad a_{11} = \varepsilon_m v_0^{(m)}.$$

Во всех последующих расчетах предполагается, что

исключенные объемы мономеров и димеров совпадают с учетверенными объемами твердых сфер с радиусами  $r_m = 1,58 \text{ \AA}$  и  $r_d = 2,98 \text{ \AA}$  соответственно. Кроме того, учитывается, что усредненные значения константы взаимодействия принимают значения (см. [14]):

$T$	300 K	400 K	500 K	600 K
$\varepsilon_m / k_B T_c$	3.08	3.05	2.70	1.78

Эти значения примерно в четыре раза превышают значение константы дисперсионного взаимодействия [10-13], поскольку индуцированный дипольный момент на каждой из молекул воды создается как флуктуациями электронной плотности на соседних молекулах воды, так и изменением ориентаций затравочного дипольного момента этих молекул (см. [14,15]).

Для нахождения  $v_0^{(d)}$  и  $a_{22}$  необходимо учитывать вращательное движение димеров, вследствие чего его радиус следует принять равным диаметру мономера:

$r_d = \sigma_{mm}$ . Среднее значение поляризуемости вращающегося димера  $\alpha_d \approx 2\alpha_m$ , поэтому

$\varepsilon_d \approx 4\varepsilon_m$ . Тогда:

$$v_0^{(d)} = \frac{16\pi}{3} r_d^3 \Rightarrow 8v_0^{(m)},$$

$$a_{22} = \varepsilon_d v_0^{(d)} \Rightarrow 32\varepsilon_m v_0^{(m)}$$

Таблица 1.

Степень димеризации и константа димеризации в насыщенных парах тяжелой воды в сравнении с парами легкой воды.

T(K)	$c_d$ (D2O)	$K_p(T)$ (D2O)	$c_d$ (H2O) [9]	$K_p(T)$ (H2O) [9]
300	0,005	0,1580	0,003	0,0749
325	0,016	0,1279	0,006	0,0430
350	0,034	0,0858	0,011	0,0260
375	0,064	0,0593	0,018	0,0159
400	0,102	0,0387	0,026	0,0097
425	0,149	0,0257	0,036	0,0060
450	0,202	0,0166	0,044	0,0036
475	0,251	0,0104	0,052	0,0021
500	0,295	0,0063	0,059	0,0013
525	0,343	0,0038	0,071	0,0008
550	0,373	0,0022	0,080	0,0005
575	0,439	0,0014	0,112	0,0004
600	0,552	0,0009	0,179	0,0003
625	0,886	0,0008	0,394	0,0004

По тем же причинам, взаимодействие димера и мономера описывается параметрами:  $r_{dm} = 3r_m$  и  $\varepsilon_{dm} = 2\varepsilon_{mm}$ , что позволяет принять:

$$a_{12} \approx \frac{27}{4} v_0^{(m)} \varepsilon_{mm}.$$

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

### Обсуждение полученных результатов

Как видно из таблицы 1 различие между константами димеризации паров тяжелой и легкой воды является весьма значительным: в зависимости от температуры оно достигает 2–3 раз. С принципиальной точки зрения это связано с различием в характере тепловых возбуждений в димерах тяжелой и легкой воды. Что касается параметров основного состояния димеров, то они близки между собой. Вместе с тем, вращательные постоянные димеров тяжелой и легкой

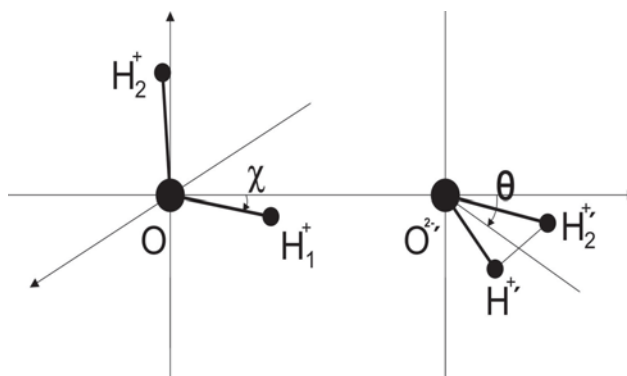


Рис.1. Равновесная конфигурация димера воды

Таблица 2.

Виды потенциалов	H <sub>2</sub> O			D <sub>2</sub> O		
	$Q_x$	$Q_y$	$Q_z$	$Q_x$	$Q_y$	$Q_z$
GSD	0.21	8.65	0.21	0.18	4.32	0.21
SPC	0.23	8.49	0.22	0.20	4.24	0.24
SPC/E	0.24	8.39	0.22	0.20	4.19	0.25
TIPS	0.24	9.42	0.22	0.20	4.71	0.25
TIP3P	0.24	9.44	0.22	0.20	4.72	0.25
SPCM	0.21	9.58	0.23	0.18	4.79	0.21

воды отличаются. Для конфигурации димера изображенной на рис.1 вращательные кванты димеров  $Q_i = \hbar^2 / 2I_i$  (в см<sup>-1</sup>,  $\hbar$  - постоянная Планка и  $I_i$  -

Таблица 3.

Частоты малых колебаний димера обычной и тяжелой воды для потенциалов SPC и TIPS [18].

	SPC		TIPS	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$\omega_1$	70.51	49.86	73.71	52.12
$\omega_2$	240.73	170.22	212.63	172.24
$\omega_3$	246.00	219.58	243.59	201.72
$\omega_4$	310.53	233.37	322.32	227.19

момент инерции относительно  $i$ -й оси) для различных видов потенциалов межмолекулярного взаимодействия указаны в таблице 2. Отличия составляют ~ 15-20%, для вращений, относительно осей x,z и почти в 2 раза относительно Oy [17].

Заметно отличаются и энергии колебательных

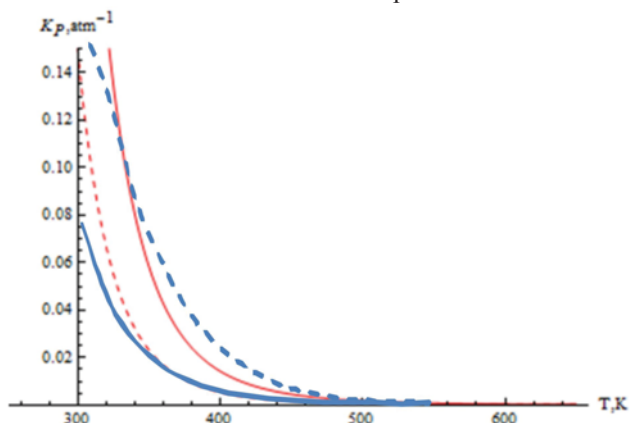


Рис.2. Температурная зависимость константы димеризации для насыщенных паров обычной (сплошная линия) и тяжелой воды (пунктирная линия). Красные линии – прямой расчет [18], синие линии – по второму вириальному коэффициенту.

возбуждений. Сравнение частот малых колебаний для димеров обычной и тяжелой воды представлено в таблице 3.

Результаты определения констант димеризации на основе экспериментальных значений второго вириального коэффициента вполне удовлетворительно коррелируют с результатами теоретического определения констант димеризации в работах [19-21].

Сравнение расчетов показано на рис.2.

Как видно из рис.2, значения константы равновесия димеризации молекул насыщенных паров легкой и тяжелой воды при температурах более 400 К находятся в удовлетворительном согласии. При температурах ниже 400 К различие более существенно, т.к. экспериментальные значения второго вириального коэффициента тяжелой воды известны с меньшей

точностью, чем при более высоких температурах (данные разных авторов различаются между собой) [8,22].

Авторы выражают глубокую благодарность ак. НАНУ Л.А.Булавину и проф. Н.П.Маломузу за полезные обсуждения результатов работы.

1. Эйзенберг Д., Кауцман В.. Структура и свойства воды. Ленинград : Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Burrows K., Pike E.R., Vaughan J.M. // Nature. 1976. V. 260. P.131.
3. Ashwell G. E., Eggett P. A., Emery R. et al. // Nature. 1974. V.247. P. 196 .
4. Bulavin L.A., Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chem. Phys. Lett. 2008. V.453 (4–6). P. 183.
5. Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liquids 2008.V.137 (1–3). P.1.
6. F. N. Keutsch, R. J. Saykally.// PNAS 2001 vol. 98 ,no. 19,p.10533–10540.
7. Физические величины. Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З., М.: Энергоатомиздат, 1991, стр. 297.
8. Moscow Power Engineering Institute: Mathcad Calculation Server. <http://twf.mpei.ac.ru/>
9. Маломуз Н.П., Махлайчук В.Н., Хранатый С.В.// ЖФХ, 2014,88,6.
10. Jorgensen W. L. // J. Am. Chem. Soc. 1981.V. 103. P. 335.
11. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // Intermolecular Forces / edited by B. Pullman. Reidel: Dordrecht. 1981. p. 331.
12. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V.79. P. 926.
13. Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269.
14. Lishchuk S.V., Malomuzh N.P., Mahlaichuk P.V. // Phys. Lett.A. 2010.V.374. P.2084-2088.
15. Махлайчук П.В. Роль водородных связей в формировании свойств воды: Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. ф.-мат.наук. Одесса: Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, 2013, 22 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч.1, М.: Наука, 1978. 583 стр.
17. Махлайчук П.В., Мороз К.О. // Вісник КНУ, Серія фізико-математичні науки, 2012,4, стр. 289-294.
18. Махлайчук П.В., Хранатый С.В.// ЖФХ, в печати.
19. Curtiss L. A., Frurip D. J., Blander M.// J.Chem. Phys., 1979,71(6),p.2703-2711.
20. Shillings A. J. L., Ball S. M., Barber M. J. et al. Atmos. Chem. Phys. 2011. V.11.P.4273.
21. M. Yu. Tret'yakov, D. S. Makarov // J.Chem.Phys., 2011,V.134,p.084306-1 - 084306-9.
22. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М.:Наука,1972,721 стр.

PACS: 74. 72.-h

## Influence of high pressure on phase separation in underdoped $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals

V.S. Krylovskiy, N.R. Vovk

*Kharkov National University,  
4 Svoboda Sq., 61022 Kharkov, Ukraine*

We investigate the influence of high hydrostatic pressure on the electrical resistance in the ab-plane in  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals with oxygen deficiency. It is determined that the high-pressure induced redistribution of the labile oxygen enhances the phase separation, which is accompanied by structural relaxation and ascending diffusion within the volume of the sample. It is determined that the formation of the low-temperature phase can occur at the twin boundaries.

**Keywords:**  $\text{HoBaCuO}$  single crystals, hydrostatic pressure, labile oxygen, metal-to-dielectric transition, pseudo-gap anomaly, twin boundaries.

В роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску на електричний опір в аб-площині монокристалів  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з нестачею кисню. Встановлено, що індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню приводить до посилення фазового розшарування, що супроводжується процесами структурної релаксації і висхідної дифузії в об'ємі експериментального зразка. Висловлено припущення про те, що зародження низькотемпературної фази може відбуватися на межах двійників.

**Ключевые слова:** гідростатичне тиску, межі двійниковання, лабільний кисень, монокристали  $\text{HoBaCuO}$ , псевдощелева аномалія, перехід метал-діелектрик.

У роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску на електроопір в аб-площині монокристалів  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  з нестачею кисню. Встановлено, що індукований високим тиском перерозподіл лабільного кисню приводить до посилення фазового розшарування, що супроводжується процесами структурної релаксації і висхідної дифузії в об'ємі експериментального зразка. Висловлено припущення про те, що зародження низькотемпературної фази може відбуватися на межах двійників.

**Ключові слова:** гідростатичний тиск, межі двійниковання, монокристали  $\text{HoBaCuO}$ , лабільний кисень, псевдощільна аномалія, перехід метал-діелектрик.

An important characteristic of high temperature superconducting compounds (HTSC) of the system  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re = Y or rare earth ion) is the ability to realize a non-equilibrium state under a specific oxygen non-stoichiometry [1-3]. This can be initiated by external means, such as temperature [1] or high pressure [3]. The non-equilibrium state is accompanied by a redistribution process of the labile oxygen and structural relaxation, which in turn can affect substantially the electro-transport parameters of the system [1,3]. Importantly, the conductivity characteristics and the crucial parameters can be modified by substituting Y with rare-earth elements. When yttrium (Y) is substituted with holmium (Ho) that has a large magnetic momentum (more than  $10\mu_B$ ) [4],  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  is paramagnetic in the normal state. Nevertheless, as with other rare earth elements, the substitution of Y with the paramagnetic ions Ho or dysprosium (Dy), the superconducting properties in stoichiometric  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds (with  $\delta \leq 0.1$ ) do not change substantially [4]. This can be explained by the localization of Ho or Dy away from the superconducting

planes, which in turn interfere with the formation of distant magnetic order. In oxygen deficient HTSC compounds of the 1-2-3 system the rare earth ion is sensitive to the local symmetry of its environment and to the charge density distribution. Their change affects the crystalline field, forming the electronic structure of this ion [5]. A characteristic peculiarity of the oxygen deficit samples (with  $\delta \geq 0.3$ ) is the broadening of the resistivity transfers under pressure [3,6-8]. The reason of such behavior has not been completely determined. In spite of a number of studies on the relaxation processes in the 1-2-3 system under high pressure, many aspects such as the charge transfer and the nature of the redistribution of the vacancy subsystem are still undetermined. Notably, a substantial part of the experimental material was ceramic and polycrystalline samples with a high content of grain boundaries (intergrain bonds) [2,6,7]. In the case of single crystals the existence of twin boundaries (TB) [3] influences the transport properties in the normal state. This aspect is not yet sufficiently studied,

due to experimental difficulties in determining the contribution of these defects. In the present study we investigate the effect of hydrostatic pressure up to 5 kbar on the electro-transport characteristics and the structural relaxation in the *ab*-plane of oxygen deficient  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals. Two different kinds of transport current geometry were investigated: (a) parallel ( $\mathbf{I} \parallel \text{TB}$ ) when the impact of the TB in the carriers scattering processes is minimized and (b) at an angle of  $\alpha = 45^\circ$  between  $\mathbf{I}$  and TB.

$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals were grown from the flux in a gold crucible using similar technology as for the growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single [1,3]. To obtain samples with oxygen concentrations having  $\delta \leq 0.15$ , the crystals were annealed in an oxygen flow at a temperature of 370-410°C for five days. This procedure is accompanying by the formation of TB system, which effectively minimizes the elastic energy of the crystal lattice in the tetragonal-orthogonal transition [3]. For the resistance measurements the single crystals were selected from the same batch and had dimensions: 1.7 mm X 1.2 mm X 0.2 mm (sample S1) and 1.9 mm X 1.5 mm X 0.3 mm (sample S2). In these samples the *c*-axis were oriented along the smallest dimension, which had singly-directed TB areas. The experimental geometry was selected so that the transport current vector in the *ab*-plane, was either parallel,  $\mathbf{I} \parallel \text{TB}$ , (sample S1), or at an angle of  $\alpha = 45^\circ$  (sample S2) to the twin boundaries, as it is shown in the insets (a) of Fig.1. To reduce the oxygen concentration, the crystals were annealed in an oxygen

flow at higher temperature range for three to five days. Electric contacts were formed with the standard four-contact scheme by applying silver paste onto the crystal surface and the connection of silver conductor. The resistance in the *a-b* plane was measured using the standard method for two opposite directions of a direct current up to 10 mA as it was described in detail previously [1]. The hydrostatic pressure was produced in an autonomous chamber of the piston-cylinder type [3] and was measured using a manganin manometer. The temperature measurements were performed using a copper-constantan thermocouple which was mounted at sample level on the outside surface of the chamber. To determine the influence of the structural relaxation, the measurements were made a few days after the pressure application and removal, when the relaxation processes were completed.

Fig. 1 (a) and (b) shows the temperature dependence of the resistivity in the *ab* plane,  $\rho_{ab}(T)$ , for the S1 and S2 single crystals measured after the high hydrostatic pressure application-removal procedure. Part of the curves in this and the following figures is not coerced for clarity. The insets (b) of Fig. 1 show the resistivity transitions to the superconducting state in  $\rho_{ab}(T)$  coordinates. The analysis of the experimental curves 1, measured before the application of high pressure, show that with the reduction of the oxygen concentration the critical temperature of the sample decreases. Furthermore, this leads to the expansion of the temperature width of the resistivity transition into the superconducting state compared to the initial sample (expansion by more than 10 times from  $\Delta T_c \leq 0.3\text{K}$  to  $\Delta T_c \approx$

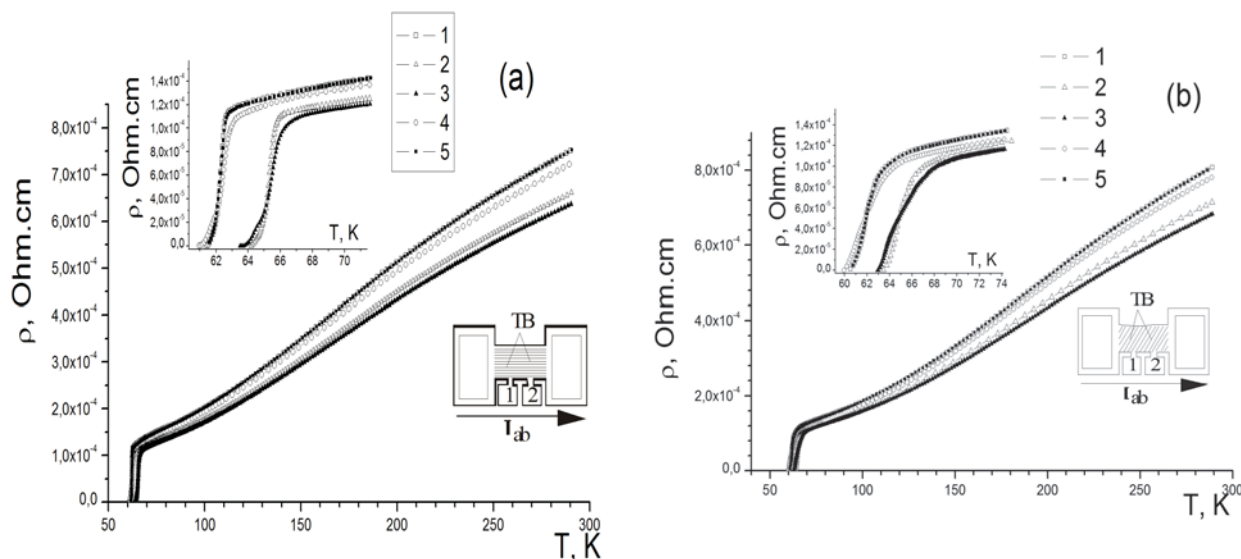


Fig. 1. (a) and (b) Temperature dependence of the resistivity  $\rho_{ab}(T)$  for samples S1 and S2 at different pressures. Curve 1 was obtained prior the application of pressure; curve 2 – was obtained immediately after the application of pressure 4.8 kbar; curve 3 – was measured after keeping the samples in room temperature under pressure 4.8 kbar within a week; curve 4 – was obtained immediately after the removal of pressure and curve 5 – was measured immediately after keeping the sample for three days under zero pressure. The insets of Fig. 1 show the geometry of the experiment and the resistivity transitions to the superconducting phase.

3.5K). Additionally, the superconducting transition acquires an expressed stepwise form. This indicates that there are at least two phases, having different critical temperatures ( $T_{c1}$  and  $T_{c2}$ ) to the superconducting transition [1,3]. The reduction of the oxygen concentration in both crystals leads in the transition from a quasi-metallic behaviour of  $\rho_{ab}(T)$  [1,3] to the dependence with the characteristic thermally activated sagging.

The application of pressure, leads to a decrease of resistance and to an increase of  $T_c$ , with a rate  $dT_c/dP \approx 0.7 \text{ K.kbar}^{-1}$ . This value is in consistent with previous studies [3,6-8], concerning oxygen deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  samples. Interestingly, the electrical resistivity is decreasing not only as a consequence of the high pressure application, but also in the isobar process of keeping the sample at room temperature just after the application of high pressure. For example, in Fig.1 (a) and (b) curves 2 and 3 show the dependence for the samples S1 and S2 respectively, measured directly after the application of pressure (4.8 kbar), as well as after the isobar process of keeping the sample at room temperature for five days following the application of high pressure. This exposure leads to an additional decrease in electrical resistance from 4-5%. Similar behaviour of  $\rho_{ab}(T)$  was also observed after the removal of high pressure. Thus, in Fig. 1 curves 1 and 4 correspond to the dependence, measured before the application and immediately after the removal of pressure. Comparison of these curves indicates that the results are affected on the time that the sample is at room temperature. Immediately after the pressure removal, the value of the electrical resistance of the sample at room temperature, was approximately 4% less than the value measured prior

the application of the pressure and consequently relaxed for three days to its equilibrium value. After this, the  $\rho_{ab}(290\text{K})$  value saturates and the  $\rho_{ab}(T)$  dependence for both crystals almost completely coincides with the original curves, obtained before the prior the application of pressure. This confirms the reversibility of the process.

From Fig.2 (transition to the superconducting phase in  $d\rho_{ab}/dT$ -T coordinates), it is determined that the retention of the sample at room temperature in the application-removal of high pressure process has a significant influence on the width and shape of the superconducting transition. A characteristic feature of the influence of retaining the samples at room temperature for 3-5 days, is the significant peak displacement, up to  $\Delta T_c \approx 0.5$ -1.5K, in the  $d\rho_{ab}(T)/dT$  dependence (according to [9] the temperature corresponding to this maximum is  $T_c$ ), upwards and downwards in temperature, which indicates the change of the transport current flow paths. This in turn can occur in the case of strengthening the phase separation of the non-stoichiometric oxygen samples. The latter requires oxygen transport between phases with different  $T_c$ .

Comparing curves 2 and 3 shows, that after holding the sample under pressure for a week, the absolute value  $d\rho_{ab}(T)/dT$  is reduced by about 1.5 times and the transfer itself significantly spreads. The dependence measured directly after the pressure removal (curve 4) there is change only in the absolute value of  $T_c$ , while the transfer width and value  $d\rho_{ab}(T)/dT$  both remain practically unaltered. The comparison between curves 4 and 5, demonstrates that after the sample experienced atmospheric pressure for 3 days at room temperature, the width and the transfer regained their initial values. Therefore, when the pressure increases a part

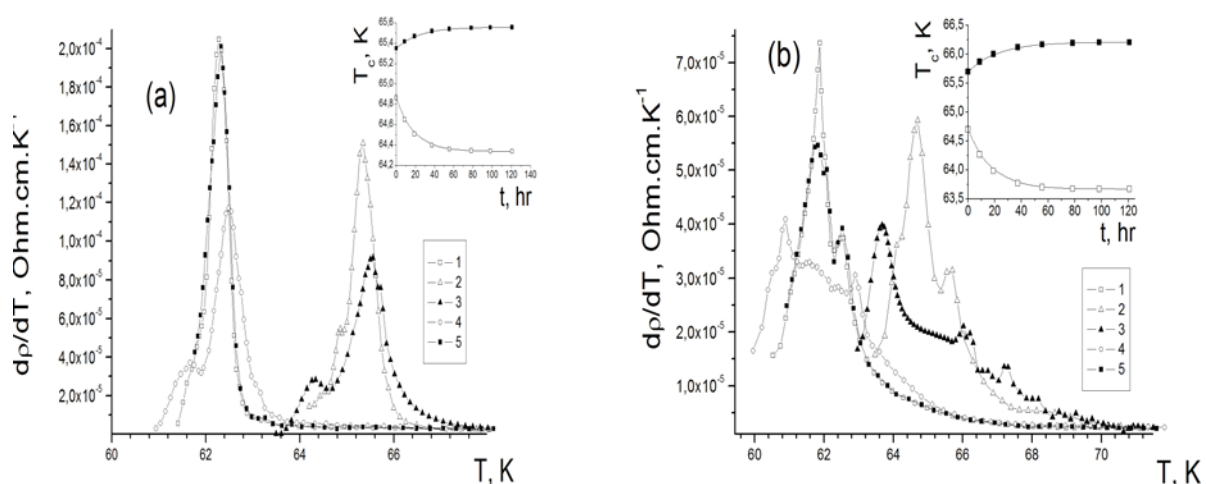


Fig. 2. The temperature dependence  $d\rho_{ab}(T)/dT$  in the interval of the transition to the superconducting phase. The numbering of the curves corresponds to the numbers in Fig. 1. The insets show the temporary dependence of the isobar relaxation  $T_c(t)$  of the critical temperature for high  $T_c$  and low  $T_c$  phases (dark and light symbols respectively) for both samples, obtained during the step by step annealing at room temperature after the application of pressure 4.8 kbar.

of the oxygen of the lower  $T_c$  phase, migrates to a higher critical temperature phase and when the pressure is reduced, the reverse process takes place. This effect can be possible in the case of the realisation of an ascending diffusion process [10], in which there is an inhomogeneous field of mechanical stresses (eg. due to external compression). In a compressive environment large impurity atoms (with respect to the lattice atoms) will experience larger force compared to the lattice atoms. Atoms with large ionic radius are likely to diffuse to tensile stress regions, whereas atoms with smaller volume diffuse in the region of compression. These concepts of ascending diffusion may also govern point defects [10] as in the present work oxygen vacancies. The reversibility of this effect is also an important feature. For example, when removing the external stress the reverse ordering of the concentration of the point defects in the sample will occur.

The insets to Fig. 2 (a) and (b) show the temporary dependence of the isobar relaxation  $T_c(t)$  of the critical temperature for high  $T_c$  and low  $T_c$  phases (dark and light symbols respectively) for both samples, obtained during the step by step annealing at room temperature after the application of pressure of 4.8 kbar. The solid lines are presented the results by the expression proposed by Jorgensen et al. [11]:

$$T_c(t) = T_c(\infty) + [T_c(0) - T_c(\infty)] \exp[-(t/\tau)^{1/2}], \quad (1)$$

where  $T_c(\infty)$  and  $T_c(0)$  are the equilibrium and the initial value of the critical temperature, respectively, and  $\tau$  is a characteristic time for the relaxation process.

Calculations with Eq. (1) show that the equilibrium value  $T_c(\infty)$  in the step by step annealing is accelerated for the low temperature phases in comparison to the high temperature phases:  $\tau(T_{c1})/\tau(T_{c2}) \approx 1.32$ . Apparently, this phenomenon is due to a difference of the diffusion path during the high-pressure-induced redistribution of labile components. It appears that, for the same reason, the reverse process (alignment of the labile oxygen's concentrations) is occurring, after the pressure removal. In the second case, the oxygen atoms have to overcome smaller distances to leave the high-temperature (oxygen richer) phase than in the first case when the atoms of the labile oxygen have to overcome greater distances in order to find a vacancy in the low-temperature (oxygen depleted) phase.

Using the values of  $\tau$ , obtained by Eq. (1) using our experimental data, we can determine the activation energy of the relaxation process in our samples [8] using the Arrhenius law:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (2)$$

where  $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-12}$  s is the characteristic period [2], which, according to [8], is independent the pressure. The activation energy value obtained from our data  $E_A \approx 0.94$  eV is slightly lower than the typical values for the  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds with reduced oxygen concentration [12]. It should also be noted that all the characteristic shape changes in the temperature dependence and absolute values of the resistivity parameters that were observed in the isobaric annealing process at room temperatures, in  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  were more pronounced compared to  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . In  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  the Ho ion (which has larger ionic radius than Y) plays an important role to the structural order of the system affecting the oxygen ions interactions in the CuO planes. Previous studies confirmed that when we substitute Y to rare-earth elements with larger ions significant qualitative changes are evident regarding the  $T_c(\delta)$  dependence in  $ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [5]. Herewith, the characteristic for  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  dependence  $T_c(\delta)$  with two plateaus at 60 K and 90 K degenerates in a more sharp monotonical dependence. Additionally, the Ortho-II structure is not realized at all [5]. It can be assumed that oxygen hypostoichiometric  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds have a more extended disordered oxygen hyperstructure than the  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds.

In previous works [13, 14], the value of critical temperature in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  was correlated with the number of holes in the  $CuO_2$  layers via:

$$T_c = T_c^{\max} \left[1 - 82.6(n - n_{opt})^2\right], \quad (3)$$

where  $T_c^{\max}$  is the maximum critical temperature and  $n_{opt} = 0.25$  is the optimal number of holes in the surface (layer) for this compound. According to Eq. 3 when we increase the pressure at room temperature, the number of carriers for the low-temperature phase is reduced by about 2-3%, whereas at the same time in the high-temperature phase the reverse process is taking place as the number of holes increases. This is consistent with the concept that the application of high hydrostatic pressure leads to a diffusion redistribution of the labile components from the phase of lower critical temperature to the high-temperature superconducting phase. It is an important confirmation of the interrelation between structural and electro-transport anomalies in the system. In our case, one of the possible reasons of the phase separation could be the origination of the low  $T_c$  in the TB boundaries. Indeed, experiments on the vortex structure [15,16] have shown that the density of vortices in TB increases compared with their density in the volume of the superconductor, indicating the suppression of  $T_c$  in the TB. This can be due to the low oxygen concentration in the TB plane, which effectively implies the high concentration of oxygen vacancies [17], as a consequence of mechanical tensions. Vacancies create strong attractive fields (i.e, repulsion field for the oxygen

atoms)

This assumption can be justified by the different forms of superconducting transitions obtained with the different experimental geometries (here  $I \parallel \text{TB}$  and an angle between  $I$  and the TB of  $45^\circ$ ). Figure 2 shows that for  $I \parallel \text{TB}$  the height of the peak of the  $d\rho_{\text{ab}}(T)/dT$  dependency of the low-temperature phase is almost 3 times lower than the height of the peak corresponding to the high-temperature phase. Together with this, the more pronounced maximum, corresponding to high-temperature phase. In the second experiment geometry (angle between  $I$  and the TB of  $45^\circ$ ) we observed an inverse  $d\rho_{\text{ab}}(T)/dT$  dependence with a more pronounced maximum, corresponding to low-temperature phase. Since in the first case, the TB is parallel to the transport current there is a high probability of percolation paths mediating the current flow in the high-temperature phase. When the TB is oriented at an angle of  $45^\circ$  relative to the transport current vector (measurement of electrical resistance of the single crystal S2), the percolation paths of current flow in the high-temperature superconducting phase are missing. Therefore, the intensity of current carriers scattering should be minimal when the experiment geometry is  $I \parallel \text{TB}$ , which is reflected in the transformation of the shape in the corresponding  $d\rho_{\text{ab}}(T)/dT$  dependence. The latter proposition is indirectly confirmed by the difference of the absolute value of resistivity at room temperature, which is less than 7% in the case of the experiment geometry  $I \parallel \text{TB}$ , in comparison with the case of the experiment geometry when the angle between  $I$  and TB is  $45^\circ$ .

It should be noted that the final conclusion about the nature of the impact of TB on the phase separation in  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, requires additional experimental studies. A future direction should be the investigation of superconducting transitions in untwining and twinning single crystals with a specific distribution of TB planes. In one segment of the crystal the transport current vector has to be oriented in parallel, and in another perpendicular to the TB plane. In the latter case,  $I \perp \text{TB}$ , the transport current will cross over the TB plane in one of the segments of the single crystal. As it can flow within the volume of the superconductor it passes by the TB plane in the other segment of the crystal (when  $I \parallel \text{TB}$ ). The measurements in the untwined crystals provide data regarding the existence (or lack) of the step-like form of the transition to the superconducting phase, as well as the difference ( $T_{c1} - T_{c2}$ ) in the absence of plane defects in the sample.

To conclude, twin boundaries are effective scattering centres of normal carriers in  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds. Reducing the oxygen stoichiometry of  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, results to an uneven distribution of oxygen in the volume of the crystal and the formation of phases with different critical temperatures. Herewith, the substitution

of yttrium with holmium significantly affects the charge distribution and the effective interaction in the  $\text{CuO}$ -planes, thereby stimulating the disordering in the oxygen subsystem. Induced by high pressure the redistribution of labile oxygen is enhances the phase separation in the volume of oxygen deficient  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals. Additionally, it stimulates ascending diffusion processes between the superconducting phases with different oxygen stoichiometry.

1. Vovk R.V. Structural relaxation, metal-to-insulator transition and pseudo-gap in oxygen deficient  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals / R.V.Vovk, M.A.Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chroneos // *Physica C.* – 2009. –V.469. – P. 203-206.
2. Veal B.W. Time-dependent superconducting behavior of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ : Possible annealing of oxygen vacancies at 300 K / B.W. Veal, H. You, A.P. Paulicas et al. (6 auth.) // *Phys. Rev. B.* -1990. -V.42, № 3. -P.4770-4773.
3. Vovk R.V. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals / R.V.Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, A.I. Chroneos // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. - V.453. - P.69-74.
4. Гинзберг Д.М. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Д.М. Гинзберг. - М.: Мир, 1991. -С.543.
5. Lutgemeier H. A different type of oxygen order in  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$   $\text{HT}_c$  superconductors with different Re ionic radii / H. Lutgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schollhorn, C. Niedermayer, I. Heinmaa, Y. Baikov // *Physica C.* - 1996. - V.267. - P.191-203.
6. Driessen A. Pressure dependence of the  $T_c$  of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  to 170kbar / A. Driessen, R. Griessen, N Koeman, E. Salomons, R. Brouwer, D.G. de Groot, K. Heeck, H. Hemmes, J. Rector // *Phys. Rev.*, B36 (1987), 5602-5607.
7. Borges H.A. Pressure study of the paraconductivity of high  $T_c$  superconductors / H.A. Borges, M.A. Continentino // *Solid State Commun.* -1991. - V.80. -P.197-199.
8. Sadewasser S. Pressure dependence of  $T_c$  to 17 GPa with and without relaxation effects in superconducting  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  / S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, B.M. Veal // *Phys. Rev. B.* -2000. -V.61, №1. -P.741-749.
9. Mendonca Ferreira L. Effect of pressure on the fluctuation conductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  / Ferreira L. Mendonca, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay // *Phys. Rev. B.* -2004. - V.69. -P.212505.
10. Косевич А. М. Как течет кристалл / А. М. Косевич // *Усп. Физ. Наук.* -1974. –114, 3, с.509-532 .
11. Jorgencen J.D. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$  / J.D. Jorgencen, P. Shiyou, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, B.M.W. Veal // *Physica C.* -1990. -V.167, №3,4. -P.571-578.



12. Chreneos A.I. Oxygen transport in perovskite oxides: A brief review / A.I.Chreneos, R.V.Vovk, I.L.Goulatis, L.I. Goulatis. // Journal of Alloys and Compounds 494 (2010) p.190-195.
13. Presland M.R. General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors / M.R.Presland, J.L.Tallon, R.G.Buckley, R.S.Liu, N.E.Flower //Physica C -1991. -V.176. Iss.1-3. -P.95-105.
14. Tallon J.L. Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates:  $T_c$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  / J.L. Tallon, C. Bernhard, Snaked H., R. L. Hitterman, J.D. Jorgensen, //Phys. Rev., -1995. -V.51. -P.12911-12914.
15. Vinnikov L.Y. Direct observation of the lattice of Abrikosov vortices in high- $T_c$  superconductor  $YBa_2Cu_3O_x$  single crystal / L.Y. Vinnikov, L.A. Gurevich, G.A. Yemelchenko, Y.A. Ossipyan // Solid State Commun. -1988. -V.67, №4. -P.421-423.
16. Duran C. Real-time imaging of the magnetic flux distribution in superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  / C.Duran, P.L.Gammel, R.Wolfe //Nature 357 (1992) 474-477.
17. Blatter G. Vortices in high-temperature superconductors / G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur // Rev. Mod. Phys. -1994. -V.66. -P.1125-1388.

PACS: 42.70.Gi, 78.66.-w, 78.20. Gi  
УДК 535.32/58 ; 539.216.2

## Фотоиндуцированная периодическая структура (ПС) из наночастиц Ag, ее превращение в (ПС) из частиц AgI и связанный с этими ПС дихроизм

В.М. Резникова, Л.А. Агеев, В.К. Милославский

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,  
физический факультет, т. 707-51-25, e-mail : l.ageev@karazin.ua, ni91.2011@mail.ru*

В волноводной композитной пленке AgCl-Ag, толщина которой соответствует возбуждению предельной  $TE_0$  моды в слое AgCl, под действием линейно поляризованного (направление поляризации  $E_0$ ) лазерного пучка ( $\lambda=407$  нм) получена периодическая структура (ПС) с периодом  $d=266$  нм. Штрихи ПС образованы наночастицами Ag и закреплены на подложке после удаления AgCl в фиксирующем растворе. Спектры поглощения ПС, измеренные в поляризациях  $E_{||}$ ,  $\perp E_0$  дают дихроизм с наибольшей величиной в ближней ИК области. Показано, что ПС из Ag легко превращается в ПС из AgI после обработки парами  $I_2$ . Обнаружено, что несмотря на изменения морфологии ПС после иодирования ее период и дихроизм сохраняются, но максимальный дихроизм при этом наблюдается уже в ближней УФ области.

**Ключевые слова:** фоточувствительные тонкие пленки ; лазерное излучение ; волноводная мода ; периодическая структура ; спектр оптической плотности ; линейный дихроизм.

У хвилеводній композитній плівці AgCl-Ag, товщина якої відповідає збудженню граничної  $TE_0$  моди у шарі AgCl, під дією лінійно поляризованого (напряг поляризації  $E_0$ ) лазерного пучка ( $\lambda=407$  нм) отримана періодична структура (ПС) з періодом  $d=266$  нм. Штрихи ПС сформовані наночастинами Ag і закріплені на підкладці після видалення AgCl у фіксуєчому розчині. Спектри поглинання ПС, які виміряні у поляризаціях  $E_{||}$ ,  $\perp E_0$ , дають дихроїзм з найбільшою величиною у ближній ІЧ області. Показано, що ПС з Ag легко перетворюється у ПС із AgI після обробки парами  $I_2$ . Встановлено, що не дивлячись на зміни у морфології ПС після йодування її період і дихроїзм зберігаються, однак максимальний дихроїзм при цьому спостерігається вже у ближній УФ області.

**Ключові слова:** фоточутливі тонкі плівки ; лазерне випромінювання ; хвилеводні моди ; періодична структура ; спектр оптичної густини ; лінійний дихроїзм.

In the waveguide composite film of AgCl-Ag which thickness corresponds to excitement of limited  $TE_0$  mode in AgCl layer, under the influence of linearly polarized (the direction of polarization of  $E_0$ ) laser beam ( $\lambda=407$  nm) the periodic structure (PS) with the period of  $d=266$  nm is received. Strokes of PS are formed by Ag nanoparticles and fixed on a substrate after removal of AgCl in fixing solution. Absorption spectra of PS absorption measured in the polarization  $E_{||}$ ,  $\perp E_0$  give dichroism with the greatest size in near IR range. It is shown that PS from Ag easily turns into PS from AgI after processing by  $I_2$  vapor. It is revealed that despite the changes of morphology of PS after iodination its period and dichroism remain, but the maximum dichroism is observed already in near UV range

**Keywords:** photosensitive thin films; laser radiation; the waveguide mode; periodic structure; spectrum of optical density; linear dichroism.

### Введение

Фоточувствительность к прямому действию света известна давно для пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников и галогенидов металлов [1,2]. Для увеличения светочувствительности и расширения спектральной области чувствительности в исследованиях часто используют тонкопленочные композиции полупроводник-металл. Наиболее известными являются тонкопленочные системы  $As_2S_3$ -Ag и AgCl-Ag [3,4]. В первом случае фотоиндуцированные процессы приводят к

образованию продуктов связи серебра с мышьяком и серой и позволяют приготавливать, при действии на пленку двух сходящихся лазерных пучков, рельефные голографические дифракционные решетки. При исследовании решеток уделяется внимание поляризации света в пучках дифракции [2]. В AgCl-Ag исследуются фотоиндуцированные изменения в пленке при действии одного пучка. Фоточувствительность связана с возбуждением локализованных плазмонов в островковой пленке Ag и не сопровождается фотохимическими реакциями.

Она определяется фотоструктурными превращениями в пленке Ag, при которых проявляют себя волноводные свойства прозрачной пленки AgCl. Действие линейно поляризованного ( направление поляризации  $E_0$  ) лазерного пучка, за счет интерференции пучка с рассеянной в пленке волноводной модой, приводит к образованию периодической структуры (ПС), самонастраивающейся на ввод в пленку AgCl волноводной моды. Недавно показано [5], что система AgCl-Ag имеет свойства, сходные с искусственными металл-волноводными композициями, в которых проводятся исследования плазмон-волноводных поляритонов [6,7]. В работе [5] также впервые обнаружена поляризация спектров поглощения (линейный дихроизм) в структуре ПС из частиц Ag, освобожденной от AgCl методом фиксирования. Важно, что поляризация света проявляет себя в нулевом пучке, а не в пучках дифракции, как это обычно имеет место для дифракционных решеток. В настоящей работе показано, что ПС из Ag можно превратить в ПС из частиц AgI с сохранением периода ПС и дихроизма, но при существенных изменениях морфологии ПС и дисперсии дихроизма.

#### Описание эксперимента

Методика эксперимента, в части получения ПС в AgCl-Ag, совпадает с описанной в работе [5]. Композитная пленка AgCl-Ag приготавливалась последовательным термическим вакуумным напылением на стеклянную подложку. Толщина  $h \approx 25$  нм диэлектрического слоя AgCl определялась массой испаренного вещества и нанесенный сверху гранулярный слой Ag имел массовую толщину  $\approx 8$  нм. Характеристики композиции выбраны так, чтобы при ее облучении линейно поляризованным пучком с  $\lambda=407$  нм от полупроводникового лазера развитие ПС происходило за счет возбуждения предельной  $TE_0$ -моды, постоянная распространения  $\beta$  которой для асимметричного планарного волновода [8] равна

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_s, \text{ где } n_s=1.53 \text{ - показатель преломления}$$

подложки (стекло К-8). Условие генерации ПС за счет возбуждения предельной  $TE_0$ -моды выполняется при толщине волноводного слоя  $h \leq h_0=27$  нм. Толщина отсечки  $h_0$  моды  $TE_0$  вычислена по характеристическому уравнению при заданных значениях  $\lambda$ ,  $n_s$  и показателю преломления AgCl  $n=2.18$  [5].

Приготовленный образец облучался нормально падающим лазерным пучком. Непрерывная мощность в пучке  $P \approx 100$  мВт, облучалась площадка с размерами  $S \approx 6 \times 9$  мм, время экспозиции  $t=0.5$  час. При такой экспозиции фотоструктурные превращения в пленке развивались до стадии насыщения. Главное

внимание уделено измерениям спектров поглощения, которые выполнены на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 320-1000 нм. Спектр образца до его облучения имеет резонансную полосу поглощения с максимумом при  $\lambda=525$  нм. Полоса поглощения связана с возбуждением локализованных плазмонов в гранулярной пленке Ag, которая образуется при нанесении Ag на поверхность слоя AgCl. Плазменное поглощение в Ag определяет светочувствительность образца, т.к. усиленное плазменными колебаниями световое поле на наночастицах приводит к эмиссии фотоэлектронов, их захвату ловушками в AgCl и к последующему массопереносу серебра при диффузии ионов  $Ag^+$  в диэлектрической матрице AgCl. Важно, что массоперенос происходит преимущественно на границу с подложкой, чему способствует, по-видимому, наибольшая концентрация глубоких дефектов-ловушек а также локализация максимума поля предельной  $TE_0$  моды на этой границе [8].

После облучения спектры поглощения измерены в поляризованном свете с помощью кристаллического линейного поляризатора, закрепленного на выходной щели СФ-46. Облучение создает две различные полосы поглощения для поляризаций  $E_{||}$ ,  $\perp E_0$ , т.е. приводит к линейному дихроизму. При этом, в полосе  $E_{||}E_0$  образуется довольно глубокий минимум поглощения на длине волны облучения. Спектральный провал в поглощении связан с образованием из наночастиц Ag ПС, которая автоматически настраивается на ввод предельной  $TE_0$  моды в волноводную пленку AgCl. Как и в работе [7], наличие провала можно связывать с возбуждением плазмонно-волноводного поляритона.

ПС представляет собой несовершенную дифракционную решетку, штрихи которой состоят из скоплений наночастиц Ag. Несовершенство ПС связано с тем, что она состоит из набора микрорешеток, которые образуются и растут на отдельных центрах рассеяния по механизму положительной обратной связи между дифракцией на микрорешетке и

решетки) микрорешеток имеют угловой разброс относительно преимущественного направления  $K \perp E_0$ . Это приводит к тому, что при наблюдении дифракции от ПС с помощью узкого лазерного пучка, пучок дифракции растягивается вдоль направления поляризации  $E_0$ . В то же время, микрорешетки имеют

$$\text{один и тот же период } d = \frac{2\pi}{K} = \frac{2\pi}{\beta} = \frac{\lambda}{n_s} = 266 \text{ нм. При}$$

формировании ПС лазерным пучком, падающим на пленку по нормали выполняется условие  $K = \pm \beta$  и для компонент  $k_d = \beta \cdot \sin \varphi$  волн дифракции порядков  $m = \pm 1$

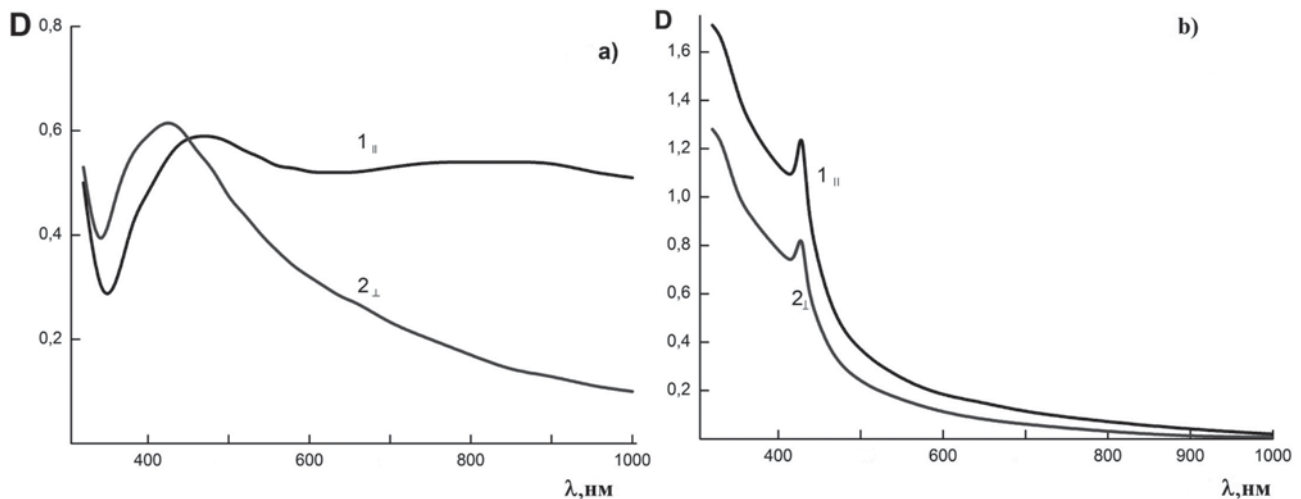


Рис.1. Поляризованные спектры оптической плотности  $D(\lambda)$ : а) - для ПС Ag, б) - для ПС AgI; 1 - измерения при  $E_{\parallel}E_0$ , 2 - при  $E_{\perp}E_0$ .

углы дифракции равны  $\phi_d = \pm \frac{\pi}{2}$ . Таким образом

волны дифракции совпадают с модами и дают симметричные пучки вдоль границы пленка-подложка, выходящие в воздух через торцы подложки [9]. В то же время эти пучки растянуты вдоль  $E_0$  из-за указанного выше углового разброса векторов  $K$  микрорешеток. При прохождении через ПС моды дают дифракцию в нулевой пучок и она проявляет себя в появлении так называемых полос малоуглового рассеяния в отраженном и проходящем свете. Полосы рассеяния также вытянуты вдоль  $E_0$ . Появление и постепенное усиление пучков из торцов подложки и малоуглового рассеяния в нулевых пучках позволяют следить за развитием ПС и исследовать кинетику этого процесса [9].

Период ПС измеряется по углу дифракции  $\phi_a$  пучка порядка  $m=-1$ , когда измерительный пучок падает на ПС под углом  $\phi$  и дает пучок дифракции под углом  $\phi_a = -\phi$  (условие автоколлимации). В данном случае

$$\phi_a = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right) = 49.9^\circ.$$

Сильное изменение угла падения на пленку может привести к изменению самой ПС, т.к.  $d$  ПС зависит от  $\phi$ , а фоточувствительность композитной пленки все время сохраняется при наличии в ней AgCl. Дифракция представляет собой Фурье-образ морфологии ПС и позволяет судить о ее строении. Однако более детальную информацию дает непосредственное микроскопическое изображение ПС. Изображение ПС можно получить с помощью электронного просвечивающего (ТЕМ), сканирующего (SEM) или атомного силового микроскопа (АСМ). В случаях ТЕМ и SEM электронный пучок разлагает AgCl. АСМ показывает рельеф структуры, которая может сглаживаться пленкой AgCl. Поэтому при подготовке к микроскопии необходимо удалять AgCl из пленки.

Пленка AgCl-Ag легко освобождается от AgCl путем фиксирования - растворением AgCl в фиксаже (водный раствор гипосульфита). При этом Ag на поверхности подложки не вымывается при фиксировании и строение ПС, которая образовалась при облучении, сохраняется. Мы повторили процедуру, которая впервые была реализована в работе [5]. Измерения поляризованных спектров показали, что дихроизм в фиксированной ПС сохраняется (рис.1,а). Дихроизм и его дисперсия определяются разностью  $\Delta D(\lambda) = D_{\parallel}(\lambda) - D_{\perp}(\lambda)$  и для фиксированной пленки

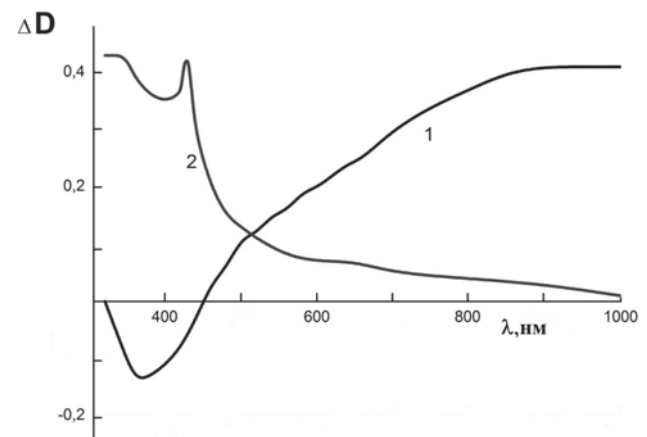


Рис.2. Спектры дихроизма  $\Delta D(\lambda)$ ; 1 - для ПС Ag, 2 - для ПС AgI.

дисперсия показана кривой 1 на рис.2. С помощью сканирующего микроскопа JSM 840 получен также снимок этой ПС (рис.3,а).

Далее, впервые в настоящей работе выполнена процедура превращения серебряной ПС в ПС из частиц AgI. Для этого образец помещался на столик закрытого эксикатора, на дне которого находится небольшой кусочек кристаллического йода. В эксикаторе образуются пары  $I_2$  и под их действием Ag превращается в AgI. Полное йодирование происходит

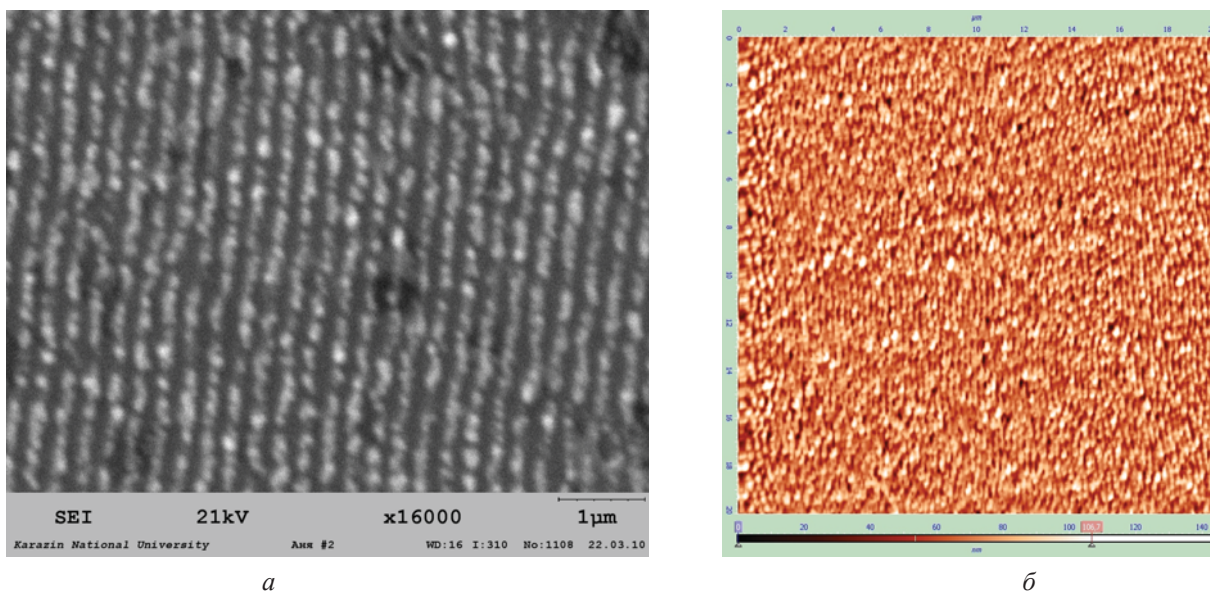


Рис.3. Микроскопические фотографии ПС : а) - ПС Ag ; б) - ПС AgI ; преимущественная ориентация штрихов - вдоль  $E_0$ .

за время  $t \approx 2-3$  мин. Дифракционные измерения периода ПС, образованной частицами AgI, дают тот же период  $d=266$  нм, который имела ПС из Ag. Измеренные поляризованные спектры для ПС из AgI показаны на рис.1, б и спектр дихроизма на рис.2, кривая 2. Получен также снимок ПС (рис.3, б) с помощью АСМ (микроскоп Silver Pro).

### Обсуждение результатов

Ранее спектральные исследования ПС проводились, главным образом, после облучения волноводных пленок пучками от He-Ne лазера с  $\lambda=633$  нм [9]. При этом, для образцов, настроенных на возбуждение предельной  $TE_0$  моды образуется ПС с  $d=418$  нм, в спектре  $E||E_0$  всегда наблюдается провал в поглощении вблизи  $\lambda$  облучения и дихроизм максимален в районе этой же  $\lambda$ . Однако, после фиксирования дихроизм и провал не сохранялись. В данной работе  $\lambda=407$  нм и  $d=266$  нм существенно меньше и сохранение дихроизма в фиксированной пленке, по-видимому, нужно связывать именно с этим фактом. На рис.3, а видно, что штрихи состоят, главным образом, из отдельных, но близко расположенных, наноразмерных и преимущественно сферических (или полусферических) частиц. Штрихи не соответствуют модели периодического набора металлических нанопроводов [7,10]. С другой стороны, наблюдаемая структура не соответствует и модели вытянутых в одном направлении анизотропных отдельных частиц (эллипсоидов, коротких цепочек, игл) [11]. По-видимому, в наблюдаемой структуре дихроизм следует связывать с возбуждением локализованных плазмонов светом, поляризованным как вдоль направления штрихов ( $E||E_0$ ), так и в поперечном направлении ( $E \perp E_0$ ), но при этом учитывать различие

во взаимодействии плазмонов (как дипольных излучателей) для этих двух поляризаций. Теоретически такие модельные представления пока что не разработаны, что затрудняет количественный анализ наблюдаемого дихроизма.

Йодистое серебро (AgI) и его оптические свойства давно известны в связи с применениями галогенидов серебра в фотографии [12]. В современных исследованиях привлекают внимание такие свойства AgI, как наличие экситонных полос поглощения, наблюдаемых в видимой области спектра даже при комнатной температуре, высокая ионная проводимость этого соединения и проявления нелинейных и размерных эффектов в малых частицах [13,14].

Рассмотренный здесь простой способ превращения серебрянной ПС в анизотропную структуру, состоящую из частиц AgI, имеет смысл только в том случае, если йодирование не приводит к полному перекрытию и сглаживанию штрихов структуры. Для оценки реальных изменений в морфологии нужно знать, как изменяется объем вещества при превращении Ag в AgI. В литературе есть данные, относящиеся к случаю йодирования пленок Ag [15]. Известно, что при полном превращении в AgI сплошной пленки Ag толщины  $h_1$ , толщина  $h_2$  полученной после йодирования пленки AgI увеличивается примерно в 4

$$\text{раза : } h_2 = h_1 \cdot \frac{A_2 \cdot \rho_1}{A_1 \cdot \rho_2} = 4.03 \cdot h_1, \rho_{1,2} - \text{плотности, } A_{1,2} -$$

молекулярные веса. Другой предельный случай - когда пленка Ag состоит из равномерно распределенных по подложке сферических гранул, не контактирующих между собой. Тогда йодирование превращает сферу Ag в сферу AgI. Для пленки, состоящей из одинаковых сфер, максимальная ее толщина равна диаметру сфер.

Поэтому для модели сфер толщина слоя AgI должна быть равна:  $h_2 = \sqrt[3]{4,03} \cdot h_1 = 1,59 \cdot h_1$ . Предельные значения отношения толщин (4.03 и 1.59) были проверены и подтверждены экспериментально в работе [15].

В данной работе при приготовлении пленки AgCl-Ag наносился слой Ag с массовой толщиной  $\approx 8$  нм. Однако, размеры частиц в штрихах в результате структурных превращений при облучении должны существенно измениться по сравнению с этой цифрой и их следует оценивать по снимку ПС (рис.3,а). На снимке а) показан масштабный отрезок в 1 мкм, который неизбежно содержит ошибку, связанную с процедурой градуировки увеличения микроскопа. На рис.3,б показана лишь масштабная шкала (нм) черно-белого контраста, для определения высоты частиц. В плоскости снимков наиболее точные данные о масштабе дает измеренный по дифракции света период ПС  $d=266 \pm 0.3$  нм, одинаковый для а) и б). Снимок а) показывает примерно одинаковую ширину штрихов  $a$  и промежутка  $b$  между ними и т.к.  $d=a+b$ , находим  $a=b=133$  нм. На рис.б) видно, что размеры частиц после йодирования изменились, ширина штрихов увеличилась а промежутки между ними уменьшились. Будем считать, что штрихи на рис.3,а состоят из близких полусферических частиц Ag, лежащих своей плоской стороной на подложке и их радиус равен  $a/2=66.5$  нм. При йодировании сферы Ag ее высота (диаметр) увеличился бы в 1.59 раза [15], а в случае полусферы во столько же раз увеличится ее радиус (высота) и составит 106 нм. На шкале высоты снимка б) показана метка регулировки контраста 107 нм. Она же примерно показывает среднюю высоту рельефа. Эта цифра очень близка к величине высоты 106 нм, которая найдена для модели превращения полусферы Ag в полусферу AgI. При таком представлении ширина штрихов на снимке б) должна быть равна 212 нм, т.е. удвоенному радиусу полусфер AgI. Вычитая ширину из периода, получаем среднее расстояние между штрихами 54 нм.

Расширение и сближение штрихов при йодировании изменяет общий вид структуры. На многих участках штрихи соприкасаются, а вдоль штрихов во многих местах отдельные частицы соединяются друг с другом. Однако, несмотря на существенное изменение морфологии, периодичность в структуре сохраняется и определяет ее структурную и оптическую анизотропию. Кривые дихроизма при этом показывают, что до фиксирования (рис.2, кривая 1) дихроизм в длинноволновой области связан с поглощением света за счет возбуждения колебаний свободных электронов в наноразмерных частицах Ag, а после йодирования дихроизм резко переключается на коротковолновую область, где поглощение связано с возбуждением экситона (пик  $\lambda \approx 430$  нм) и межзонных

переходов в AgI (рис.2, кривая 2).

### Заключение

В работе измерены в поляризованном свете спектры оптической плотности периодических структур (ПС), состоящих из частиц Ag и AgI. ПС, состоящая из частиц Ag, получена в волноводной фоточувствительной пленке AgCl-Ag при ее облучении линейно поляризованным лазерным пучком при нормальном падении, затем освобождена от AgCl и закреплена на поверхности стеклянной подложки методом фиксирования. Измерены спектры, период ПС, получено изображение ПС на электронном микроскопе. Затем, идентичная ПС из частиц Ag обработана парами  $I_2$  до полного ее превращения в ПС из частиц AgI. Измерены спектры, период и получен АСМ снимок этой ПС. Выполненные исследования впервые показали, что структурная и оптическая анизотропия (дихроизм) в ПС, полученной после йодирования, сохраняются, но при этом существенно изменяется дисперсия дихроизма в соответствии со спектром поглощения AgI.

1. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотоиндуцированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник.-Киев.-Наук. Думка, 1992.-240 с.
2. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение.-Киев.-Академпериодика,2007.-243 с.
3. Ageev L.A., Miloslavsky V.K. Photoinduced effects in light-sensitive films // Optical Engin.-1995.-V.34, № 4.-P.960-972.
4. Милославский В.К., Агеев Л.А. Светоиндуцированные спонтанные решетки в волноводных пленках // Физическая инженерия поверхности.-2003.-Т.1, № 1.-С.59-81.
5. Агеев Л.А., Милославский В.К., Маковецкий Е.Д., Волосенко В.М. Периодические структуры, образованные наночастицами Ag в волноводной пленке AgCl-Ag под действием фиолетового лазерного излучения // Журн. прикл. спектроскопии.-2013.-Т.80, № 3.-С.403-408.
6. Linden S., Kuhl J., Gessen H. Controlling the interaction between light and gold nanoparticles : selective suppression of extinction // Phys. Rev. Letters.-2001.-V.86, № 20.-P.4688-4691.
7. Гиппиус Н.А., Тиходеев С.Г., Крист А., Куль Й., Гиссен Плазмон-волноводные поляритоны в металлodieлектрических фотонно-кристаллических слоях // ФТТ.-2005.-Т. 47, № 1.-С.139-143.
8. М. Адамс. Введение в теорию оптических волноводов.- М.:Мир, (1984), 37-40.
9. Агеев Л.А., Милославский В.К., Ельашхаб Х.И., Блоха

- В.Б. Учебные эксперименты и демонстрации по оптике. Учебное пособие.-Харьков.: ХНУ, 2000.-262 с.
10. Kottmann J.P., Martin O.J.F. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires // *Optics Express*.-2001.-V.8, № 12.-P.655-663.
  11. Miloslavsky V.K., Ageev L.A., Makovetsky E.D., Maskevich S.A. Optical properties of nanostructures // *Functional Materials*.-2008/-V.15, № 3.-P.313-331.
  12. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения.-М.: Наука, 1972.-400 с.
  13. Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе AgI в нанопористом силикатном стекле // *ФТТ*.-2012.-Т.54, № 6.-С.1215-1219.
  14. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В., Дягилев Д.В., Бодак К.А., Владимиров А.А. Получение наноразмерных частиц AgI // *Ползуновский вестник*.-2009.-№ 3. - С.150-152.
  15. Агеев Л.А., Милославский В.К., Шкляревский И.Н. Фактор заполнения в тонких слоях  $\gamma$ -AgI // *Укр. физ. журн*.-1972.-Т.16, № 10.-С.1593-1596.

УДК: 538.93

PACS: 66.30.-h

## Au, Mg and Zn diffusion in GaN

V. Bogdanov<sup>1</sup>, D. Kolesnikov<sup>2</sup>, W. Lojkowski<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine bogdanov@karazin.ua

<sup>2)</sup> Belgorod State University, Pobedy 85, 308015, Belgorod, Russia kolesnikov\_d@bsu.edu.ru

<sup>3)</sup> Institute of High Pressure Physics PAN, Sokolowska 29/37, Warsaw, Poland wl@unipress.waw.pl

Transmission electron microscopy was used to study the defects generated in GaN heteroepitaxial layers during diffusion of Au, Zn and Mg in the temperature range 900°C – 1200°C. The diffusion annealings were carried out under N<sub>2</sub> pressure of 1 GPa in order to avoid decomposition of GaN. Diffusion of the metals into the GaN layers was connected with formation of voids and nanotubes along dislocation cores. Reasons and mechanisms of their formation were discussed. The penetration profiles were measured by means of SIMS. The effective diffusion coefficients and the activation energy for Au diffusion in GaN were calculated.

**Keywords:** diffusion, GaN heteroepitaxial layer, structural defects.

Методами просвечивающей электронной микроскопии изучали образование дефектов в гетероэпитаксиальных слоях GaN в процессе диффузии Au, Zn и Mg при температурах 900°C – 1200°C. Во избежание разложения нитрида галлия при высоких температурах диффузионный отжиг проводили в атмосфере азота под давлением 1 ГПа. Диффузия металлов в GaN сопровождалась образованием пор и нанотрубок вдоль линий дислокаций. Обсуждены причины и механизмы их образования. Методами масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) измеряли профили распределения концентрации в зоне диффузии. На их основе рассчитали эффективные коэффициенты и энергии активации диффузии Au в GaN.

**Ключевые слова:** диффузия, гетероэпитаксиальный слой GaN, структурные дефекты.

Методами трансмісійної електронної мікроскопії досліджували створення дефектів у гетероепітаксійних шарах GaN під час дифузії Au, Zn і Mg за температур 900°C – 1200°C. Аби уникнути розпаду нітриду галія за високих температур дифузійний відпал здійснювали в атмосфері азота під тиском 1 ГПа. Дифузія металів у GaN супроводжувалася створенням пор та нанотрубок вздовж ліній дислокацій. Обговорено причини і механізми їх створення. Методами мас-спектрометрії вторинних іонів (SIMS) вимірювали профілі розподілу концентрації у зоні дифузії. На їх підставі розраховували ефективні коефіцієнти та енергії активації дифузії Au у GaN.

**Ключові слова:** дифузія, гетероепітаксійний шар GaN, структурні дефекти.

### Introduction

GaN heteroepitaxial layers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates are widely used in blue-light optoelectronic devices. The challenge of development blue-light emitting lasers and high power optoelectronic devices requires improved control of diffusion processes taking place in GaN. Due to a large lattice misfit between the sapphire and GaN, a high density of so-called “threading dislocations” is present in the GaN. The fast diffusion along dislocation leads to deterioration of electrical contacts to GaN, thus limiting the lifetime of GaN based lasers. There are practically no quantitative data about diffusion in GaN. One of the reasons is the technical difficulty of carrying out such diffusion annealings: diffusion in GaN in conditions of thermodynamic stability at temperatures 1000°C and above must be studied under nitrogen overpressure of 1 GPa or more. On the other hand it is known that diffusion of impurities in GaAs and other III-V compounds can cause generation of voids [1]. It can therefore be expected that diffusion of metals will lead to

formation of defects in GaN as well.

The purpose of the present work was to investigate the diffusion of selected metals, such as Au, Mg and Zn, from evaporated layers into heteroepitaxial GaN layers and to characterize the microstructure after the diffusion anneals. Au was selected as one of the components for electrical contacts to GaN, and a non-reactive metal suitable for basic studies of diffusion processes. Zn and Mg diffusion is of interest since both metals are p-dopants in GaN.

### 1. Experiment

In the first set of the experiments thin films of Au, Zn and Mg of 20 nm thickness were deposited in vacuum of 10<sup>-7</sup> mm Hg on the (0001) surface of 1,7 μm thickness GaN epitaxial layer grown on the sapphire substrate. Such layers produced by CREE company have block structure with average disorientation angle of about 0,1°. These layers were characterized by high density of threading dislocations 10<sup>14</sup>m<sup>-2</sup> (Fig.1.1).



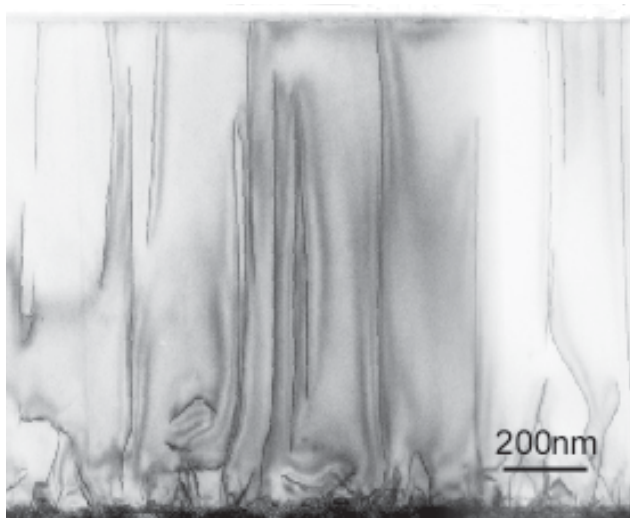


Fig.1.1. Typical TEM image of microstructure of the cross section of nonannealed GaN epitaxial layer grown on the sapphire substrate (CREE company production).

Isothermal anneals of prepared samples were done at hydrostatic N<sub>2</sub> pressure conditions (P<sub>N<sub>2</sub></sub>=1 GPa) in the temperature range 900 – 1200 °C during 10 min according to procedures described in [5, 8]. The crucible with the GaN layers contained also GaN powder. The annealing procedure ensured the thermodynamic stability of the GaN layers. After anneals distributions of Au, Zn and Mg concentration in the direction normal to the (0001) atomic plate were obtained using SIMS method (Secondary Ion Mass Spectrometry).

In the second set of the experiments thin films of Au of 20 nm thickness were deposited on the (0001) surface of GaN single crystal. From the diffusion experiments with heteroepitaxial layers it was found that GaN surface shift was strongly degraded with Mg and Zn diffused into the GaN layer. It was the reason therefore to provide the diffusion experiments with Zn and Mg from gaseous phase. GaN single crystal was placed inside the crucible together with

Mg or Zn pease. Samples were anneal in the temperature range 900 – 1400 °C during 2–4 h. Concentration profiles of Au, Zn and Mg were obtained using SIMS method.

## 2. Experimental results and discussion

### 2.1. Au/GaN-monocrystal system

It wasn't found any structural changes in GaN single crystal as a result of Au diffusion in it. All substance of the gold film was penetrated into the GaN single crystal during diffusion experiment (except part of gold was evaporated). The typical penetration profiles of Au diffused into the GaN single crystal at 1 GPa nitrogen pressure are presented on Fig.2.1 a.

Considering the process as a gold diffusion in a semi-infinite solid from the instantaneous source concentration dependence Au from coordinate and time may be present as

$$C(X, t) = C(0, t) \exp\left(-\frac{X^2}{4D_b t}\right),$$

where X is the depth from the surface; D<sub>b</sub> is the bulk diffusion coefficient of Au in GaN. From the slopes of the plots ln I vs X<sup>2</sup> (Fig. 2.1 b) values of the Au diffusion coefficients in GaN were calculated (Table I).

### 2.2. Au/GaN-heteroepitaxial system

Diffusion of Au into the dislocated heteroepitaxial GaN layer was accompanied by wide short crater formation (Fig. 2.2 a).

It was typical for all GaN layers covered by Au film annealed in temperature range 900 – 1200 °C. The craters are located at the places where threading dislocations emerge at the surface. In addition as it is shown on the Fig. 2.2 b, Au diffusion accompanied by voids appearing along dislocation lines. The void formation takes place in the whole temperature range but becomes more pronounced

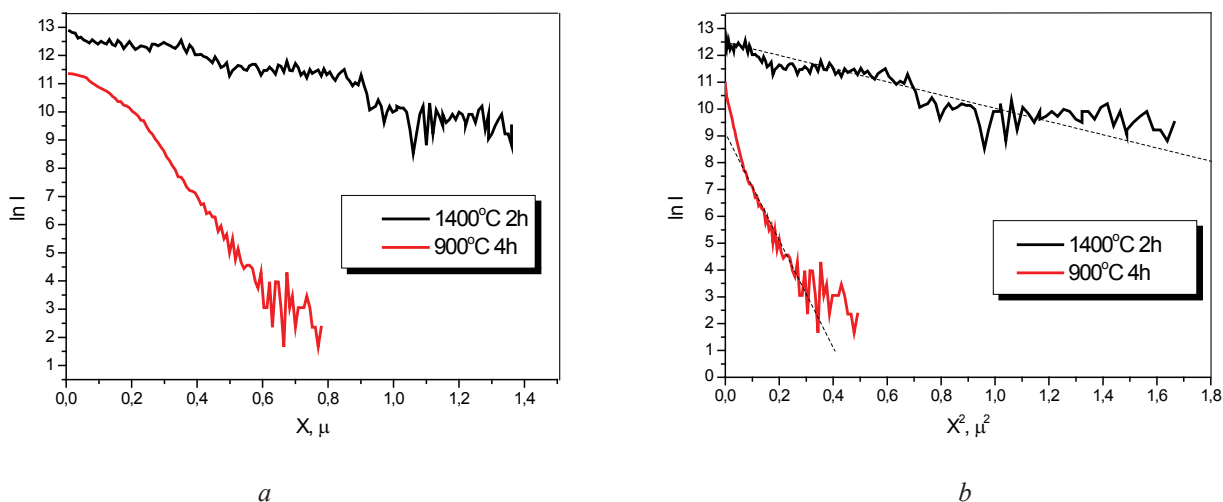


Fig. 2.1. a – The typical penetration profiles of Au diffused into the GaN single crystal at 1 GPa nitrogen pressure; b – ln I vs X<sup>2</sup> plot for Au diffusion in GaN.

Table I

T°C	$D_b, \text{m}^2\text{s}^{-1}$
900	$5.6 \times 10^{-19}$
1200	$9.25 \cdot 10^{-18}$
1400	$3.3 \times 10^{-17}$

Table II

T°C	$D'a, \text{m}^3\text{s}^{-1}$
900	$4,3 \times 10^{-22}$
1050	$7,9 \times 10^{-22}$
1200	$1,3 \times 10^{-20}$

Table III

T°C	$D_b^{\text{Zn}}, \text{m}^2\text{s}^{-1}$	$D_b^{\text{Mg}}, \text{m}^2\text{s}^{-1}$
1200	$1,6 \times 10^{-18}$	$1,6 \times 10^{-19}$

at higher temperatures. The formation of small voids takes place also in the GaN bulk around of the dislocations. The SIMS penetration profiles of Au in the GaN heteroepitaxial layers are presented on the Fig. 2.3.

The estimation of the depth of the Au penetration into the GaN bulk during annealing for heteroepitaxial layer shows that diffusion of Au into the dislocated layer is realized in B regime [4]. It means that diffusion of Au along the short-circuiting paths followed by leakage, i.e., lateral diffusion into the bulk from the dislocation:

$$a < \sqrt{D_b t} < \frac{\lambda}{2},$$

where  $a$  is the dislocation core radius,  $\lambda$  is the average

distance between the short-circuiting paths.

In our case  $\lambda \sim 100 \text{ nm}$ ,  $\sqrt{D_b t} \sim 20\text{--}30 \text{ nm}$  for different temperatures. Therefore the average concentration value estimated by SIMS method at the depth  $X$  from the surface is described by Suzuoka solution [2]:

$$\bar{C}(X, t) = C(0, t) \left[ \exp\left(-\frac{X^2}{4D_b t}\right) + \frac{2\sqrt{D_b t}}{\lambda} (C_1 + C_2) \right],$$

where  $C_1$  is the contribution to  $\bar{C}(X)$  of diffusion along the dislocations,  $C_2$  is the contribution to  $\bar{C}(X)$  of the

volume diffusion laterally from the dislocations. If we use the Le Claire's parameter [3]

$$\beta = \frac{D'}{D_b} \frac{a}{2\sqrt{D_b t}} \quad (1)$$

where  $D'$  is the diffusion coefficient along dislocation then the value  $D'a$  may be calculated from the relationship obtained in the framework of the Suzuoka solution [4]

$$-\frac{\partial \lg \bar{C}}{\partial \left(\frac{X}{\sqrt{\beta D_b t}}\right)^{5/5}} = 0,72 \beta^{0,008}$$

For fixed  $t$  and  $T$   $\sqrt{\beta D_b t} = \text{const}$  and so

$$-\frac{\partial \lg \bar{C}}{\partial X^{5/5}} = 0,72 \beta^{-0,592} (D_b t)^{-0,6} \quad (2)$$

The  $\beta$  value is calculated from the slope of  $\lg \bar{C}$  vs  $X^{5/5}$  plot. Then from (1)

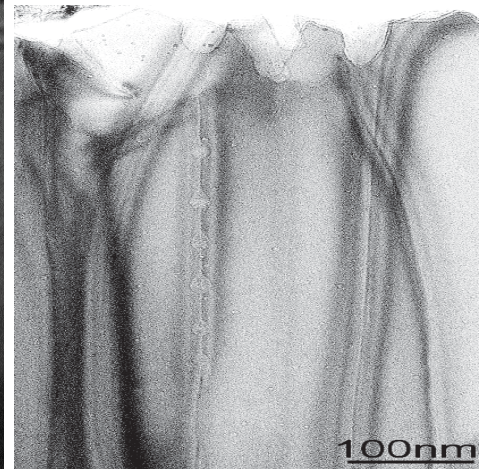
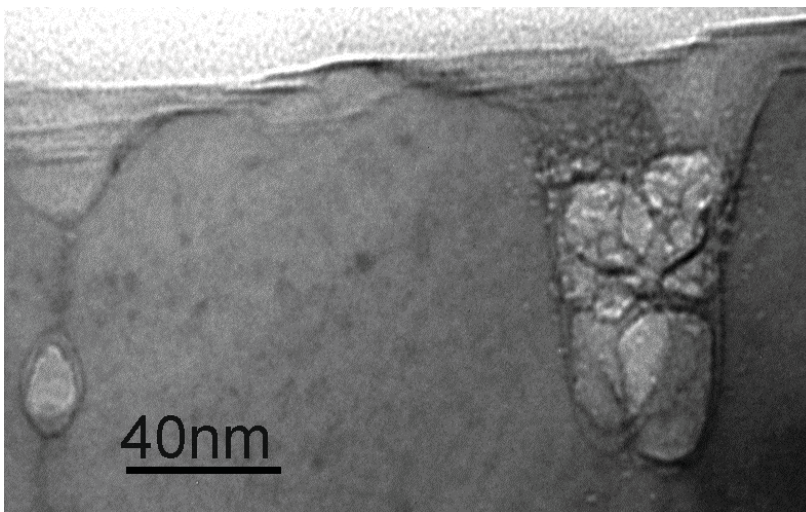


Fig. 2.2. a – Bright-field TEM image of the crater structure formed at the surface of GaN heteroepitaxial layers with deposited Au film as a result of annealing at temperatures in the range 900 – 1200°C. b – TEM bright field image of voids along dislocations.

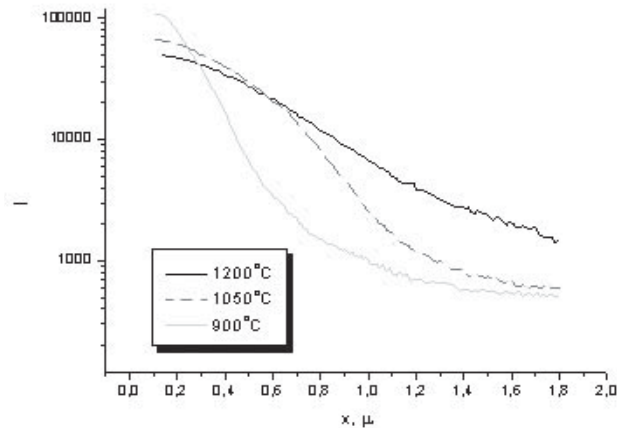


Fig. 2.3. The typical SIMS penetration profiles of Au in the GaN heteroepitaxial layers ( $t=10$  min,  $P=1$  GPa).

$$D'a = 2\beta D_b^{3/2} t^{1/2}.$$

The results of calculation of the value  $D'a$  are presented on the Table II.

For understanding of structural changes taking place in heteroepitaxial GaN layers during Au diffusion it is necessary to make some assumption about mechanism of Au, Ga and N atom diffusion migration in GaN lattice.

In wurtzite-type GaN structure (Fig. 2.4 a,b) the strong electronegativity of nitrogen leads to a strong localization of the electron density around the nitrogen atoms. Nitrogen atom requires 3 electrons for completing of 2p electron shell. Gallium atom have 3 valence electrons ( $4s^2$  and  $4p$ ) and 4 nearest nitrogen neighbors. So it can be assumed that the valence electrons realize the three bonds that are close to the ionic ones; and the fourth bond (in the  $[0001]$  direction) is the covalent one and can be realized by one of the 3d electrons of gallium atom and by one of the 2s electrons of nitrogen atom (Fig. 2.4 c). As a result the gallium atoms in GaN lattice have the charge of about  $(+3)$  and nitrogen atoms have the charge of about  $(-3)$ .

As long as Ga and N atomic bonds in GaN lattice are closed to the ionic ones as  $Ga^{3+}$  and  $N^{3-}$  migrate in the

own sublattice. If the migration occurs by the vacancy mechanism than Au atoms diffusion may be realized in both sublattices (in supposition that Au atoms are not ionized in GaN lattice).

Generally speaking the  $Ga^{3+}$  and  $N^{3-}$  ions diffusivity must be greater than the Au atoms one because the jump frequency for example of  $Ga^{3+}$  to the  $V_{Ga}^{3-}$  vacancy is  $C_V^- \Gamma_V$  and the jump frequency of Au atom to vacancy is  $(C_V^- + C_V^+) C_{Au} \Gamma_V$  ( $\Gamma_V$  is the frequency of diffusion jumps of vacancies in crystal,  $C_V^-$ ,  $C_V^+$  – vacancy concentrations,  $C_{Au} \ll 1$  is Au atoms concentration in GaN lattice).

After assumptions have done it become to be understandable the void formation effect as along dislocation lines as in the bulk. As it was above mentioned dislocation structure of GaN heteroepitaxial layer is presented by threading dislocations which are normal oriented to the surface of the layer. The diffusion flow of Au atoms along dislocations as well as in volume laterally from short circuits is accompanied by more powerful flow of the more mobile  $Ga^{3+}$  and  $N^{3-}$  from volume towards the short circuits and then along dislocations towards the GaN layer surface. The difference of this flows must be compensated by cation  $V_{Ga}^{3-}$  and anion  $V_N^{3+}$  vacancy flow from the surface along dislocations and then in volume of crystal. We have observed the display of this process as the Kirkendall effect: the voids formation along dislocation lines as well as in crystal volume near the dislocations. The edge dislocations are good absorbers of the excess vacancies but in wurtzite-type structure absorption of the vacancies by the edge dislocations leads not to their climb but to the cavity formation on it. The edge dislocation structure in wurtzite GaN is presented on the Fig. 2.5 a. The strained and ‘dangling’ bonds present in the dislocation core could permit impurities and intrinsic defects to be trapped there. The trapping of cation and anion vacancies leads to the cavity formation on the dislocation’s core as it is represented on Fig. 2.5 b–d.

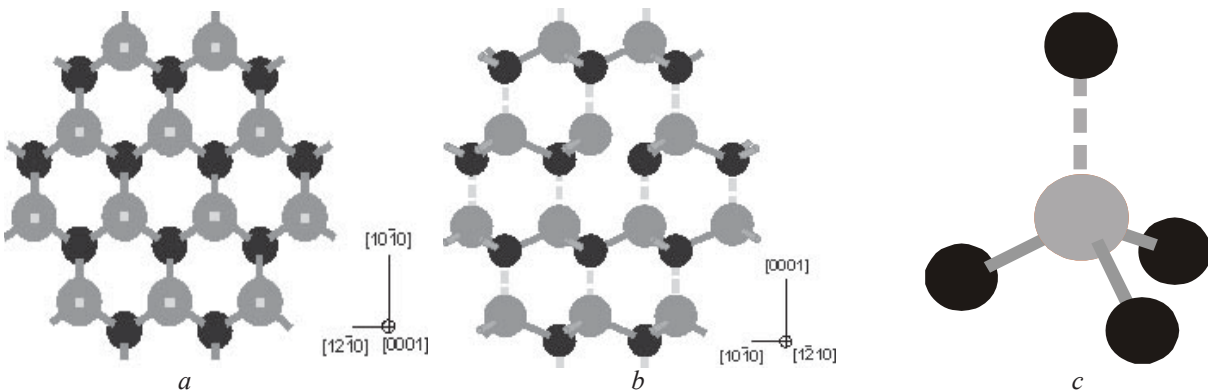


Fig. 2.4. Schematic picture of the wurtzite-type structure of GaN. The gallium and nitrogen atoms are presented as grey and black disks, respectively. The covalent bonds are presented as interrupted lines.

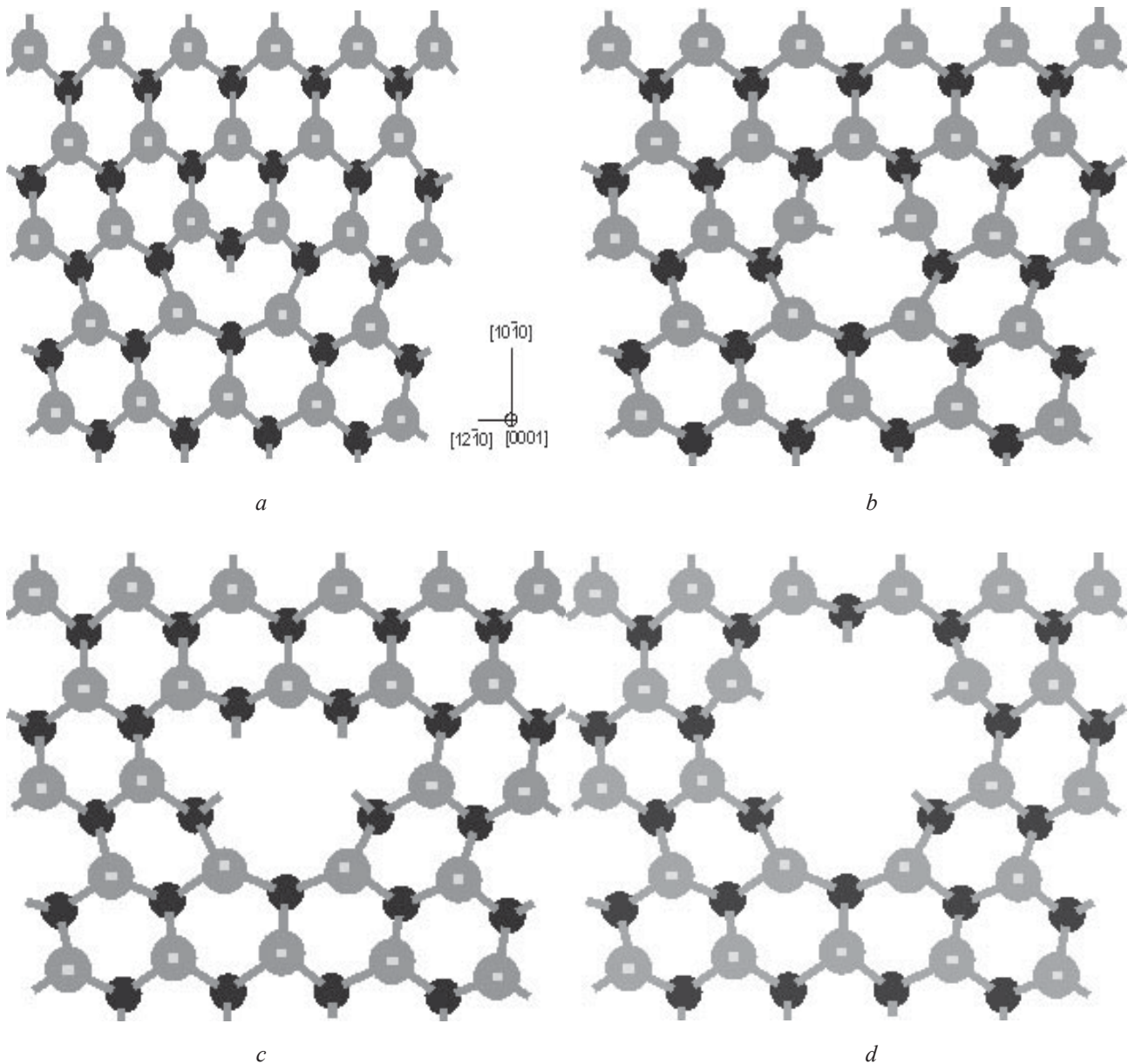


Fig. 2.5. a – The schematically presented top view (in [0001]) of the threading edge dislocation core in GaN; b,c,d – the successive stages of cavity evolution on the dislocation caused by trapping of cation and anion vacancies by the dislocation core.

Au atom moving from dislocation to the bulk is also accompanied by the vacancy flow directed from dislocation to the bulk. As the opposite charged vacancies have a tendency to form  $(V_{Ga}^{3-} - V_N^{3+})$  complexes (Fig. 2.6), then the cavities in the bulk are formed from the supersaturated vacancy solution.

Formation of wide short craters located at the places where threading dislocations emerge at the surface possibly connected with weak GaN solubility in liquid Au that occurs preferably in the defect places of lattice.

### 2.3. Mg,Zn/GaN-single crystal system

Zn or Mg diffusion from gaseous phase in GaN may be considered as diffusion in a semi-infinite solids with

constant surface concentration. Typical penetration profiles for Zn and Mg diffusion into the GaN monocrystal are represented in Fig.2.7.

Measured concentration distribution may be approximated as erfc-function:

$$C(X) = C_0 \operatorname{erfc} \left( \frac{X}{2\sqrt{D_b t}} \right).$$

From the slope of  $\operatorname{erfc}^{-1}(C/C_0)$  vs  $(X/2\sqrt{t})$  plot one can obtain the bulk diffusion coefficient  $D_b$ . The calculated values of  $D_b$  are presented in Table III.

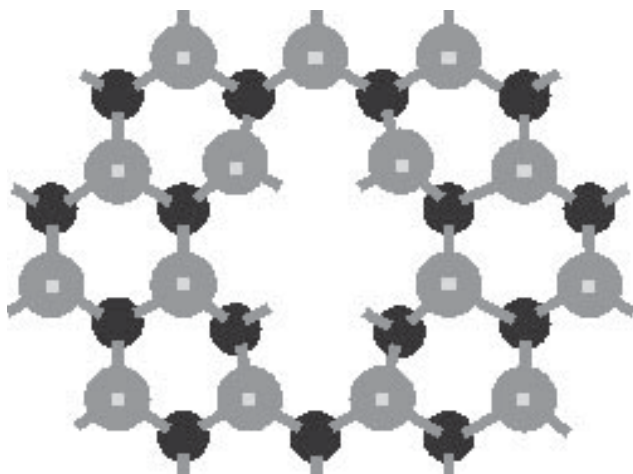


Fig. 2.6. Schematic picture of the  $(V_{Ga}^{3-} - V_N^{3+})$  complex in GaN.

#### 2.4. Zn, Mg/GaN-heteroepitaxial system

The surface of GaN layers was strongly modified, and the average thickness of the GaN layer decreased by several hundred of nanometers. Fig. 2.8 shows a typical structure of GaN layers after annealing in Zn vapor. Long tubes which are filled partly by zinc are observed, with thicknesses in the range of 10 – 20 nm. Diffusion of Zn and Mg is accompanied with creation of voids along dislocation lines (Fig. 2.9a) as well as at some distance from the dislocation lines. Fig. 2.9b shows a set of small V-shaped voids surrounding a larger V-shaped void. Other defects observed after Zn and Mg diffusion are nanotubes with smooth and saw-tooth-like walls (Fig. 2.10).

The GaN surface corrugations (Fig. 2.8) and decrease



Fig. 2.8. Typical structure of GaN layers after annealing in Zn vapor at temperature of 1200°C.

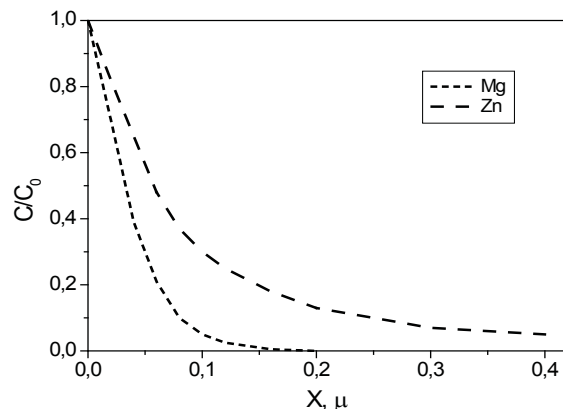


Fig. 2.7. Penetration profiles for Mg and Zn diffusion into the GaN single crystal from gaseous state at 1 GPa nitrogen pressure and temperature of 1200°C;

of layer thickness indicate that GaN was destroyed near the surface at the temperature of the diffusion anneal. These surface corrugations made it impossible to estimate the diffusion coefficients.

It is generally accepted that diffusion of Zn and Mg atoms in compounds, based on the elements of groups III and V of the periodic table occurs via an interstitial-substitutional exchange mechanism [6,7], and that Zn or Mg is incorporated substitutionally on group III sublattice sites where it acts as a shallow acceptor.

Describing the structure changes during of Zn or Mg diffusion in GaN it is necessary to take into account the fact that the II-valence impurity atoms became twice ionized in GaN lattice. In this case electrons of the impurity atom ( $Mg - 3s^2$ ,  $Zn - 4s^2$ ) realize the ion bonds with two of the three  $N^{3-}$  anions located in (0001) plate. The covalent bond with the third anion is established. It caused p-type conductivity of GaN because electron was trapped from valence zone for creation of this bond. As the twice ionized impurity atom substitute the three time ionized Ga atom in GaN lattice then the effective impurity atom charge is about  $(-1)$ . So substitution of Ga atom by the two-valent impurity atom leads to reconstruction of the electron configuration and to displacement of the neighboring nitrogen atoms outwards with respect to the ideal lattice sites [9] (Fig. 2.11a).

In this case the impurity atom have weaker bonds in lattice in comparison with Ga atoms located near by the displaced nitrogen atoms (Fig. 2.11 b).

Thus doping of II-valent impurity in GaN must lead to the reducing of the Ga atoms diffusivity because of increasing of activation energy of Ga atom migration and of  $V_{Ga}^{3-}$  vacancy formation energy. This conclusion is in agreement with results of  $V_{Ga}^{3-}$  in GaN concentration measurements at different Mg content [10]. In [10] using positron annihilation method was found that  $V_{Ga}^{3-}$  concentration reduced down to 0 with Mg concentration

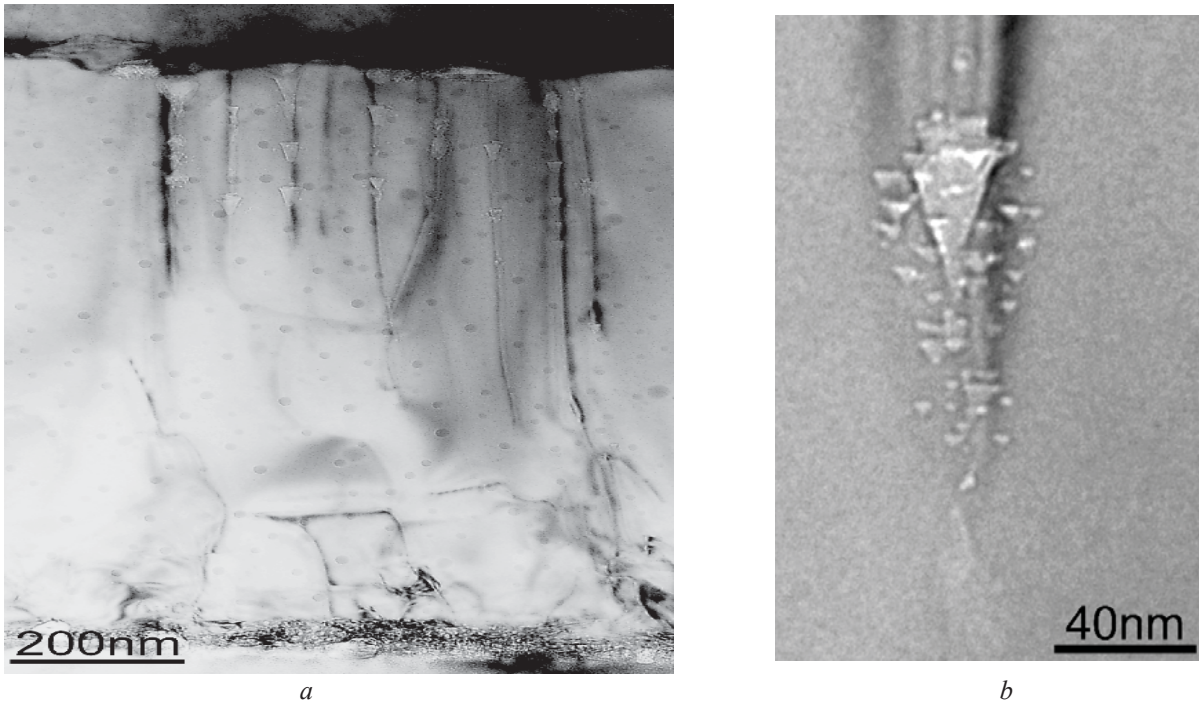


Fig. 2.9. a – voids formed along dislocation lines after annealing; b – a colony of small voids around larger V-shaped void.

increasing in GaN.

Since the activation energy of II-valent impurity atom migration  $E_m^{imp} < E_m^{Ga}$  then diffusion coefficient of the impurity  $D_{imp} > D_{Ga}$ . So impurity atom diffusion from the surface to the volume of GaN must be accompanied by the  $V_{Ga}^{3-}$  vacancy flow directed from the volume to the surface. In this case the void formation in the GaN bulk is impossible.

The reason of nanotube and void formation can be participation of oxygen in diffusion process. There is experimental evidence that oxygen acts as a donor in bulk GaN [16] and total energy calculation show that O sits on a N site [17] where it has the effective charge of about (+1). It means that the neighboring Ga atoms replace from the ideal lattice positions as it shown on Fig. 2.12 a. As seen from Fig. 2.12 b it leads to reduce of the activation energy

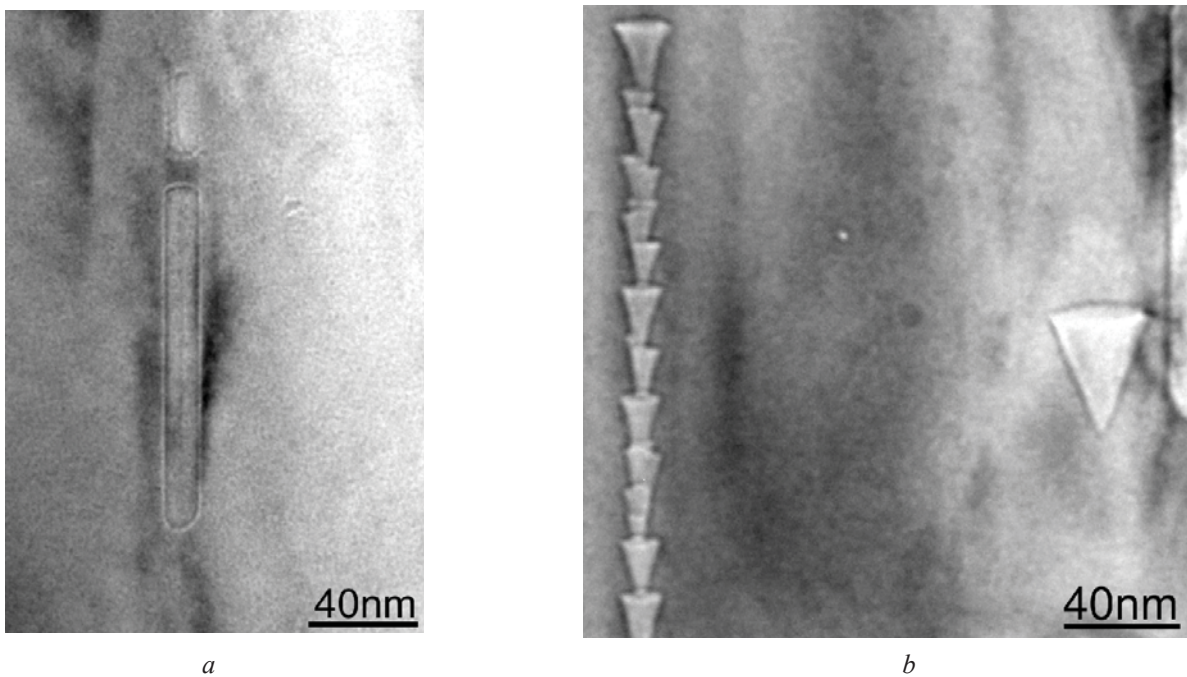


Fig. 2.10. Morphologies of nanotubes in GaN heteroepitaxial layers after Zn and Mg diffusion. a – elongated voids with smooth walls; b – nanotubes with faceted wall structure.

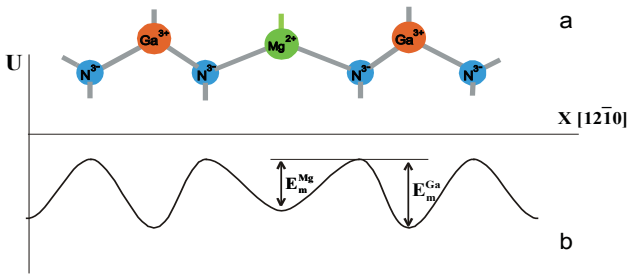


Fig. 2.11. a – The nitrogen atoms outward relaxation with respect to the regular GaN lattice sites after the two-valent impurity was incorporated substitutionally on the Ga sublattice site. Impurity Mg atom is presented as lightgray disk; b – alteration of the potential relief for the Ga sublattice sites around of the impurity.  $E_m^{Mg}$  and  $E_m^{Ga}$  are the activation energy for migration of Mg and of Ga atoms, respectively.

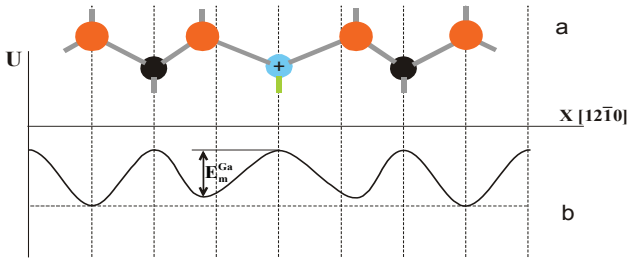


Fig. 2.12. a – The gallium atoms outward relaxation with respect to the regular GaN lattice sites after the oxygen was incorporated substitutionally on the nitrogen sublattice site. Oxygen atom is presented as disk (+); b – alteration of the potential relief for Ga sublattice sites around oxygen.

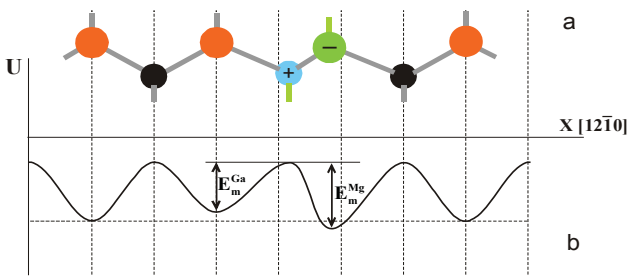


Fig. 2.13. a – The  $(Mg^- - O^+)$  complex formation in GaN. O and Mg atoms are presented as (+) and (-) disks, respectively; b – alteration of potential relief for Ga sublattice sites around of  $(Mg^- - O^+)$  complex.

for migration of Ga atoms as well as of the  $V_{Ga}^{3-}$  formation energy.

In the case of oxygen participation in Mg or Zn diffusion in GaN the great probability of  $(Mg^- - O^+)$  or  $(Zn^- - O^+)$  complexes formation is exists. From the Fig.2.13 a,b one can see that formation of such complex leads to the increasing of the activation energy for impurity atom diffusion and to the reducing of the activation energy

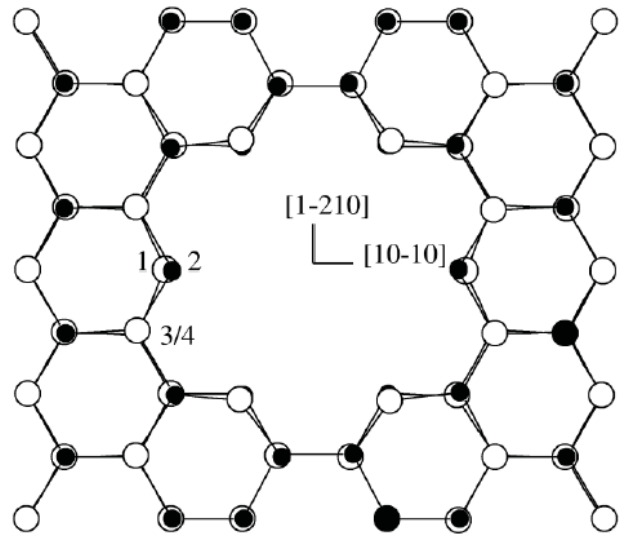


Fig. 2.14. Top view (in  $[0001]$ ) of the relaxed core of the open-core screw dislocation. The three fold coordinated atoms 1 (Ga) and 2 (N) adopt a hybridisation similar to the  $(10_{-10})$  surface atoms [13].

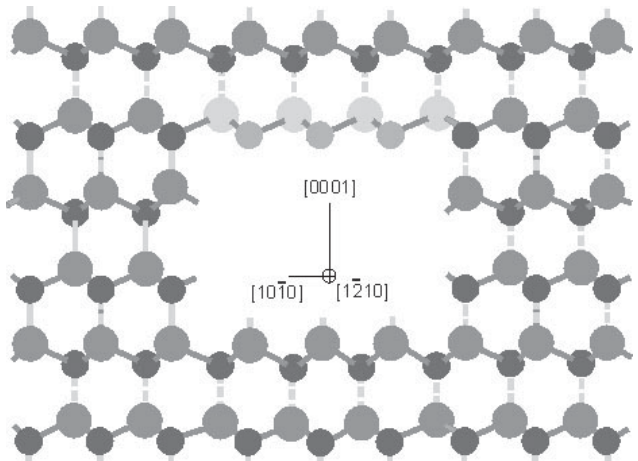


Fig. 2.15. The  $(000_{-1})$  cavity surface in GaN passivated by MgO layer growing from supersaturated vacancy solution in presence of oxygen (light discs) and magnesium (light-grey discs) atoms.

for Ga atom diffusion.

So the direction of the preferential vacancy flow during diffusion of Zn or Mg in GaN will depend from the oxygen quantity taking part in the diffusion process. The diffusion flow of the impurity atoms may be presented as sum of the two flows:

$$J_{imp} = J_1 + J_2,$$

where  $J_1$  is the flow of the mobile ‘free’ impurity atoms,  $J_2$  is the flow of slow ‘impurity-oxygen’ complexes.

The nanotubes and voids formation observed in our experiments means that the preferential vacancy flow is directed from the surface to the volume of GaN. It means that  $J_{imp} < J_{Ga}$ , i.e. the main contribution in  $J_{imp}$  makes diffusion of the complexes<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> In our experiments we have observed the distance of the

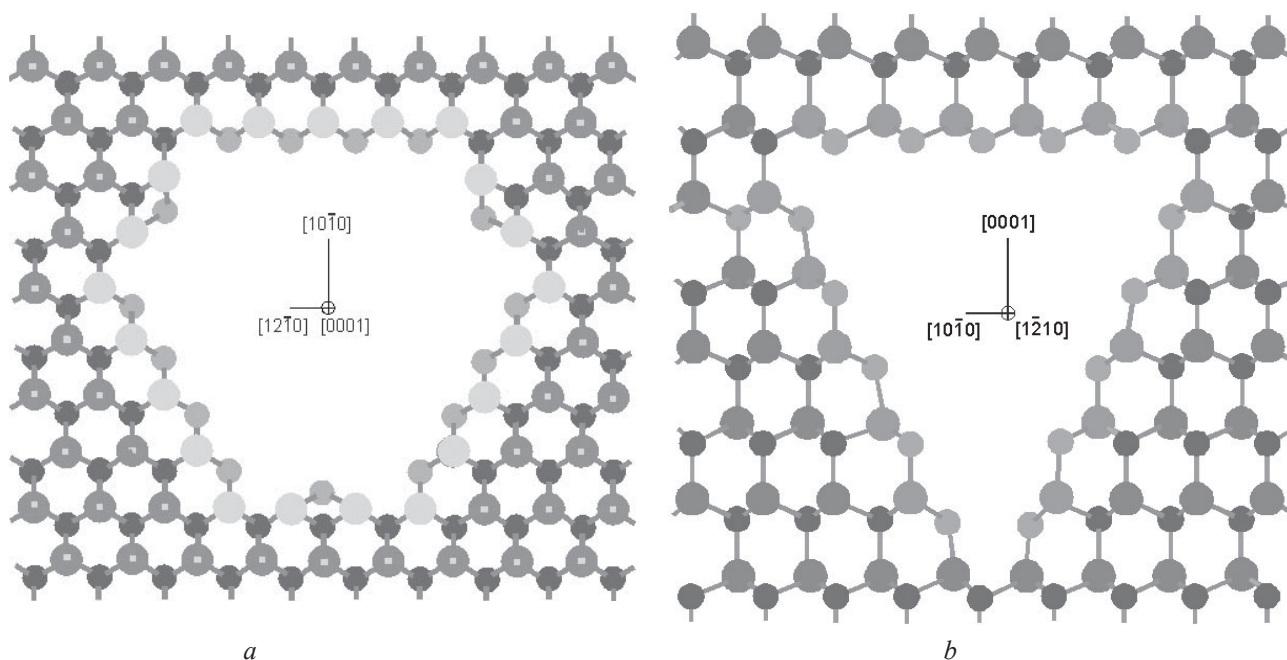


Fig. 2.16. The schematic presentation of top (a) and side view (b) of the void in GaN faceted by high density packed surfaces passivated by MgO.

Since transport of charged  $V_{Ga}^{3-}$  vacancies is limited by electroneutrality requirement it is clear that not single vacancies but neutral complexes for example  $(V_{Ga}^{3-} - V_N^{3+})$  and  $(V_{Ga}^{3-} - 3O_N^+)$  are move.

The directed flow of vacancies and oxygen along the dislocations can leads to the cavity formation on it. The fact that we have observed two types of nanotubes in Zn/GaN and Mg/GaN systems is connected with presence in the epitaxial grown GaN layer of two type of threading dislocations.

Threading screw dislocations in GaN lies along  $[0001]$  with a full Burgers vector  $b=c[0001]$ . They nucleate in the early stages of growth at the sapphire interface arising from the collisions of islands during growth and threading to the surface of the crystallites [11]. At a screw dislocation there is a non-vanishing edge on the surface which favors the crystal growth. Therefore the screw dislocations are essential for the growth process and are the typical extended defects of epitaxial grown crystals.

The strong distortion in the core and thus high line energy of screw dislocation ( $4.88 \text{ eV/\AA}$  [13]) makes it favorable to open the core of the dislocations and to formation of the nanpipes. The energy required to form the surface at the open-core wall is compensated by the energy gained by reducing the strain. This opening has

Zn atoms spreading in GaN greater than of the Mg atoms one. This evidently is connected with the greater bond energy of the  $(Mg-O^+)$  complex in comparison with  $(Zn-O^+)$  complex, so that the number of the 'bound' Mg atoms is greater than the number of Zn ones.

been observed by Liliental-Weber et al. who found some of the screw dislocations to have holes which are three atomic rows wide [12]. The theoretical calculations shows that the equilibrium diameter of the open-core is approximately 0.7 nm and the line energy of the relaxed dislocation core is  $4.55 \text{ eV/\AA}$  [13] (Fig. 2.14). A further opening gave a higher line energy because it leads to increasing of the surface energy of core walls.

Growth of GaN on sapphire by vapor phase epitaxy is often associated with the appearance of long nanpipes parallel to c-axis which have hexagonal cross sections with uniform diameters ranging from 5 to 25 nm [14]. Liliental-Weber et al. [15] have found that the density of nanpipes is increased in the presence of impurities, e.g. O, Mg, In and Si and have argued that these impurities decorate the  $(10_{-10})$  walls of the nanpipes inhibiting overgrowth.

The internal surfaces of screw dislocations are very similar to those of the low energy  $(10_{-10})$  surface. In [18] was found that the energy of O in N position is 0.8 eV lower at the relaxed  $(10_{-10})$  surface. This shows that there is a tendency for O to segregate on surface.

Calculations showed that  $(V_{Ga}^{3-} - 3O_N^+)$  is more stable at surface than in bulk by 2.15 eV [18]. Two O neighbours of the surface vacancy lie below the surface and each is bonded to three Ga neighbours. But the surface O is bonded to only two subsurface Ga atoms in a normal oxygen bridge site. The defect is electrically inactive with the O atoms passivating the vacancy in the same way as  $VH_4$  in Si [18].

So oxygen has a tendency to segregate on the  $(10_{-10})$  surface and forms stable and chemically inert  $(V_{Ga}^{3-} - 3$



$\text{O}_\text{N}^+$ ) defects. These defects increase in concentration when the internal surfaces grow out. When a critical concentration of order of a monolayer is reached, further growth is prevented. This leads to nanopipes with  $\{10_{-10}\}$  walls coated with GaO and supports the suggestions of Liliental-Weber et al. that nanopipes are linked to the presence of impurities [15].

Since in our experiments along with atoms of oxygen impurity atoms or its complexes with oxygen are diffused the nanotube walls adsorb the impurity atoms as well. It apparently reduces the nanotube surface energy and leads to the growth of its diameter up to the equilibrium one for present value of surface energy. This is how the nanotubes with the smooth walls appear. Au adsorption evidently weakly changes the surface energy so we didn't observe nanotubes in experiments with Au.

Pure edge dislocations in GaN lie on  $\{10_{-10}\}$  planes and  $\mathbf{b} = \mathbf{a} = [1_{-210}]/3$  is their Burgers vector. They are dominant species of dislocation, occurring at extremely high densities of approximately  $10^8 - 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  in hexagonal GaN grown by MOCVD on (0001) sapphire and in analogy to screw dislocations are thought to arise from the collisions of islands during growth [19]. From a supercell calculation, in [9] was obtained a line energy of 2.19 eV/Å for the threading edge dislocation that is considerably lower than the one found for the screw dislocation with a narrow opening. This can be interpreted by noting that the edge dislocation has a smaller number of three-fold coordinated atoms than the open-core screw dislocation as well as a smaller elastic strain energy. Therefore the open-core of pure edge dislocations is not observed. But being the short circuits for the impurity diffusion and the good absorbers for the excess vacancies the edge dislocation are the regions for the voids formation.

Let us consider the diffusion spreading of II-valent impurity along edge dislocation process for Mg as an example. Ionized atoms of Mg,  $(\text{Mg}-\text{O}^+)$  as well as  $(V_{\text{Ga}}^{3-} - V_{\text{N}}^{3+})$  and  $(V_{\text{Ga}}^{3-} - 3\text{O}_{\text{N}}^+)$  complexes are moved along the dislocation from the GaN layer surface into the GaN volume. Process of Mg and O accumulation in GaN volume accompanies with the process of Ga by Mg and N by O substitution. Simultaneously cavities nucleate from the supersaturated vacancy solution in the core of edge dislocations as well in crystal volume near dislocations. Since oxygen has a tendency to segregate on the surface it replaces nitrogen first of all on the cavity surface. As it moves as a complex with magnesium then the cavity surfaces become covered by MgO.

The cavity growth in wurtzite GaN in presents of oxygen occurs anisotropically because not all the crystallographic directions are equal with respect to the

oxidation process.

As is known the GaN surfaces presented by high density packed  $\{0001\}$  and  $\{1010\}$  planes have minimal energy and faceted the growing crystal. But the (0001) and (000 $_{-1}$ ) surfaces have different degrees of the chemical activity.

The gallium terminated (0001) surface presented by 3 times ionized Ga atoms which valent electrons are localized around N atoms located deeper under the surface. That is why this surface is very stable with respect to the outside chemical influence.

The nitrogen terminated (000 $_{-1}$ ) surface is presented by N atoms with complete 2p electron shell. But being in contact with atoms having lesser ionization potential than Ga atoms have the nitrogen atoms tear up the bonds with Ga and make bonds with more active donors.

That is why inside the nucleated primarily isomeric cavity (000 $_{-1}$ ) surface will oxidize first of all. It becomes so to be passivated by MgO layer and doesn't take part in further cavity growth process (Fig. 2.15).

Another surfaces of the cavity dissolve as the vacancy coming in by diffusion along dislocation core. Since part of the  $V_{\text{Ga}}^{3-}$  vacancies diffuse not only as the  $(V_{\text{Ga}}^{3-} - V_{\text{N}}^{3+})$  complexes but in the composition of the  $(V_{\text{Ga}}^{3-} - 3\text{O}_{\text{N}}^+)$  complexes than the number of  $V_{\text{Ga}}^{3-}$  vacancies coming into the GaN volume exceeds the number of  $V_{\text{N}}^{3+}$  ones (the  $C_V^{\text{Ga}} - C_V^{\text{N}}$  difference is determined by amount of oxygen that takes part in the diffusion). That is why the process of diffusive dissolution of the high density Ga packed (0001) surface will be the fastest. It leads to the form of the faceted cavity formed on the edge dislocation as well in the GaN bulk was observed experimentally. The cavity growth process stops when all its surfaces will be passivated by oxygen. The cavity surface is covered by MgO when Mg diffuses simultaneously with O. (Fig. 2.16 a,b).

Of course the cavities nucleate and grow faster on the dislocation than in volume. Growing together they form the faceted nanotubes we have observed. The growing up small cavities formed in the bulk close to the dislocation line grow into the big cavities as seen in (Fig. 2.9).

The rare faceted voids that was observed in our experiments with Au diffusion in GaN are thought to appear as a result of the  $(V_{\text{Ga}}^{3-} - 3\text{O}_{\text{N}}^+)$  complexes diffusion. The diffusion mobility of this complexes is rather lower than mobility of the  $(\text{Mg}-\text{O}^+)$  or  $(\text{Zn}-\text{O}^+)$  complexes which transport oxygen during Mg or Zn diffusion in GaN.

1. Martina Luysberg, W. Jäger, K. Urban, M. Perret, N.A. Stolwijk and H. Mehrer (1989). Defect Formation During Zn Diffusion into GaAs. MRS Proceedings, 163, 659

doi:10.1557/PROC-163-659.

2. T. Suzuoka, *Trans. Japan. Inst. Metals*, **2**, (1961), 25.
3. A.D. Le Claire, *Brit. J. Appl. Phys.* **14** (1963) 351-366).
4. J. Philibert, *Atom Movements. Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Éditions de Physique, (1991), 578.
5. R.E. Howard, and A.B. Lidiard, *Rep. Prog. Phys.* **27** (1964) 161.
6. B. Tuck, *Atomic Diffusion in III-V Semiconductors*, Adam Hilger Bristol, 1988.
7. T.Y. Tan, U. Gösele and S. Yu, *Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci.*, **17** (1991) 47.
8. J. Domagala, M. Leszczynski, T. Suski, J. Jun, P. Przystawko, H. Teisseyre: *Thin Solid Films* **1** (1999), 338.
9. C. Fall and R. Jones, *Compound Semiconductor*, June 2001, p.57.
10. K. Saarinen, Abstr. of the Conf. 'Doping Issues in Wide-Gap Semiconductors', Exeter, UK, 21-23 March (2001).
11. X.J. Ning, F.R. Chien, and P. Pirouz, *J. Mater. Res.* **11**, 580 (1996).
12. Z. Liliental-Weber, *priv. comm. at the EDS* (1998).
13. J. Elsner, A. Th. Blumenau, Th. Frauenheim, R. Jones, M.I. Heggie, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **5S1**, W9.3 (2000).
14. W. Qian, M. Skowronski, K. Doverspike, L. B. Rowland, and D. K. Gaskill, *J. Cryst. Growth*, **151** 396, (1995).
15. Z. Liliental-Weber, Y. Chen, S. Ruvimov, and J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2835 (1997).
16. C. Wetzel, T. Suski, J.W. Ager, E.R. Weber, E.E. Haller, S. Fischer, B.K. Meyer, R.J. Molnar and P. Perlin, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3923 (1997).
17. J. Neugebauer and C.G. Van de Walle, *Festkörperprobleme*, **35**, 25 (1996).
18. J. Elsner, R. Jones, M. Haugk, R. Gutierrez, Th. Frauenheim, M.I. Heggie, S. Öberg and P.R. Briddon, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3530 (1998).
19. X.J. Ning, F.R. Chien and P. Pirouz, *J. Mater. Res.*, **11**, 580 (1996).

PACS numbers: 71.20.Eh ; 72.10.-d ; 74.40.+k ; 74.72.-h ;

# In-plane paraconductivity of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=Y, Ho) single crystals with a given topology of planar defects and a mono-domain sample

A.N. Sokolov, S.V. Savich, V.V. Sklyar, Z. F. Nazyrov, R. V. Vovk

*Kharkov National University, 4 Svoboda Sq., 61077 Kharkov, Ukraine*

*[Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua](mailto:Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua)*

In this experimental study we present a comparative analysis between the normal and the fluctuating conductivity of the  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) single crystals (with a given topology of plane defects) and a mono-domain sample (without twin boundaries). It is demonstrated that the twin boundaries are efficient scattering centers for the normal and fluctuating carriers. The Lawrence-Doniach theoretical model is an appropriate description of the temperature dependence of the excess conductivity. The values of the coherence length perpendicular to the ab-plane  $\chi_c(0)$  are in good agreement with the values derived from magnetic measurements of stoichiometric  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals.

**Keywords:** fluctuation conductivity,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, twin boundaries, crossover, coherence length.

У роботі проведено порівняльний аналіз нормальної і флуктуаційної провідності монокристалів  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) із заданою топологією площинних дефектів та бездвійникового однодоменого зразка. Показано, що двійникові межі є ефективними центрами розсіювання нормальних і флуктуаційних носіїв. При цьому значення довжини когерентності перпендикулярно базисній площині  $\chi_c(0)$ , отримані при апроксимації температурної залежності надлишкової провідності теоретичною моделлю Лоуренса-Доніаха, задовільно узгоджуються із значеннями отриманими з магнітних досліджень для оптимально допованих киснем монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

**Ключові слова:** флуктуаційна провідність, монокристали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , межі двійників, кросовер, довжина когерентності.

В работе проведен сравнительный анализ нормальной и флуктуационной проводимости монокристаллов  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y, Ho) с заданной топологией плоских дефектов и бездвойникового монодоменого образца. Показано, что двойниковые границы являются эффективными центрами рассеивания нормальных и флуктуационных носителей. При этом значения длины когерентности перпендикулярно базисной плоскости  $\chi_c(0)$ , полученные при аппроксимации температурной зависимости избыточной проводимости теоретической моделью Лоуренса-Дониаха, удовлетворительно согласуются со значениями, полученными из магнитных исследований для оптимально допированных кислородом монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

**Ключевые слова:** флуктуационная проводимость, монокристаллы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , границы двойников, кросовер, длина когерентности.

## Introduction

Various different fluctuating pairing modes of carriers have been studied extensively since the early studies of high-temperature superconductors [1-4]. The composition and the topology of the defect assembly that defines the flow conditions of the transport current and the carrier transport scattering mechanisms are significant. Compounds from the system  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Re=Y or rare earth ion), are technologically important and their study is motivated from previous work on single crystals production technology. It should also be noted that in this system it is easy to substitute yttrium (Y) with most rare earth ions.

In the past, most experimental work has been focused

on ceramics, films and textured samples, with different methodologies. As a result, numerous aspects of the realization of different fluctuating pairing modes of carriers have remained unclear until now. It must also be appreciated that in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, there exist plane defects such as twin boundaries [4,5] that affect the transport current properties in the normal and the fluctuating conductivities. This effect has not been investigated thoroughly due to the experimental difficulties in determining the contribution of twin boundaries. The aim of the present study is to investigate the evolution of the fluctuating conductivity regime in single crystals containing a controllable defect structure but differing in the transport current geometry. For

comparison a mono-domain sample, in which the plane defects were removed by using special procedures was considered.

### Experimental techniques

The single crystals of  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Re}=\text{Y, Ho}$ ) were grown using the solution-melt technique in a gold crucible described in a previous study [4]. In previous experiments [4,5], it was demonstrated that when the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds were saturated with oxygen, the structure transforms from tetragonal to orthorhombic. This structural change is associated with the crystal twinning to minimize the elastic energy. Figure 1 is a photograph of the characteristic twin grid of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystal (sample K1).

For the resistivity measurements thin single crystals were selected with permeable twin boundaries. In these single crystals the area with uniform direction of twin boundaries had dimensions of  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ . This geometry enabled to cut out bridges with parallel twin boundaries with a width of 0.2 mm. The area with uniform direction of twin boundaries bridges had a contact spacing of 0.3 mm (see insets of Figure 2).

Bridges B2 and B3 were cut from the same batch of the crystal (K1 sample,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) and bridges B4 (K2 sample,  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) and B5 (K3 sample,  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) were grown from the same batch and had practically identical resistivity parameters. The experimental geometry was selected so that the transport current vector,  $\mathbf{I}$ , was either parallel,  $\mathbf{I} \parallel \text{TB}$  (B2 bridge, K1 sample,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and B4 bridge, K2 sample,  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), perpendicular,  $\mathbf{I} \perp \text{TB}$  (B3 bridge, K1 sample,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), or under an angle of  $\alpha=45^\circ$  (B5 bridge, K3 sample,  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) to

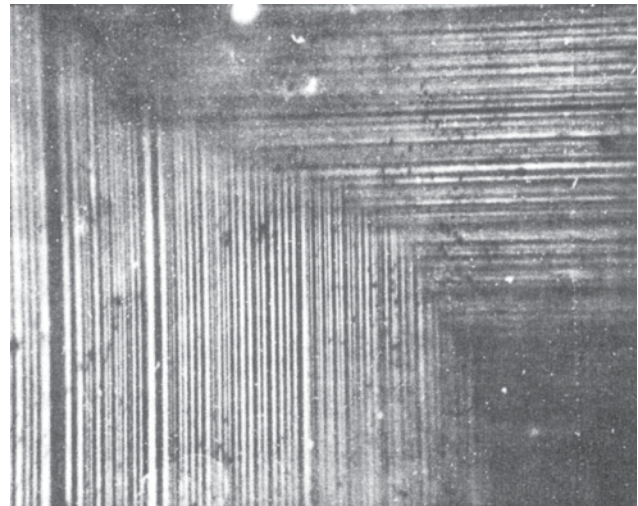


Fig. 1. Photograph (polarized light  $\times 550$ ) of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (sample K1) single crystal where its characteristic twin grid is visible.

the twin boundaries. A part of the K1 single crystal was cut to acquire a sample without twin boundaries (bridge B1), with dimensions of  $1 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$  (the  $c$  axis oriented along the smallest dimension). After the selection, the sample was untwinned in a special cellule with a temperature of 720 K and a pressure range of 30-40 GPa, according to the method described in a previous study [5]. In order to have stoichiometric oxygen concentration, the crystal was annealed in an oxygen atmosphere flow for three days. The high quality of the experimental samples and the stoichiometry in the oxygen content is proved by the narrow superconducting transition width ( $\Delta T_c < 0.5 \text{ K}$ ), the high critical temperature ( $T_c \approx 92 \text{ K}$ ) and the low electrical resistivity ( $\rho \approx 120\text{-}150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ). The derived experimental parameters are given in Table 1.

The electric contacts were formed according to the

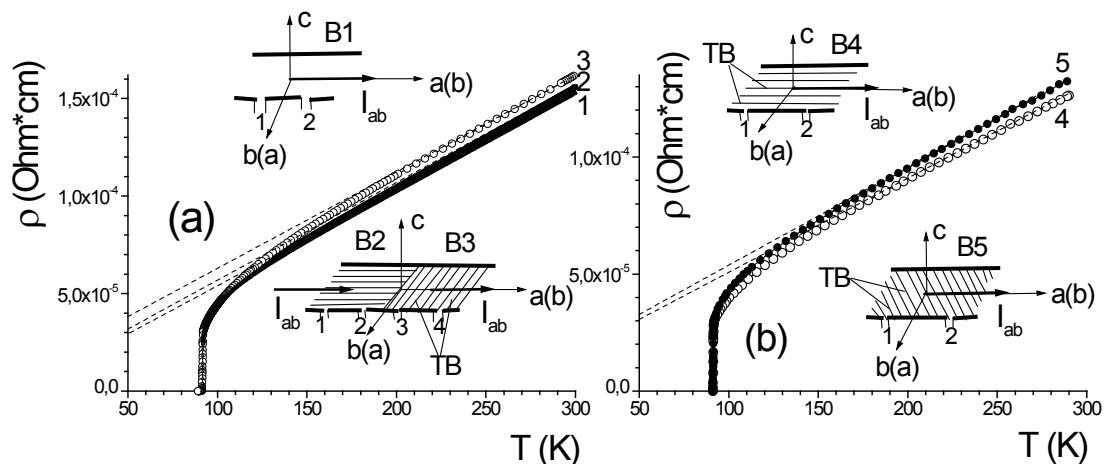


Fig. 2. Temperature dependence of the in-plane resistivity  $\rho_{ab}(T)$  for bridges (a) B1, B2, B3 and (b) B4, B5. The schematic representation of the experimental geometry is shown in the corresponding insets.

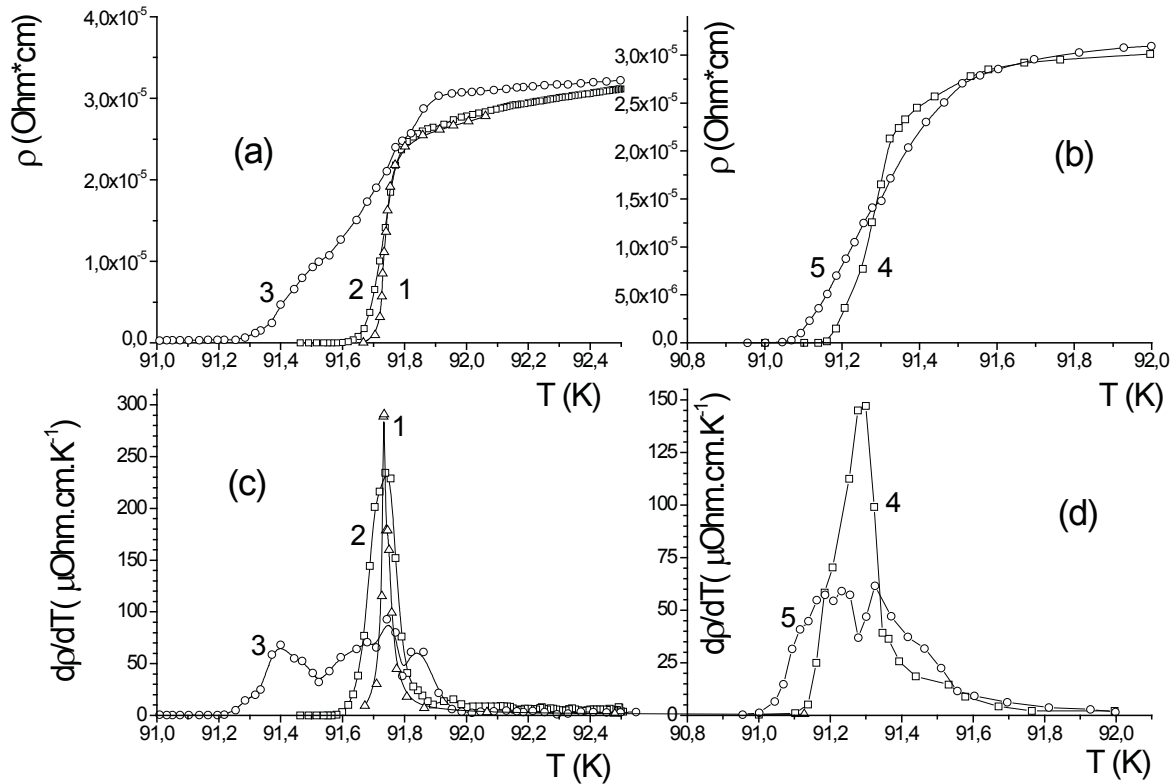


Fig. 3. Resistivity transition into the superconducting condition in (a), (b)  $\rho_{ab}-T$  coordinates and in (c), (d)  $d\rho_{ab}/dT-T$  coordinates, for bridges (a), (c) B1, B2, B3 and (b), (d) B4, B5 (curves 1 – 5, respectively).

standard four-contact scheme by applying silver paste onto the crystal surface and the connection of silver conductors (0.05 mm in diameter) followed by 3 hours annealing at 200 °C in an oxygen atmosphere. This procedure provided a contact transition resistance of less than 1  $\Omega$  and made it possible to measure the resistivity at transport currents up to 10 mA in the *ab*-plane, in the temperature drift mode, for two opposite directions of the transport current. The temperature was measured with a copper-constantan thermocouple; the voltage was measured across the sample and the reference resistor with V2-38 nano-voltmeters.

### Results and discussion

Figure 2 shows the temperature dependence of the electric resistivity in the *ab*-plane,  $\rho_{ab}(T)$ , for the five analyzed samples. Figure 3 illustrates the resistive superconducting transitions in  $\rho_{ab}-T$  [Figure 3 (a) and (b)] and in  $d\rho_{ab}/dT-T$  [Figure 3 (c) and (d)] coordinates. According to previous studies [2,3], the maximum point, corresponding to the inflection point, in the  $d\rho_{ab}(T)/dT$  dependence, is the critical temperature of the resistive superconducting transition. The narrow superconducting transition width ( $\Delta T_c < 0.5$  K) shows the high quality of the samples. It can be determined

(from Figure 3 and Table 1) that the untwined sample has the lowest superconducting transition width ( $\Delta T_c \approx 0.2$  K). The samples with  $I \parallel TB$  geometry (bridges B2 and B4) have  $\Delta T_c \approx 0.3-0.4$  K, when the twin boundaries impact to the carrier scattering processes is minimized. An additional lower peak (maximum point) in the curve, corresponding to  $I \perp TB$  [bridge B3, Figure 3(c)] and  $\alpha=45^\circ$  [bridge B5, Figure 3(d)] can be due to the effect of twin boundaries provided that the ordering parameter is somewhat suppressed [6].

It can be seen from Figure 2 that the  $\rho_{ab}(T)$  dependence has a metallic character for all the samples considered. For the  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crystals the resistivity for the untwined sample and for the sample with the  $I \parallel TB$  orientation, at room temperature, is about 5-7% lower than that for  $I \perp TB$ . For  $HoBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crystals the resistivity of the sample with the  $I \parallel TB$  orientation is lower than the  $\alpha=45^\circ$  sample. As the vector  $I$  is oriented relative to crystallographic axes in the same way for all the cases considered the greater  $\rho_{ab}$  value at  $I \perp TB$  and  $\alpha=45^\circ$  is explained by the current carrier scattering at the twin boundaries. The electron free path in the single crystals has been estimated to be 0.1  $\mu m$  [7]. The value of the electron free path is one order smaller than the twin spacing. The maximum resistance

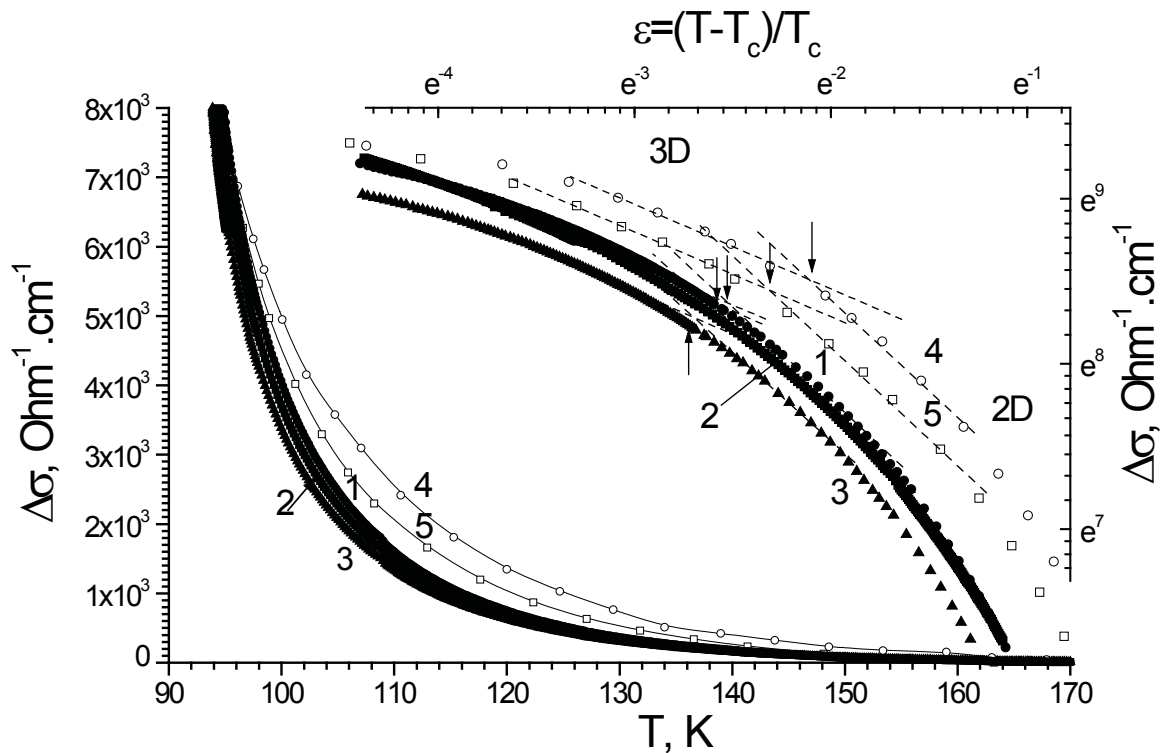


Fig. 4. The temperature dependence of the excess conductivity  $\Delta\sigma(T)$  for bridges B1-B5 (curves 1 – 5, respectively) in  $\ln\Delta\sigma - \ln\varepsilon$  coordinates, respectively. The numbering of the curves is consistent to Figures 2 and 3. Arrows indicate the 2D-3D crossover points.

increase due to scattering at the twin boundaries is 10%. The observed 5 -7% increase in  $\rho_{ab}$  is due to the efficient carrier scattering at the twin boundaries.

Above 150 K, the temperature dependence of the resistivity is approximately linear (see Figure 2). Below 150 K, the resistivity deviates from linearity and there exists an excess conductivity determined by:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 \quad (1)$$

where  $\sigma_0$  is the conductivity value determined by extrapolating the linear section of  $\sigma = (A+BT)^{-1}$  to zero temperature and  $\sigma$  is the experimental conductivity in the normal state. The electron subsystem dimensionality in layered superconductors is defined by the relationship between the coherence length along the  $c$  axis ( $\xi_c$ ) and the 2D layer thickness ( $d$ ). For the case when  $d < \xi_c$ , the interaction between the fluctuating pairs occurs within the whole superconductor volume (3D mode). On the other hand, when  $d > \xi_c$ , the interaction is possible only in superconductive layers (2D mode). Two basic theoretical models have been proposed to describe the fluctuation conductivity mode in layered superconductors [8,9]. In the Lawrence and Doniach model [9], the temperature dependence of the fluctuation conductivity is described

by:

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{16d\hbar\varepsilon} \left\{ 1 + \left[ \frac{2\xi_c(0)}{d} \right]^2 \varepsilon^{-1} \right\}^{-1/2} \quad (2)$$

where  $\varepsilon = (T-T_c)/T_c$  and  $e$  is the electron charge.

Near  $T_c$ , at  $\xi_c \gg d$  (3D mode), this equation is transformed into [7]:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (3)$$

Far from  $T_c$ , at  $\xi_c \ll d$  (2D mode), into:

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (4)$$

It is important for the analysis of the experimental data to have a precise determination of the  $T_c$ .

In Figure 4 the temperature dependence of the excess conductivity (in  $\Delta\sigma - T$  and  $\ln\Delta\sigma - \ln\varepsilon$  coordinates) is given. In this figure,  $T_c$  is defined as the critical temperature value  $T_c^{mf}$  in the approximation of mean field theory at the point:

$$\left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2} \right)_{T=T_c^{mf}} = 0 \quad (5)$$

This corresponds to the maximum in the  $d\rho_{ab}/dT$  dependence in the superconductive transition [2,3]. In Figure 4, near  $T_c$ , the  $\Delta\sigma(T)$  dependence is approximated well by equation (3) (power index -0.5), thus evidencing the 3D character of fluctuating superconductivity within this temperature range. As the temperature increases further, the slope of  $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$  relationship increases significantly. This can be considered as an indication of the fluctuation conductivity dimensionality change. Equations (3) and (4) are equal in the 2D-3D-crossover point and therefore the following relation must be satisfied:

$$\xi_c(0)\varepsilon^{-1/2} = d/2 \quad (6)$$

Having determined the  $\varepsilon_0$  value in the 2D-3D crossover point and taking  $d = 11.7 \text{ \AA}$  for  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  ( $\text{Re}=\text{Y, Ho}$ ) [10], it is possible to determine the  $\xi_c(0)$  value. These results as well as the characteristic slope values of the  $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$  function are presented in Table 1. It should be stressed that this methodology does not allow the consideration of possible errors in the resistivity measurements when determining the fluctuation values within spatially inhomogeneous systems, which are associated with the presence of small inclusions of other phases, even in high quality single crystals [6]. Consequently, when comparing with the experimental data, the  $\xi_c(0)$ ,  $d$  and  $T_c$  values in equations (2) – (4), are considered to be fitting parameters. An additional scaling multiplier, the C-factor, to assist in the calculation of the inhomogeneity of the current transport distribution in each specific sample is required [1]. Using this methodology equation (2) has the best agreement with the experimental data. The coherence length  $\xi_c(0)$  is  $2\pm 0.3 \text{ \AA}$  for the  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  compound, when the orientation is  $\text{I}\perp\text{TB}$  and  $2.2\pm 0.3 \text{ \AA}$  for the untwined sample, as well as in the case of  $\text{I}\parallel\text{TB}$  orientation. Comparing the data obtained from the experiment and the magnetic susceptibility data measured in a previous study [11], the diamagnetic contribution of the area with high  $T_c$ , is proportional to the volume of this phase. The  $\xi_c$  value obtained was  $\xi_c=2.3\pm 0.5 \text{ \AA}$ , closer to the values calculated using the second method. Nevertheless, the difference between the  $\xi_c(0)$  values calculated with both methodologies for the  $\text{I}\perp\text{TB}$ ,  $\alpha=45^\circ$  and  $\text{I}\parallel\text{TB}$  bridges and for the untwined sample

are consistent. Specifically, they are 10% to 14%, and provide evidence of the influence of twin boundaries on the formation processes of the fluctuating Cooper pairs.

### Conclusions

The resistance increase within the linear section of  $\rho(T)$  between the transport current perpendicular  $\text{I}\perp\text{TB}$ ,  $\alpha=45^\circ$ , as compared to the case of  $\text{I}\parallel\text{TB}$  and the untwined sample, is due to an efficient scattering of normal carriers at the twin boundaries. The excess conductivity functions,  $\Delta\sigma(T)$ , are described by the Lawrence-Doniach theoretical model. Twin boundaries in the crystal intensify the de-pairing processes of the fluctuating carriers and swift the 2D-3D crossover point.

1. B. Oh, K. Char, A.D. Kent, M. Naito, M.R. Beasley, T.H. Geballe, R.H. Hummond, A. Kapitulnik and J.M. Graybeal, Phys. Rev. B 37 (1988) 7861.
2. H.A. Borges and M.A. Continentino, Solid State Commun. 80 (1991) 197.
3. L. Mendonca Ferreira, P. Pureur, H.A. Borges and P. Lejay, Phys. Rev. B 69 (2004) 212505.
4. M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko and N.N. Chebotaev, Fiz. Nizk. Temp. 32 (2006) 746.
5. J. Giapintzakis, D.M. Ginzberg and P.D. Han, J. Low Temp. Phys. 77 (1989) 155.
6. L.F. Rybalchenko, I.K. Yanson, N.L. Bobrov, V.V. Fisun, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, Y.D. Tretyakov, A.R. Kaul and I.E. Graboi, Fiz. Nizk. Temp. 16 (1990) 58.
7. B.B. Moschalkov, I.G. Muttik and N.A. Samarin, Fiz. Nizk. Temp. 14 (1988) 988.
8. L.G. Aslamazov and A.I. Larkin, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 10 (1968) 1104.
9. W.E. Lawrence and S. Doniach, in Proc. 12th Int. Conf. on Low Temperature Physics, Kyoto (Japan) 1970, Ed. E. Kanda, Keigaku, Tokyo 1971, p. 361.
10. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Kafoudakis, C. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale and D. Niarchos, Physica C 254 (1995) 44.
11. M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko and V.I. Beletskii, Fiz. Nizk. Temp, 16 (1990) 574.

Table 1.

Material properties as determined at different bridges.

Bridge	$T_c$ , K	$\Delta T_c$ , K	$\rho_{ab}(300)$ , $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	$\varepsilon_0$	$\tan\alpha_{3D}$	$\tan\alpha_{2D}$	$\xi_c(0)$ , $\text{\AA}$
B1 (without TB)	91.734	0.2	153	0.070	-0.501	-1.008	1.55
B2 ( $\text{I}\parallel\text{TB}$ )	91.738	0.3	156	0.065	-0.498	-1.017	1.49
B3 ( $\text{I}\perp\text{TB}$ )	91.743	0.5	163	0.057	-0.512	-1.044	1.40
B4 ( $\text{I}\parallel\text{TB}$ )	91.301	0.4	129	0.103	-0.489	-0.998	1.88
B5 ( $\alpha=45^\circ$ )	91.325	0.5	138	0.092	-0.505	-1.015	1.77

PACS: 61.80.Jh; 61.82.Pv  
УДК 541.183.4

## Дослідження оптимальних умов створення трекових мембран з діаметром пор $\geq 50$ нм на основі ПЕТФ плівок, опромінених іонами аргону

І.В. Воробйова<sup>1</sup>, Б.В. Зайцев<sup>2</sup>, А.Ф. Кобець<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харківський національний університет ім. Каразіна,  
Україна, 61077, Харків, пл. Свободи, 4

<sup>2</sup>Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут",  
Україна, 61108, Харків, вул. Академічна, 1

Досліджені методи сенсibilізації для створення трекових мембран з нанорозмірними порами на основі ПЕТФ (поліетилентерефталат) плівок, опромінених іонами аргону. Встановлені оптимальні умови хімічної обробки плівок для створення мембран, якість яких не відрізняється від якості мембран, створених з використанням більш важких іонів.

**Ключові слова:** іони аргону, опромінення, травлення наскрізних пор, електронна мікроскопія, трекові мембрани.

The methods of sensibilization and etching the through pores of small radii in polyethyleneterephthalate films irradiated with Ar ions having the energy of 1 MeV/nucl was studied. The most effective conditions of the films processing for obtaining the track membranes with the same properties as membranes irradiated by more heavy ions were established.

**Keywords:** Ar ions, irradiation, through pore etching, electron microscope, track membranes.

Исследованы методы сенсibilізації для создания трековых мембран на основе полиетилентерефталатных пленок, облученных ионами аргона с энергией 1 МэВ/нукл. Определены оптимальные условия химической обработки пленок для получения трековых мембран, качество которых не хуже, чем у мембран, полученных после облучения более тяжелыми ионами.

**Ключевые слова:** ионы аргона, облучение, травление сквозных пор, электронная микроскопия, трековые мембраны.

### Вступ

Одержання зразків полімерних трекових мембран для виконання якісної ультратонкої фільтрації вимагає проведення теоретичних і експериментальних досліджень для виявлення оптимальних умов опромінювання та фізико-хімічної обробки полімерних плівок.

На Харківському лінійному прискорювачі важких іонів ЛУМЗІ удосконалені усі системи іонного опромінюючого комплексу, що дає можливість підвищення інтенсивності і стабільності прискореного пучка іонів аргону на виході передобдиркової секції. Мінімізовані втрати пучка прискорених іонів в іонопроводі на шляху його транспортування до мішені і забезпечений рівномірний розподіл треків по поверхні, що опромінюється. Використання іонів аргону значно здешевлює вартість трекових мембран у порівнянні з використанням більш важких іонів [1, 2]. Тому розробка повного циклу (опромінення, сенсibilізація, травлення) створення мембран з

нанорозмірними порами з використанням іонів аргону має велике практичне значення.

З використанням прискорених іонів аргону пори з діаметрами  $\geq 50$  нм можна отримати лише за рахунок неординарних методів сенсibilізації, які потрібно здійснити перед травленням, щоб збільшити швидкість травлення вздовж треку. В цій статті виконані більш детальні, ніж у попередніх працях [3-7], дослідження методів сенсibilізації з метою встановлення найбільш простих та ефективних умов обробки полімерної плівки для отримання якісних трекових мембран з використанням іонів аргону.

### Матеріал і методи досліджень

Опромінювання поліетилентерефталатної (ПЕТФ) плівки товщиною 6 мкм виконувалося прискореними іонами аргону з енергією 1 MeV/нуклон. Прискорені в передобдирковій секції лінійного прискорювача ЛУМЗІ тризарядні іони аргону обдирали до дванадцятикратного стану на вуглецевій фользі,



відхиляли магнітом, розсіювали квадрупольними лінзами і рівномірно опромінювали полімерну плівку в пристрої іонного опромінювання. Доза опромінювання відповідала щільності треків  $5 \cdot 10^6 - 10^7$  треків/см<sup>2</sup>.

Для підвищення швидкості травлення треків використовуються різні методи сенсibilізації, що передують хімічному травленню. Найчастіше використовують два методи сенсibilізації: перший – традиційний, заснований на опроміненні ультрафіолетом (УФ) [8-10], другий – полягає в обробці опромінених плівок різними розчинниками [11, 12]. Дія опромінення УФ на кінетику розтравлювання пор у ПЭТФ плівці, опроміненої іонами Ag, у залежності від температури та концентрації травника досліджена у [3-7]. Встановлено, що для досягнення максимальної швидкості травлення час опромінення УФ з максимум випромінювання в інтервалі довжин хвиль 320 – 360 нм, повинен бути не менше 4 годин. Такий спосіб сенсibilізації дав можливість отримати пори, мінімальний діаметр яких дорівнює  $(70 \pm 10)$  нм. У якості розчинника досліджена дія диметилформаміду (ДФМ), який дає можливість збільшити швидкість травлення треків іонів Хе у більше ніж 30 разів [11, 12]. Ми використали новий метод, який полягає в спільній дії опромінення УФ і обробки розчинником. Ідея такого сполучення полягає у такому. Під дією УФ уламки полімерних ланцюгів, що утворилися при прольоті прискореного важкого іона, нейтралізуються і не мають можливості з'єднатися, тобто зберігається стійка дефектність у зоні треку. Під дією розчинника збільшується вільний обсяг у зоні треку внаслідок кристалізації. При спільній дії УФ і розчинника травник швидше проникає в ядро треку за рахунок збільшення вільного обсягу, а уламки полімерних ланцюгів, зафіксовані УФ опроміненням, легше виводяться з зони треку.

У статті досліджена температурна та часова залежність швидкості травлення пор у зразках, оброблених диметилформамідом за різні проміжки часу при різних температурах. Усі зразки були

опромінені УФ протягом 4 годин. Встановлена також залежність якості мембран від способів промивання зразків після обробки ДФМ. Після сенсibilізації зразки протравлювалися у 2N розчині NaOH при  $(55 \pm 1)^\circ\text{C}$  різні проміжки часу. Пористу структуру на верхній і нижній поверхнях плівки досліджували за електронномікроскопічним методом реплік в трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ-125). Пори на торцевих відколах досліджували у растровому електронному мікроскопі JSM-840.

### Результати та обговорення

Досліджено залежність швидкості травлення пор від часу обробки зразків у ДФМ при фіксованій температурі. Зразки занурювали в ДФМ при температурі  $55^\circ\text{C}$  і витримували у ньому різні проміжки часу, які становили: 5, 10, 15 і 30 хвилин. Після витримки в ДФМ зразки промивали у воді з подальшим травленням. Травлення проводили в 2N розчині NaOH при  $55^\circ\text{C}$  протягом 30 хвилин. При такому часі травлення в контрольних зразках, опромінених тільки УФ, ми взагалі не виявляли пор, що протравилися. Експерименти показали, що витримка в ДФМ приводить до істотного збільшення швидкості травлення пор, так як в зразках, оброблених ДФМ, пори добре видно при тому ж збільшенні. Встановлено, що діаметр пор досягає максимального значення після витримки у ДФМ протягом 10 хвилин і не збільшується при більш тривалому часі витримки. Тому обробка ДФМ може не перевищувати 10 хвилин.

Однак, ці експерименти показали, що обробка ДФМ із наступним промиванням у воді має і побічні негативні дії. У результаті витримки в ДФМ зразки псуються: на їхній поверхні утворюються непрозорі плями, псується рельєф поверхні, зразки стають мутними. Проведено серію експериментів з метою встановлення таких умов промивання зразків, які б не ушкоджували поверхню. У цих експериментах після витримки протягом визначеного часу в ДФМ зразки або висушували, або промивали у воді або у спирті.

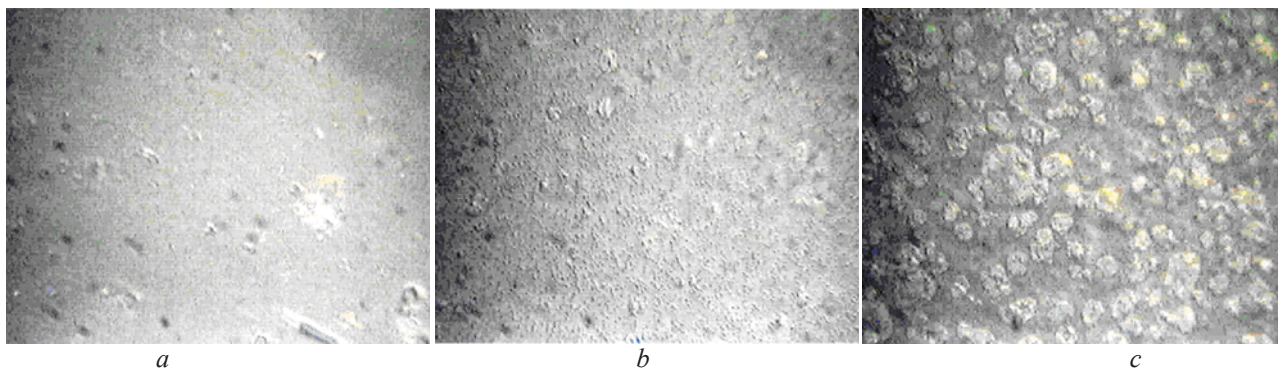


Рис. 1. а) Зразок протравлений без обробки ДФМ. б) Зразок перед травленням витриманий у ДФМ і промитий у спирті. с) Зразок перед травленням витриманий у ДФМ і промитий у воді.

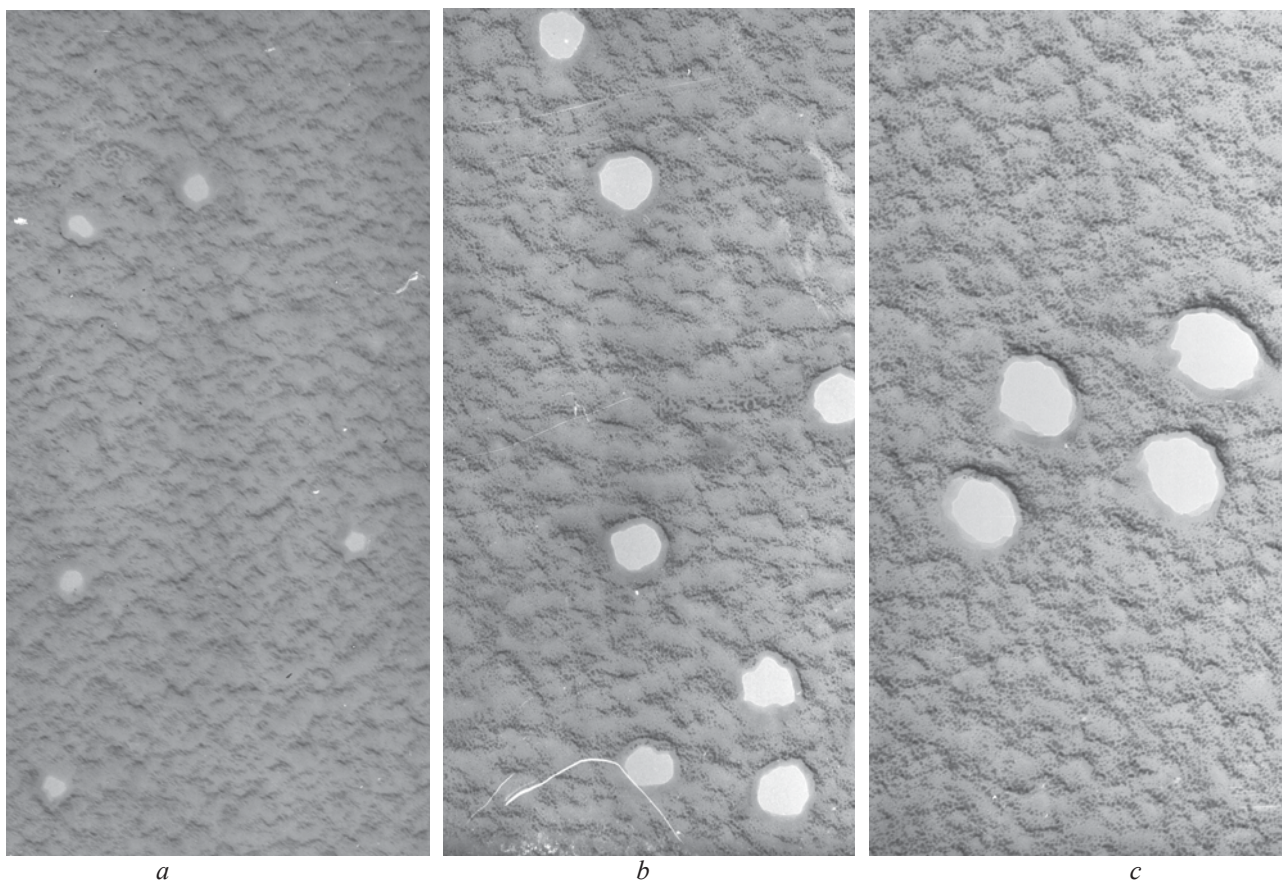


Рис. 2. Пори в ПЕТФ плівці, обробленій ДФМ і протравленій в 2N розчині NaOH при  $T=55^{\circ}\text{C}$ . Час травлення: а.  $t = 0.5$  години. б.  $t = 1$  година. с.  $t = 1.5$  години. Опромінення УФ протягом 5 годин. Збільшення 32000.

Потім зразки протравлювали і проглядали в оптичному мікроскопі при збільшенні в 1000 разів. Встановлено, що найменше зразки псуються, якщо після витримки в ДФМ їх просто висушувати. Після промивання в спирті і більше всього після промивання у воді зразки значно псуються. На рис. 1 показані характерні види поверхні зразків: а) без обробки ДФМ, б) обробленого ДФМ і промитого в спирті, с) обробленого в ДФМ і промитого у воді. Усі зразки одночасно протравлювали в 2N розчині NaOH при  $55^{\circ}\text{C}$ .

Видно, що в зразку, неопрацьованому ДФМ, пори практично не протравилися. У зразку, обробленому ДФМ і промитому в спирті, пори протравилися, а структура поверхні мало змінилася в порівнянні з неопрацьованим ДФМ зразком. У зразку, промитому після ДФМ у воді, на поверхні, крім пор, з'явилась велика кількість макроскопічних плям. У таблиці 1 наведено дані про середнє число плям на однаковій площі, рівній  $1.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2$ , у зразках, оброблених різними способами.

Ці експерименти показали, що при усіх видах промивання при витримці в ДФМ при  $55^{\circ}\text{C}$  поверхня зразків гірша, ніж поверхня неопрацьованих у ДФМ зразків. Псування зразків може бути пов'язане з тим, що при  $55^{\circ}\text{C}$  під дією ДМФ не тільки збільшується вільний обсяг у зоні треку, а й виникають хімічні

реакції на поверхні плівки [11]. Тому було досліджено залежність швидкості травлення пор від температури ДФМ. Зразки витримували у ДФМ протягом 10 хвилин при різних температурах:  $55^{\circ}\text{C}$ ,  $41^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ . Щораз, одночасно зі зразками, які опромінювали УФ і витримували у ДФМ, протравлювався зразок, оброблений тільки УФ. Після витримки в ДФМ зразки висушували. Травлення всіх зразків проводилося в 2N розчині NaOH при  $55^{\circ}\text{C}$ .

Експерименти показали, що після обробки в ДФМ при всіх температурах пори протравлювалися набагато швидше, ніж у зразку без обробки в ДФМ. Чим вищою була температура ДФМ, тим більша кількість нових плям з'являється на поверхні. Встановлено, що поверхня плівки практично не змінюється після обробки в ДФМ при температурі  $30^{\circ}\text{C}$  (додаткові плями не з'являються). Що особливо важливо – швидкість травлення пор у зразках, оброблених у ДФМ при  $30^{\circ}\text{C}$ , практично така ж, як і при обробці ДФМ при більш високих температурах.

З проведених експериментів можна зробити висновки, що витримка в ДФМ істотно збільшує швидкість травлення пор. Витримка у ДМФ може не перевищувати 10 хвилин. Поверхня зразків найменше псується, якщо їх тільки висушувати або промивати в спирті. Тому при виготовленні мембран найбільш

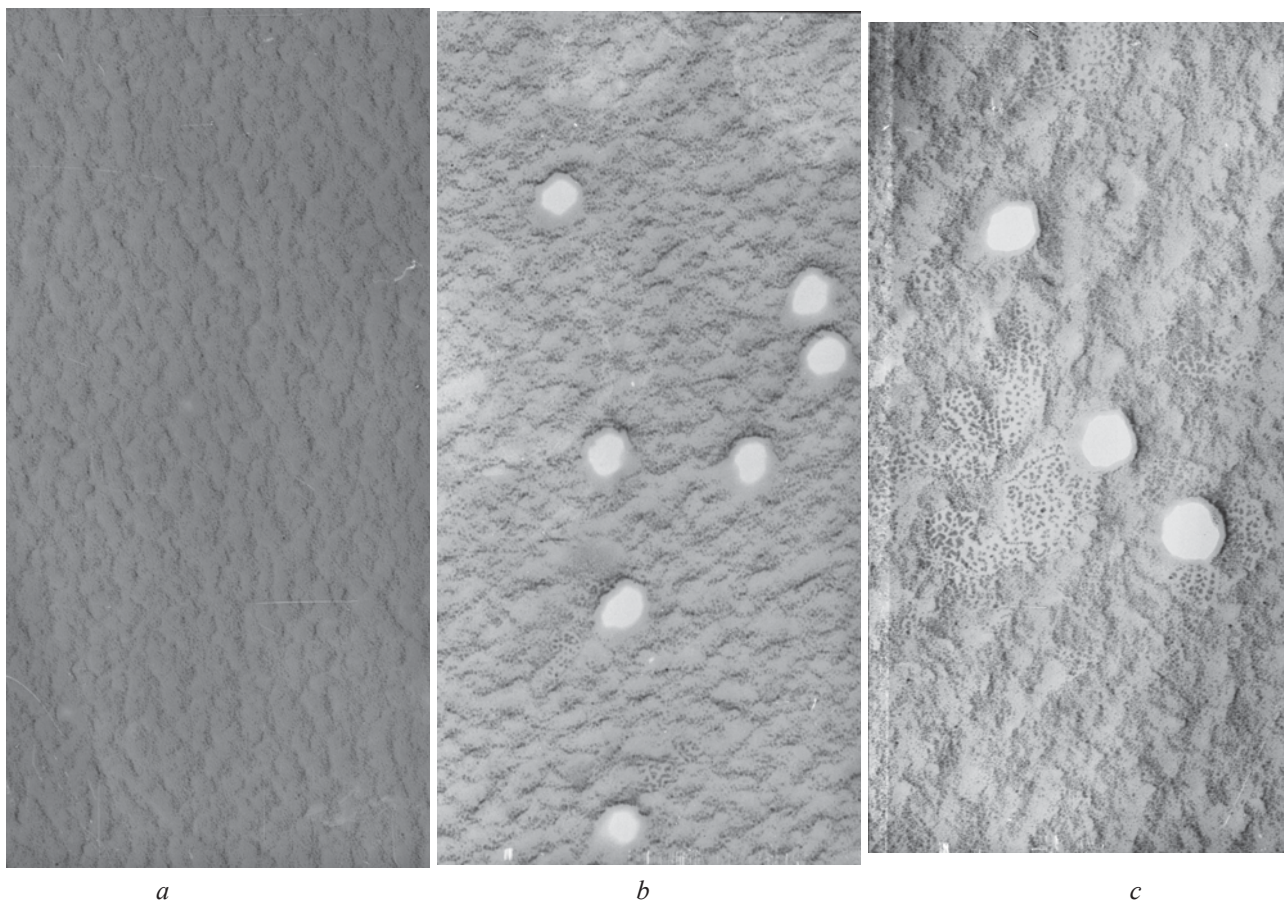


Рис. 3. Пори в ПЕТФ плівці, протравленої в 2N розчині NaOH при  $T = 55^{\circ}\text{C}$ . Час травлення: а.  $t = 0.5$  години, б.  $t = 1$  година, с.  $t = 1.5$  години. Опромінення УФ протягом 4 годин. Збільшення 32000.

ефективним є такий режим фізико-хімічної обробки опромінених іонами аргону зразків:

1. Опромінення УФ протягом проміжку часу  $\geq 4$  годин.
2. Витримка у ДФМ при  $30^{\circ}\text{C}$  протягом 10 хвилин.
3. Висушування або промивання в спирті.
4. Травлення зразків у розчинах NaOH різної концентрації.

Встановлені умови сенсibiliзації ми використали для дослідження залежності середнього діаметра пор від часу травлення у 2N розчині NaOH. Як показали наші попередні дослідження, травник такої концентрації дозволяє отримувати мембрани з порами, які мають найменший діаметр. Проведені електронномікроскопічні дослідження, що дають можливість побачити канали на початкових стадіях травлення. У цих дослідженнях з поверхні зразків, як оброблених так і необроблених у ДФМ і одночасно протравлених у 2N розчині NaOH при  $55^{\circ}\text{C}$  різні проміжки часу, знімали відтінені золотом вуглецеві репліки. Репліки вивчали з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ-125). Встановлено, що на всіх етапах травлення діаметри пор значно більші в зразках, оброблених ДФМ (рис. 2 і 3). Після травлення протягом 30 хвилин діаметри пор

у плівці, обробленої ДФМ, досягають  $(50 \pm 10)$  нм. У плівці без обробки у ДФМ при такому ж часі травлення пори взагалі не виявлені (рис. 3а).

За електронномікроскопічними мікрофотографіями визначені середні значення діаметрів пор у залежності від часу травлення. Дані про значення середніх діаметрів пор занесені в таблицю 2.

На рис. 4, відповідно до даних таблиці 2, представлені графіки залежності діаметра пор від

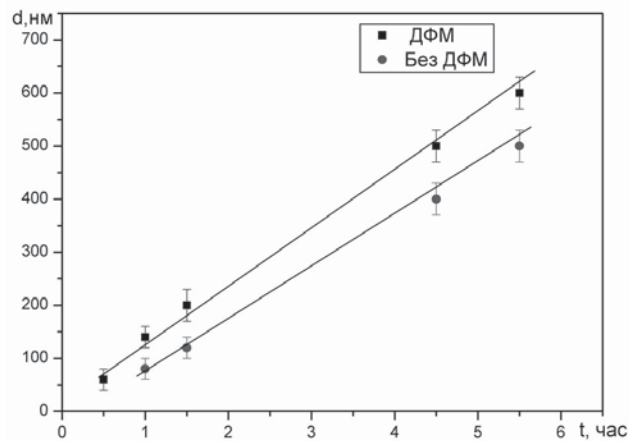


Рис. 4. Залежності діаметра пор від часу травлення. Верхня пряма – зразок витримано у ДФМ. Нижня – без витримки в ДФМ.

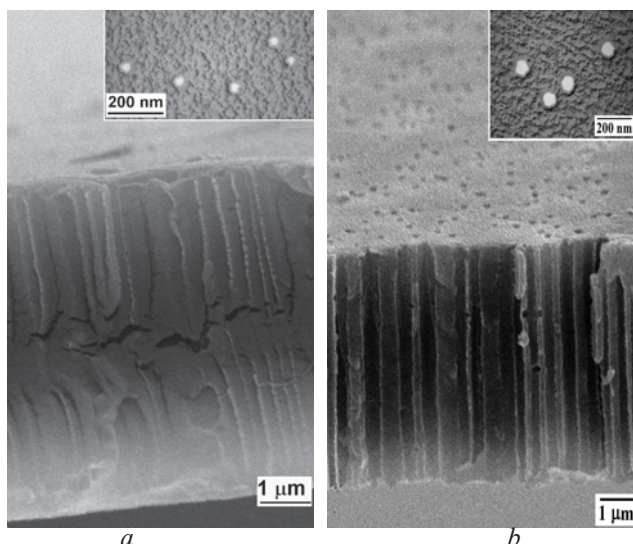


Рис.5. Пори на торцевих відколах. а – зразок необроблений ДФМ, б- зразок оброблений ДФМ.

часу травлення для зразків як оброблених так і необроблених ДФМ. Видно, що для діаметрів пор  $>100$  нм нахил прямих практично однаковий для обох зразків. Це свідчить про те, що швидкості збільшення діаметрів пор мало відрізняються. Цей результат не є несподіваним, тому що при таких діаметрах пор протравлюється вже об'єм плівки, а не лише дефектна область треків. Основна різниця у швидкості травлення спостерігається на початковій стадії, коли ще

виявляються розходження дефектності в ядрі треків в оброблених і необроблених ДФМ зразках. Радіус 25 нм (найменший, який ми отримали) також більше радіуса ядра треку, який для іонів Хе  $\approx 15$  нм [13] і має бути менше для іонів Аг такої ж енергії. По тому, що в зразках, неопрацьованих ДФМ, при травленні протягом 30 хв пори взагалі не протравилися, можна зробити висновок, що дефектність у ядрі треку у цьому випадку мала для того, щоб швидкість травлення уздовж треків була набагато більше швидкості травлення неушкодженої плівки. У зразку, обробленому ДФМ, при цьому ж часі травлення пори протравилися, що свідчить про те, що ядро треку після обробки ДФМ протравлюється зі значно більшою швидкістю. В плівках, оброблених ДФМ, підвищена швидкість травлення зберігається до досягнення радіуса  $\approx 25$  нм. При більшій тривалості травлення пори протравлюються в обох зразках, їх радіус перевищує радіус ядра треку і травлення в них відбувається з однаковою швидкістю.

Для переконання в тому, що отримані канали є наскрізними, а пори мають правильну циліндричну форму, було досліджено торець протравлених плівок. Для таких досліджень плівки після травлення розколювали у рідкому азоті і на поверхню розколу напильовали шар вуглецю. Торцеві відколи досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа. Характерний вигляд пор в об'ємі плівці після травлення протягом 0.5 години у 2N розчині NaOH показаний на рис.5.

Добре видно, що в зразку обробленому ДФМ протравилися наскрізні пори, а в зразках необроблених ДФМ пори протравилися на третину товщини плівки. Діаметр отриманих наскрізних пор не перевищує 50 нм.

### Висновки

Виконані дослідження показують, що ПЕТФ плівки, опромінені іонами аргону, можна ефективно використовувати для створення мембран з наскрізними порами, діаметр яких можна змінювати від 50 нм до декількох мікрон часом травлення. Метод сенсibiliзації, який складається з опромінювання плівок ультрафіолетовим випромінюванням та подальшим витриманням у ДФМ, значно збільшує швидкість травлення вздовж треку. Це дозволяє створювати мембрани з нанорозмірними порами, діаметр яких не змінюється вздовж усієї товщини плівки.

1. P. Apel, A. Schulz, R. Shpor. C.Trautman, V. Vutsadakis, Nucl. Instr. and Meth. B 146, 468 (1998).
2. B. Sartowska, M. Buczkowski, W. Starosta, Materials Chemistry and Physics, v. 81, 352 (2003).
3. M.T. Bryk, A.F. Kobets, A. Kryshal, I.V. Vorobyova, B.V.

Таблиця 1

Зразок, не оброблений ДФМ,	Зразок, оброблений ДФМ і промитий у воді	Зразок, оброблений ДФМ і промитий у спирті	Зразок, оброблений ДФМ і висушений
30	60	40	35

Таблиця 2

t, година	0,5	1	1,5	4,5	5,5
d, нм, ДФМ	50 $\pm$ 10	140 $\pm$ 20	180 $\pm$ 30	520 $\pm$ 30	600 $\pm$ 30
d, нм, без ДФМ	–	80 $\pm$ 20	120 $\pm$ 20	400 $\pm$ 30	520 $\pm$ 30

- Zajtsev, Nucl. Instr. and Meth. B 251, 419 (2006).
4. V.A. Bomko, A.F. Burban, A.F. Kobets, I.V. Vorobyova, B.V. Zajtsev, Nucl. Instr. and Meth. B 266 256 (2008).
  5. И.В. Воробъёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 865, в.12, 35 (2009).
  6. И.В. Воробъёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 1075, в.18, 24 (2013).
  7. И.В. Воробъёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 962, в.15, 49 (2011).
  8. И.В. Воробъёва, Б.В. Зайцев, А.Ф. Кобец, Вісник ХНУ імені І.Н. Каразіна, с. Фізика, 651, в. 8, 59 (2005).
  9. Л.И. Самойлов, П.Ю. Апель, Коллоидный журнал, т.58, в.1, 140 (1996).
  10. Z. Zhu, Y. Maekawa, H.Koshikawa at all, Nucl. Instr. and Meth., B 217, 449 (2004).
  11. H.V. Luck, H.Matthes, V. Gemende at all, Nucl. Instr. and Meth., B 50, p. 395, 1990.
  12. Y.D. Luck, Nucl. Instr. and Meth., v. 213, p. 507, 1983.
  13. P. Apel, A. Schulz, R. Spohr at all, Nucl. Instr. and Meth., B 146, p. 468, 1998.

PACS: 74. 72.-h

## Влияние всестороннего сжатия на проводимость монокристаллов $Y_{0.95}Pr_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ с системой однонаправленных двойниковых границ

Г.Я. Хаджай<sup>1</sup>, А.Н. Соколов<sup>1</sup>, С.В. Савич<sup>1</sup>, В.В. Скляр<sup>1</sup>,  
Р.В. Вовк<sup>1</sup>, К.А. Котвицкая<sup>2</sup>, В.С. Морозов<sup>2</sup>, Я.Г. Ленив<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 61022, пл. Свободы 4, Харьков, Украина

<sup>2</sup>Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, пл. Феербаха 7, Харьков, Украина

В работе исследовано влияние высокого гидростатического давления до 17 кбар на проводимость в базисной ab-плоскости слабо допированных празеодимом ( $x \approx 0.05$ ) монокристаллических образцов  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с системой однонаправленных двойниковых границ. Обнаружено, что, в отличие от беспримесных образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с оптимальным содержанием кислорода, приложение высокого давления приводит к двойному возрастанию величины барической производной  $dT_c/dP$ . Обсуждаются возможные механизмы влияния высокого давления на критическую температуру и фазовое расслоение в объеме экспериментального образца.

**Ключевые слова:** монокристаллы YBaCuO, допирование, гидростатическое давление, фазовое расслоение, восходящая диффузия.

В роботі досліджено вплив високого гідростатичного тиску до 17 кбар на провідність в базисній ab-площині слабо допованих празеодимом ( $x \approx 0.05$ ) монокристалічних зразків  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з системою односпрямованих двійникових меж. Встановлено, що, на відміну від бездомішкових зразків  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з оптимальним вмістом кисню, прикладання високого тиску призводить до збільшення вдвічі величини баричної похідної  $dT_c/dP$ . Обговорюються можливі механізми впливу високого тиску на  $T_c$  і фазу розшарування в об'ємі експериментального зразка.

**Ключові слова:** монокристали YBaCuO, допування, гідростатичний тиск, фазове розшарування, висхідна дифузія

In the present work we investigate the influence of high hydrostatic pressure up to 17 kbar on the conductivity in the basal ab-plane of lightly doped praseodymium ( $x \approx 0.05$ )  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single-crystals with unidirectional twin boundaries. It is determined that, in contrast to the undoped  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  samples with optimal oxygen content, the application of high pressure leads to a doubling of the pressure derivative value  $dT_c/dP$ . The possible mechanisms explaining the high pressure influence on critical temperature ( $T_c$ ) and the phase segregation in the sample volume are discussed.

**Keywords:** YBaCuO single crystals, doping, hydrostatic pressure, phase segregation, ascending diffusion.

В условиях отсутствия полноценной микроскопической теории высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] применение высоких давлений продолжает оставаться одним из важнейших инструментов не только определения адекватности многочисленных теоретических моделей, но и поиска эмпирических путей улучшения критических параметров ВТСП-материалов [2,3]. Одними из наиболее перспективных для исследований, в этом аспекте, являются соединения так называемой системы 1-2-3 ( $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), с частичной заменой иттрия на празеодим [4]. Как известно, замена в этом соединении иттрия на другие редкоземельные элементы не приводит к существенному изменению его резистивных характеристик [5]. Исключение представляет только случай замены иттрия на празеодим (так называемая аномалия празеодима), способствующий подавлению

резистивных параметров [3-6]. Это, в свою очередь, дает возможность относительно просто варьировать сверхпроводящие характеристики соединения путем изменения концентрации празеодима в конкретном экспериментальном образце. При этом практически не изменяется структура кристаллической решетки и кислородный индекс соединения [4,5]. Последнее является особенно важным, поскольку позволяет исключить возможность возникновения неравновесного состояния, которое может быть индуцировано, в беспримесных, нестехиометрических по кислороду образцах, посредством приложения давления [2,3] или скачкообразного изменения температуры [7]. Несмотря на то, что в литературе имеется несколько сообщений, посвященных исследованию влияния давления на критическую температуру ( $T_c$ ) соединений  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (см., например, обзор [4]), данные,

приводимые в этих работах, зачастую являются достаточно противоречивыми. При этом сообщается о регистрации как положительной, так и отрицательной барической производной  $dT_c/dP$ , а в отдельных случаях и об изменении знака  $dT_c/dP$  [4], о чем более подробно будет сказано ниже. Важное значение здесь имеет тот факт, что значительная часть экспериментальных данных была получена на керамических, пленочных и текстурированных образцах весьма различной технологической предистории [4,5]. В случае же монокристаллических образцов определенные сложности может создавать присутствие в системе достаточно разупорядоченной структуры двойниковых границ (ДГ) [8,9]. Последние, являясь протяженными двумерными дефектами, а также местом стока дефектов более низкой размерности, в свою очередь, сами представляют собой мощные центры рассеяния нормальных и флуктуационных носителей [10], тем самым оказывая заметное влияние на процессы переноса заряда в конкретном экспериментальном образце. Следует так же отметить, что в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные, полученные при исследовании влияния давления в соединениях с концентрацией празеодима  $x < 0.1$ . При этом именно в образцах слабо допированных празеодимом зачастую

наблюдаются интересные явления подавления псевдощелевого состояния и аномального расширения температурного участка линейной зависимости [11,12]. Учитывая вышесказанное, в настоящей работе были проведены исследования влияния давления на резистивные характеристики слабо допированных празеодимом ( $x \approx 0.05$ ) монокристаллических образцов  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с геометрией протекания транспортного тока ШДГ, позволяющей минимизировать эффекты рассеяния на двойниковых границах [13,14].

ВТСП-монокристаллы соединений  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле, согласно методике [6,10,12]. Для проведения резистивных исследований отбирали кристаллы прямоугольной формы размером  $3 \times 0.5 \times 0.03 \text{ мм}^3$ . Наименьший размер кристалла соответствовал направлению  $c$ -оси. Электрические контакты создавали по стандартной 4-х контактной схеме путем нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла с последующим подсоединением серебряных проводников диаметром 0.05 мм и трехчасовым отжигом при температуре  $200^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получить переходное сопротивление контактов менее одного Ома и проводить резистивные измерения при

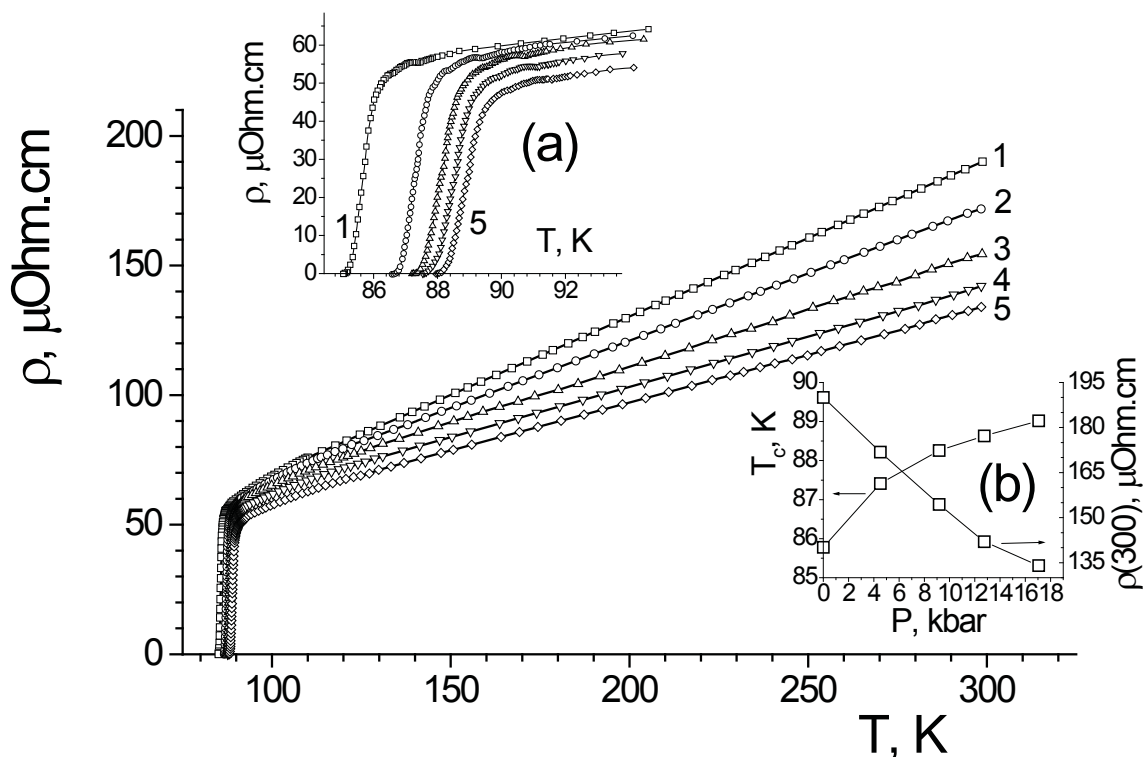


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления в базисной плоскости  $\rho_{ab}(T)$  монокристалла  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , измеренные при давлениях 0;4,52;9,17;12,74;17,05 – кривые 1-5, соответственно. Вставка (а): резистивные переходы в сверхпроводящее состояние. Вставка (а): барические зависимости  $T_c$  и  $\rho_{ab}(300)$ .

транспортных токах до 10 мА в ab-плоскости. Как известно, при насыщении кислородом в соединениях YBaCuO происходит тетра-орто структурный переход, который, в свою очередь, приводит к двойникованию кристалла, минимизирующего его упругую энергию. Для получения образцов с однонаправленными границами двойников из кристалла вырезался мостик шириной 0.2 мм и расстоянием между парами контактов 0.3 мм. При этом геометрия эксперимента выбиралась таким образом, чтобы вектор транспортного тока  $I$  был параллелен плоскостям двойникования [14]. Гидростатическое давление создавали в мультипликаторе типа поршень-цилиндр [3]. Величину давления определяли с помощью манганинового манометра, температуру - медь-константановой термопарой, вмонтированной в наружную поверхность камеры на уровне положения образца.

На рисунке 1 показаны температурные зависимости электросопротивления в базисной плоскости  $\rho_{ab}(T)$  монокристалла  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , измеренные при различных давлениях. На вставке (а) показаны резистивные переходы в сверхпроводящее состояние. Как следует из рисунка 1 значения  $T_c$  и  $\rho_{ab}(300)$  при атмосферном давлении составили 86 К и 195 мкОм·см, соответственно. Таким образом, по сравнению с беспримесными монокристаллическими образцами  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  критическая температура уменьшилась на  $5 \div 7$  К при одновременном увеличении  $\rho_{ab}(300)$  на  $30 \div 40$  мкОм·см, что в целом согласуется с литературными данными [4,5]. При этом на резистивных переходах в сверхпроводящее состояние наблюдается ступенчатая форма, что может свидетельствовать о проявлении признаков фазового расслоения [7] в объеме экспериментального образца.

В настоящее время существует целый ряд теоретических моделей, посвященных исследованию причин деградации сверхпроводящих и нормальных характеристик соединений  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  под влиянием примеси празеодима. Наиболее известными среди них являются, так называемые, “hole filling model”, “pair breaking phenomena”, а также модели, предполагающие локализацию дырочных носителей и, обусловленные взаимодействием с ионами празеодима, различные механизмы перестройки зонных состояний (обзор [4]). Учитывая ограниченный объем нашего сообщения, мы не проводим здесь подробный анализ этих явлений, оставляя его для отдельной работы.

Как следует из вставки (б), для нашего образца  $dT_c/dP \approx 0.18$  К/кбар, что несколько меньше чем у соединений с  $x \geq 0.1$  [4], но больше чем у беспримесных монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [13]. Вообще говоря, такое значение барической производной  $dT_c/dP$  можно объяснить посредством традиционного использования для качественного анализа зависимостей  $T_c(P)$

известной формулы Макмиллана [15,16]:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[ - \frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right], \quad (1)$$

где  $\theta_D$  – температура Дебая,  $\mu^*$  – экранированный кулоновский псевдопотенциал, характеризующий отталкивание электронов,  $\lambda$  – константа электрон-фононного взаимодействия, которая, в свою очередь, зависит от параметров электронного и фононного спектра сверхпроводника:

$$\lambda = \frac{N(\varepsilon_F) \langle I^2 (\vec{k} - \vec{k}') \rangle}{M \theta_D^2}, \quad (2)$$

где  $N(\varepsilon_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми,  $I$  – усредненный по поверхности Ферми матричный элемент электрон-фононного взаимодействия,  $M$  – масса иона.

В предположении, что при сжатии образца, наряду с ростом температуры Дебая увеличивается и матричный элемент электрон-фононного взаимодействия [17], значения  $dT_c/dP < 0.2$  К/кбар представляются вполне разумными. При этом, однако, следует отметить, что у образцов с концентрацией примеси празеодима  $x > 0.3$  величина абсолютного значения барической производной  $dT_c/dP$  может достигать значений больше 0.6 К/кбар [4]. Кроме того, как отмечалось выше, в некоторых работах наблюдалось изменение знака  $dT_c/dP$ . Все вышесказанное не позволяет однозначно интерпретировать полученные данные в рамках теории БКШ.

Относительно слабое влияние давления на величину  $T_c$  слабо допированных празеодимом образцов может быть объяснено в рамках модели, предполагающей наличие сингулярности Ван Хофа в спектре носителей заряда [18,19], которая характерна для решеток с сильной связью. Как известно, для кристаллов с высокой  $T_c \approx 90$  К уровень Ферми лежит в долине между двумя пиками плотности состояний, при этом плотность состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$  существенно зависит от величины, так называемой, орторомбической дисторсии  $(a-b)/a$  [18]. Увеличение отношения  $(a-b)/a$  приводит к увеличению расстояния между пиками плотности состояний и, соответственно, к уменьшению  $N(E_F)$  и  $T_c$ . Уменьшение же отношения  $(a-b)/a$  приводит к сближению пиков плотности состояний, что приводит к росту  $N(E_F)$  и  $T_c$ . Такая закономерность изменения  $T_c$  наблюдалась при исследовании влияния одноосного сжатия вдоль осей **a** и **b** на критическую температуру монокристаллов с  $T_c \approx 90$  К [20]: при приложении нагрузки вдоль оси **a** критическая температура повышалась, а при приложении нагрузки вдоль оси **b** она уменьшалась.



При воздействии гидростатического давления величина отношения  $(a-b)/a$  изменяется слабо, поскольку она определяется только различием модулей сжатия вдоль осей **a** и **b**. Поэтому изменение критической температуры у образцов с высокой  $T_c$  при воздействии гидростатического давления относительно мало.

Для кристаллов с пониженной  $T_c \approx 60$  К уровень Ферми может быть сдвинут с середины зоны (в том числе, вследствие допирования замещающими элементами [21]) и расположен в стороне от пика плотности состояний. Поэтому, если величина критической температуры, в первую очередь, определяется плотностью электронных состояний, то смещение уровня Ферми в сторону пика плотности состояний при воздействии гидростатического давления может, тем самым, приводить к значительному возрастанию абсолютного значения  $dT_c/dP$ .

На рисунке 2 показаны резистивные переходы в сверхпроводящее состояние в координатах  $dp/dT - T$ , измеренные при разных давлениях. Видно, что на этих кривых наблюдается несколько отчетливо выраженных пиков, отвечающих ступенькам на соответствующих зависимостях, показанных на вставке (а) к рисунку 1. Как было установлено в работах [3], подобная форма сверхпроводящих переходов свидетельствует о присутствии в объеме экспериментального образца нескольких фаз с различными критическими температурами ( $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ ), которые, в свою очередь, соответствуют точке максимума на каждом из пиков. При этом, согласно известной параболической зависимости [1], каждая из таких фаз характеризуется соответствующей концентрацией носителей тока.

Как следует из рисунка 2 и вставки (а), увеличение величины приложенного давления приводит к некоторому уширению сверхпроводящих переходов и изменению высоты и формы ступенек, а также смещению

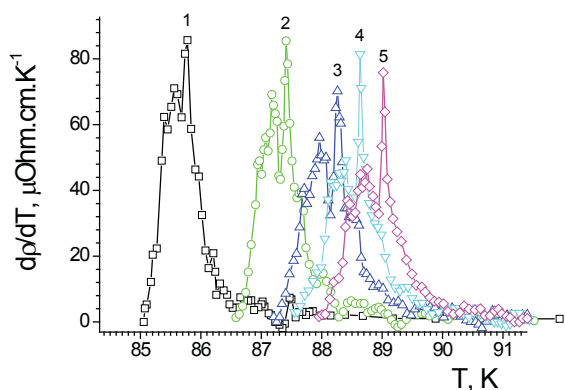


Рис. 2. Резистивные переходы в сверхпроводящее состояние в координатах  $dp/dT - T$ , измеренные при разных давлениях. Нумерация кривых соответствует рис. 1.

по температуре точек максимума. Это, в свою очередь, может свидетельствовать о существенном изменении путей протекания транспортного тока, обусловленного изменением размеров и состава кластеров с различной  $T_c$ . В случае беспримесных образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , нестехиометрического по кислороду состава, такого рода явления могут наблюдаться вследствие реализации в системе процесса восходящей диффузии [3].

Как видно из рисунка 2, возрастание величины приложенного давления приводит к увеличению разности  $(T_{c1} - T_{c2})$ , что может свидетельствовать о наличии фазового расслоения в нашем образце. В тоже время следует отметить, что, как отмечалось выше, содержание кислорода в нашем случае было близко к стехиометрическому, что должно минимизировать влияние перераспределения лабильного кислорода на вышеописанные процессы. Действительно, как было показано в работах [2,13], приложение высокого давления в случае образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  стехиометрического состава, как правило, не приводит к возникновению процессов структурной релаксации, которые обычно происходят вследствие диффузии лабильного кислорода в объеме образца.

По-видимому, фазовое расслоение под давлением, наблюдаемое в нашем случае может быть обусловлено изменением размера и состава кластеров, характеризующихся различным содержанием празеодима [12]. В тоже время, следует отметить, что увеличение содержания празеодима в локальном элементе объема экспериментального образца, как правило, приводит к эффекту диаметрально противоположному эффекту увеличения содержания кислорода. В то время как увеличение концентрации кислорода приводит к возрастанию  $T_c$  и улучшению проводящих характеристик отдельно взятой фазы [7,10,14], увеличение содержания празеодима способствует подавлению и проводимости и понижению  $T_c$  [4,12]. Таким образом, можно предположить, что фазовое расслоение, наблюдаемое в соединении  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , под действием высокого давления, в отличие от случая беспримесных образцов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , представляет собой более сложный и неоднозначный процесс. Однако проверка справедливости этого предположения требует проведения дополнительных исследований влияния всестороннего сжатия на критическую температуру соединений  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , в том числе в более широком интервале концентраций празеодима, в том числе с применением структурных измерений на образцах с более высокой степенью допирования празеодимом.

1. J. Ashkenazi, J. Supercond. Nov. Magn. **24**, 1281 (2011).
2. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, B.M. Veal // Phys. Rev. B. -2000. -V.61, №1. -P.741-749.

3. R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos, *Physica B* **407**, 4470 (2012).
4. Akhavan M. / *Physica B* 321, 265 (2002).
5. D. M. Ginsberg (ed), *Physical properties high temperature superconductors I*. – Singapore: World Scientific, 1989.
6. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos // *Physica C* 485 (2013) p. 89-91 <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2012.09.017>.
7. M. A. Obolenskii, A. V. Bondarenko, R. V. Vovk, and A. A. Prodan, *Low Temp. Phys.* **23**, 882 (1997) [*Fizika Nizkikh Temperatur (Kharkov)* **23**, 1178 (1997)].
8. G. Lacaуc, R. Hermann, G. Kaestener // *Physica C*. -1992. -V.192. -P.207-214.
9. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, I. L. Goulatis, and A. I. Chroneos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 858 (2009).
10. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **23**, 1255 (2012).
11. A.L. Solovyev, V.M. Dmitriev, *Low Temp. Phys.* **32** (2006) 753.
12. R. V. Vovk, N. R. Vovk, O. V. Shekhovtsov, I. L. Goulatis, A. Chroneos, *Supercond. Sci. Technol.* **26**, 085017 (2013).
13. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos / *Physica B* V. 422 (2013), P.P. 33–35 <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.04.032>.
14. R.V. Vovk, N.R. Vovk, A.V. Samoilov, I.L. Goulatis, A. Chroneos / *Solid State Communications* 170 (2013) 6-9.
15. W. L. McMillan. *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
16. M.A. Obolenskiy, D.D. Balla, A.A. Zavgorodniy, R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, M.Januszczyk, J.N.Latosińska / *Acta Physica Polonica A* Vol.122 (2012) №1 p.1111-1113.
17. Evan S.R., Ratti V.K., Gyorffy B.L. / *J. Phys. F* **3**, №10 (1973) p. 199-202).
18. V.M. Gvozdicov, *Physica C*, 235-240, 2127 (1994).
19. A.Perali and G.Varelogiannis, *Phys. Rev. B* **61**, 3672 (2000).]
20. U.Welp, M.Grimsditch, S.Flesher, W.Nessler, J.Downey, G.W.Crabtree, and J.Guimpel, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2130 (1992).
21. U. Schwingensclogl and C. Schuster / *Appl. Phys. Lett.* **100**, 253111 (2012).

PACS: 78.55.-m

УДК 547.722.3:[539.1.074.3:546.33'15'683+546.36'15'33]

## Процессы гидратации в приповерхностных слоях сцинтилляторов NaI(Tl) и CsI(Na)

В.Ю. Гресь<sup>1</sup>, А.М. Кудин<sup>2</sup>

*1 – УкрДАЗТ, 2 - Институт монокристаллов НАН Украины*

Досліджено процеси гідратації і дегідратації поверхні сцинтиляторів NaI(Tl) і CsI(Na), які призводять до утворення так званого «мертвого» шару (МШ). Показано, що динаміка формування і структура МШ в кристалах NaI(Tl) і CsI(Na) різна. У NaI(Tl) формування МШ є результатом виключно адсорбції води поверхнею кристалів. Для NaI(Tl) можливе існування двох типів МШ: перший пов'язаний з руйнуванням активаторних центрів світіння, другий - з дифузійним виходом носіїв заряду на поверхню. В CsI(Na) процес утворення МШ - двостадійний. На першій стадії відбувається розпад пересиченого твердого розчину вакансій, на другий - розпад твердого розчину активатора.

**Ключові слова:** сцинтилятори, кристали NaI(Tl) і CsI(Na), мертвий шар, твердий розчин вакансій, твердий розчин активатора.

Исследованы процессы гидратации и дегидратации поверхности сцинтилляторов NaI(Tl) и CsI(Na), которые приводят к образованию так называемого «мертвого» слоя (МС). Показано, что динамика формирования и структура МС в кристаллах NaI(Tl) и CsI(Na) различна. В NaI(Tl) образование МС является результатом исключительно адсорбции воды поверхностью кристаллов. Для NaI(Tl) возможно существование двух типов МС: первый связан с разрушением активаторных центров свечения, второй - с диффузионным выходом носителей заряда на поверхность. В CsI(Na) процесс образования МС - двухстадийный. На первой стадии происходит распад пересыщенного твердого раствора вакансий, на второй - распад твердого раствора активатора.

**Ключевые слова:** сцинтилляторы, кристаллы NaI(Tl) и CsI(Na), «мертвый» слой, твердый раствор вакансий, твердый раствор активатора.

The surface processes of hydration and dehydration of the surface of the scintillators NaI(Tl) and CsI(Na), which lead to the formation of so-called «dead» layer (DL) were investigated. It is shown that the dynamics of formation and structure of DL in NaI(Tl) and CsI(Na) crystals is different. The formation of DL in NaI(Tl) is the result of water adsorption by the crystals surface.

For NaI(Tl) there may be two types of DL: the first is associated with the destruction of an activator luminescence centers, second - diffusion output of the charge carriers to the surface. The process of DL formation in CsI(Na) is prolonged and consists of two stages. The decomposition of supersaturation solid solution of vacancies proceeds at the first stage and the decomposition of activator solid solution – at the second.

**Keywords:** scintillators, NaI(Tl) and CsI(Na) crystals, «dead» layer, solid solution of vacancies, activator solid solution.

### Постановка проблеми та аналіз досліджень і публікацій

Известно, что возле свободной поверхности гигроскопичных сцинтилляторов NaI(Tl), CsI(Na) и малогигроскопичного CsI(Tl), после кратковременного контакта с влагой образуется так называемый «мертвый» слой (МС) – слой глубиной до 20 мкм с пониженной сцинтилляционной эффективностью  $\eta$  [1]. Существующие точки зрения [1, 2] объясняют его образование постепенным разрушением активаторных центров свечения (иногда их «отравлением» кислородсодержащими примесями). При этом подразумевается, что центрами свечения являются ионы  $Tl^+$  в NaI и  $Na^+$  (околоактиваторный экситон) в

CsI. Известны способы предотвращения образования этого слоя, однако рассматривавшиеся механизмы его образования противоречивы [1,3].

### Цель статьи

Целью данной работы было изучение процессов, приводящих к образованию МС в кристаллах NaI(Tl) и CsI(Na).

### Методика эксперимента

Исследовались кристаллы NaI(Tl) с различной концентрацией Tl:  $5 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-1}$  масс.%; кристаллы CsI(Na) с концентрацией Na:  $7 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-3}$  масс.% и неактивированные кристаллы CsI, NaI. Процесс

образования МС в кристаллах NaI(Tl) изучался в ходе гидратации и дегидратации поверхности. Состав образующихся фаз анализировался методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом на электронном микроскопе JSM-820 с системой энергодисперсионного микроанализа Link AN 101853. Сцинтилляционные свойства кристаллов CsI(Na) – световой выход  $L$  и энергетическое разрешение  $R$  – исследовались при возбуждении сцинтилляций рентгеновским и мягким  $\gamma$ -излучением радионуклидов Fe-55 ( $E=5.9$  кэВ), Am-241 ( $E = 17$  кэВ и  $60$  кэВ).

#### Результаты досліджень та їх обґрунтування

Исследования показали, что в кристаллах NaI(Tl) МС образуется только в результате адсорбции воды поверхностью кристаллов. Следует различать два типа таких слоёв. Первый формируется вследствие разрушения активаторных центров

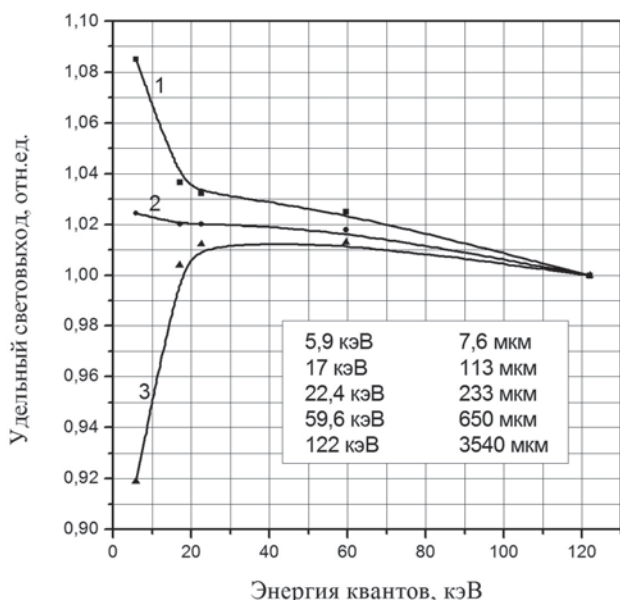


Рис.1. Структура дегидратированной поверхности (а, б). Изображение получено на электронном микроскопе в режиме характеристического рентгеновского излучения от атомов Na (а) и Tl (б). Спектры характеристического рентгеновского излучения (в, г): для основного вещества (в) и второй фазы (г).

свечения [1]. В результате изучения процессов гидратации и дегидратации поверхности нами было установлено следующее. В процессе гидратации на поверхности кристалла образуется растворённый водой слой, толщина которого растёт со временем. При дегидратации испарение воды приводит к пересыщению раствора, образовавшегося на поверхности, и кристаллизации растворённых веществ. Результат процесса дегидратации – образование на поверхности кристалла рыхлого поликристаллического слоя NaI с вкраплениями фазы TlI диаметром до

1 мкм (рис. 1).

Энергия падающего излучения, особенно мягкого рентгеновского, частично теряется в экранирующем слое и вызывает свечение в области 310 нм, характерное для неактивированных кристаллов NaI. Активаторное свечение 410 нм возбуждается в монокристалле и в значительной мере ослаблено пропорционально степени гидратации и глубине образовавшегося экранирующего слоя.

Второй тип МС образуется при наличии малых количеств влаги на поверхности, чаще всего в результате водной обработки поверхности (шлифовки, полировки). Его объяснение может быть связано с эффектами, наблюдавшимися в [3] при возникновении МС в результате радиационно-стимулированных процессов на поверхности кристаллов KI. При облучении кристаллов образующееся поле объёмного заряда способствует выходу электронов на поверхность с глубин порядка 10 мкм (что приблизительно соответствует толщине МС). Отток зарядов из глубины к поверхности приводит к взаимодействию молекул воды, адсорбированной на поверхности, с компонентами электронно-дырочных пар, в результате чего молекулы воды разрушаются на радикалы  $H^+$  и  $OH^-$ :  $H_2O + e^- = H^+ + OH^-$ . Образовавшиеся  $OH^-$  группы могут играть роль ловушек электронов, захват на которых препятствует излучательной рекомбинации электронов на центрах свечения, что проявляется в ухудшении сцинтилляционных свойств кристалла.

В кристаллах CsI (Na) образование МС не связано непосредственно с адсорбцией воды поверхностью. На рис. 2 показана зависимость удельного светового выхода  $L/E$  от энергии падающего излучения (от глубины исследуемого слоя) на разных стадиях контакта с влагой. Видно, что процесс формирования МС разбивается на два этапа.

На первом происходит релаксация точечных структурных дефектов (бивакансий), возникших в структурно нарушенном после механической обработки приповерхностном слое. Бивакансии являются дополнительными центрами свечения [4], которые обуславливают повышенное по сравнению с объёмом значение  $L/E$  приповерхностного слоя (рис. 2, кривая 1). В ходе первого этапа они коагулируют в вакансионные кластеры или выходят на свободную поверхность. Скоростью этих процессов определяется длительность первого этапа - 12-14 дней. Отметим, что при возбуждении радионуклидом Am-241 ( $E = 17$  кэВ и  $60$  кэВ, глубины 90% ослабления излучения которого равны 113 мкм и 650 мкм, соответственно) значение  $L/E$  остаётся практически неизменным.

Второй этап образования МС связан с гетерогенным распадом твердого раствора активатора и является результатом первого. В роли очагов распада

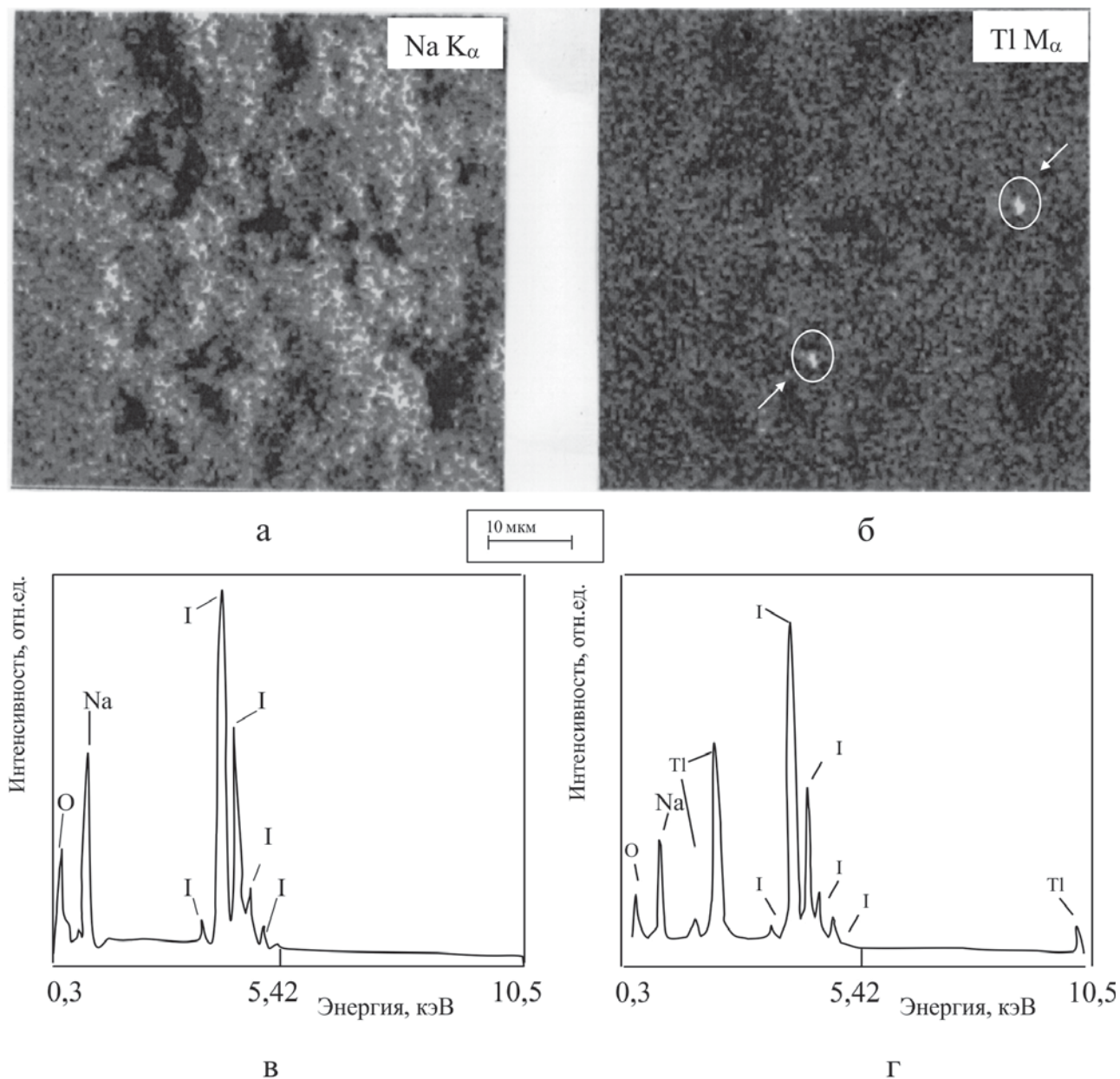


Рис. 2. Изменение удельного световыхода кристалла CsI(Na) при возбуждении  $\gamma$ -квантами в зависимости от времени старения на воздухе после полировки: 1 – свежеполированная поверхность; 2 – через 19; 3 – через 22 суток. На вставке указана толщина слоя 90-% ослабления  $\gamma$ -излучения в веществе для соответствующих энергий.

могут выступать кластеры вакансий [5]. Условием, способствующим распаду, является большая степень неизоморфности ионов  $\text{Na}^+$  в решётке CsI. Если содержание натрия велико, происходит выпадение фазы NaI в решетке CsI [5]. В результате распада средняя концентрация  $\text{Na}^+$  заметно уменьшается, что приводит к дальнейшему снижению  $L/E$  (рис. 2, кривые 2, 3). Вблизи свободной поверхности, на глубине меньшей, чем среднее расстояние между кластерами, доминирующим процессом на втором этапе будет выход активатора за пределы кристалла. После образования фазы NaI на поверхности CsI(Na) наблюдаются эффекты, аналогичные рассмотренным в

NaI(Tl).

### Висновки

Итак, исследования показали, что природа мёртвого слоя в гигроскопичных кристаллах NaI(Tl) и CsI(Na) различна. В NaI(Tl) образование МС является результатом исключительно адсорбции воды поверхностью кристаллов. Для NaI(Tl) возможно существование двух типов МС: первый связан с разрушением активаторных центров свечения, второй - с диффузионным выходом носителей заряда на поверхность. В CsI(Na) процесс образования МС - двухстадийный. На первой стадии происходит распад

пересыщенного твердого раствора вакансий, на второй  
- распад твердого раствора активатора.

1. Аверкиев В.В., Ляпидевский В.К., Прорвич В.А. Особенности применения неорганических сцинтилляционных детекторов для рентгеновской диагностики плазмы. ПТЭ. - 1982. - №3. - с. 152-154.
2. Сотников В.Т., Старжинский Н.Г. Термостимулированная экзоэлектронная эмиссия гидратированных кристаллов иодида натрия. УФЖ.-1984. - т.29. - №2. - с. 235-240.
3. Александров А.Б., Алукер Э.Д., Васильев И.А. Введение в радиационную физикохимию поверхности ЩГК. Рига «Зинатне», 1989.-241 с.
4. С.W.Bates, J.Schneider et.al. Strain-induced Room Temperature Photoluminescence in CsI and CsI(Na). - Sol. St. Comm., 1976, v. 18, p. 101-103.
5. Розенберг Г.Х. Исследование низкотемпературного распада твердых растворов на основе ЩГК методом вакуумного декорирования. Автореферат дисс. канд. физ.-мат.наук, ВНИИМ. - Харьков, 1980. - 21 с.

## N – точечные мультиплоскостные гравитационные линзы

А.Т. Котвицкий, Д.В. Крючков

*Харьковский национальный университет  
kotvytskyi@gmail.com, kryuchkov\_dm@mail.ru*

В данной работе мы рассматриваем совокупность массивных точек образующих гравитационную линзу. В первом разделе очень кратко вводятся нужные нам основные понятия и определения. Во втором разделе изучена гравитационная линза, состоящая из N точек в одной плоскости. Определен алгоритм построения каустик и критических кривых для такой линзы в случае произвольного распределения точечных масс. С помощью этого алгоритма построены каустики и критические кривые для 3-х и 4-х точечных линз в случая симметричного распределения равных точечных масс. В третьем разделе рассмотрена гравитационная линза, состоящая из P плоскостей. В общем случае введен параметр  $\xi_0$  обобщающий понятие радиуса Эйнштейна-Хвольсона и с его помощью введено полное обезразмеривание уравнения гравитационной линзы. В качестве конкретного примера рассмотрена гравитационная линза, представляющая собой систему из двух плоскостей: в первой плоскости находится бинарная линза, а во второй – одна точечная масса. Приведены каустики и критические кривые для такой гравитационной линзы, а также построен ряд изображений от кругового источника.

**Ключевые слова:** гравитационная линза, каустика, критическая кривая, радиус Эйнштейна-Хвольсона.

В даній роботі ми розглядаємо сукупність масивних точок, які утворюють гравітаційну лінзу. У першому розділі коротко вводяться потрібні нам основні поняття і визначення. У другому розділі вивчена гравітаційна лінза, що складається з N точок в одній площині. Визначено алгоритм побудови каустик і критичних кривих для такої лінзи у випадку довільного розподілу точкових мас. За допомогою цього алгоритму побудовані каустики та критичні криві для 3-х і 4-х точкових лінз у випадку симетричного розподілу рівних точкових мас. У третьому розділі розглянута гравітаційна лінза, що складається з P площин. У загальному випадку введено параметр  $\xi_0$ , який узагальнює поняття радіуса Ейнштейна Хвольсона, і з його допомогою введено повне обезразмірювання рівняння гравітаційної лінзи. Як конкретний приклад розглянута гравітаційна лінза, що представляє собою систему з двох площин: у першій площині знаходиться бінарна лінза, у другій - одна точкова маса. Наведено каустики і критичні криві для такої гравітаційної лінзи, а також побудовано ряд зображень від кругового джерела.

**Ключові слова:** гравітаційна лінза, каустика, критична крива, радіус Ейнштейна-Хвольсона.

In the work an aggregate of massive points that is gravitational lens is researched. There is brief overview of the basic concepts and definitions in the first section. In the second section a gravitational lens formed by N points in a single plane is researched. The algorithm for constructing of caustics and critical curves for a lens with an arbitrary allocation of mass points is developed. Also there are caustics and critical curves that constructs by the algorithm for 3<sup>th</sup> and 4<sup>th</sup> points lenses with symmetric allocation of equal mass points. In the third section a gravitational lens formed by P planes is researched. The parameter  $\xi_0$ , that generalizes the notion of Einstein Khvolson radius, is introduced. Using the parameter, the dimensionless equation form for P plane lens is obtained. As a concrete example the following two-plane lens is researched: the first plane contains a binary lens, the second plane contains a single mass point. There are caustics and critical curves for the lens and images of circular source.

**Key words:** gravitational lens, caustic, critical curve, Einstein-Khvolson radius.

### Основные понятия и определения

Впервые правильную формулу для угла отклонения луча света, проходящего вблизи точечного источника гравитации (линзы) получил Эйнштейн [1], которую принято записывать в виде

$$g = \frac{2r_g}{\xi} = \frac{4GM}{c^2\xi}, \quad (1)$$

где  $r_g$  - гравитационный радиус,  $M$  – масса линзы,  $G$  - гравитационная постоянная,  $c$  - скорость света в вакууме,  $\xi$  - минимальное расстояние, на которое свет приближается к линзе (другими словами это расстояние

в плоскости линзы между линзой и изображением наблюдаемого объекта). Подробный вывод этой формулы можно найти во многих классических учебниках, см. например [2-4].

Изобразим ход лучей на рис. 1. Тогда, для малых углов отклонения имеем

$$\eta = \frac{D_s}{D_d} \xi - \frac{2r_g D_{ds}}{\xi}, \quad (2)$$

где  $\eta$  - расстояние в плоскости источника от центра источника до оси линзы (это ось, проходящая через наблюдателя и центр масс линзы);  $D_s$  – расстояние между наблюдателем и источником;  $D_d$  – расстояние

между наблюдателем и линзой;  $D_{ds}$  – расстояние между линзой и источником.

Полученное уравнение в литературе называется уравнением гравитационной линзы и подробно рассмотрено в [5,6].

При  $\eta = 0$ , то есть когда источник света расположен на оси линзы, имеем квадратное уравнение на  $\xi$ . Решение которого принято обозначать как  $\xi_0$

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{4GM \cdot D_{ds} \cdot D_d}{c^2 \cdot D_s}} \quad (3)$$

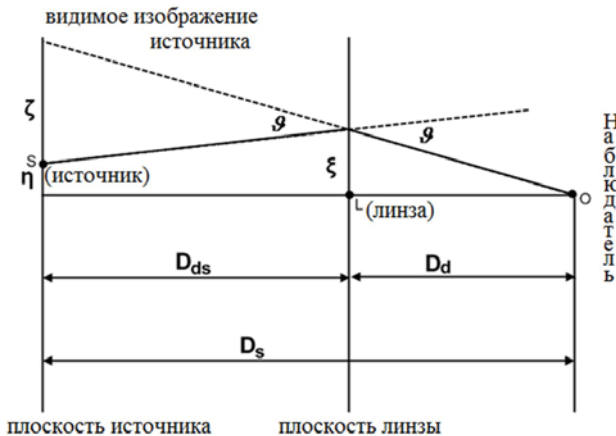


Рис. 1. Схема и ход лучей для гравитационной линзы.

Если точечный источник, точечная линза и наблюдатель находятся на одной прямой, то мы будем видеть окружность радиуса  $\xi_0$ . Этот радиус обычно называют радиусом Эйнштейна-Хвольсона [7,8]. Вводя безразмерные параметры

$$x \equiv \frac{\xi}{\xi_0}, \quad y \equiv \frac{D_d}{D_s} \frac{\eta}{\xi_0} \quad (4)$$

уравнение гравитационной линзы (2) приобретает вид

$$y = x - \frac{1}{x}. \quad (5)$$

Так как распространение света происходит в трехмерном пространстве, то для описания отклонения лучей удобно использовать векторный вид уравнений. Для этого вводят векторный угол отклонения

$$\vec{g} = \frac{\vec{\xi}}{D_{ds}} = \frac{4GM}{c^2 \xi^2} \vec{\xi}, \quad (6)$$

тогда уравнение гравитационной линзы в векторной форме приобретает следующий вид

$$\vec{\eta} = \frac{D_s}{D_d} \vec{\xi} - D_{ds} \frac{4GM}{c^2 \xi^2} \vec{\xi}. \quad (7)$$

Или в безразмерных координатах

$$\vec{y} = \vec{x} - \frac{\vec{x}}{x^2}, \quad (8)$$

где векторы  $\vec{x}$  и  $\vec{y}$  лежат соответственно в плоскостях линзы и источника.

Одним из центральных понятий для анализа гравитационных линз является  $\det[A_{ij}]$ , где матрица  $A_{ij}$  есть матрица 2x2 и определяется как

$$A_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial x_j}. \quad (9)$$

Так как матрица  $A_{ij}$  переводит вектор  $\Delta \vec{x}$  в вектор  $\Delta \vec{y}$ , то выражение обратное ее детерминанту является

множителем пропорциональности между площадями отображаемых фигур. Другими словами площадь фигуры в плоскости  $\vec{x}$  будет в  $1/\det[A_{ij}]$  раз больше площади прообраза данной фигуры в плоскости  $\vec{y}$ . Данное выражение носит название коэффициента усиления.

Кривая, в плоскости  $\vec{x}$  (плоскости линзы) которая определяется уравнением

$$\det[A_{ij}] \equiv \det \left[ \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right] = 0 \quad (10)$$

называется критической кривой. Прообраз этой кривой в плоскости  $\vec{y}$  (плоскости источника) называется каустикой.

Физический смысл каустики заключается в том, что когда точечный источник пересекает данную кривую, то коэффициент усиления стремится к бесконечности.

Для одноточечной линзы (когда источник гравитационной линзы представляет собой одиночную точечную массу) - критическая кривая представляет собой окружность (кольцо Эйнштейна), а каустика это точка в начале координат [5,6].

### **N – точечные одноплоскостные гравитационные линзы**

Естественным обобщением одноточечной гравитационной линзы является рассмотрение  $N$  – точечных гравитационных линз в одной плоскости. Такое обобщение заметно усложняет задачу и делает невозможным полное аналитическое решение. Однако исследование структуры каустик позволяет лучше понять природу реальных гравитационных линз существующих в нашей Вселенной.

Рассмотрим случай, когда гравитационную линзу можно представить в виде нескольких точек с массами  $M_p$ , положение которых определяется векторами  $\vec{\xi}_i$  в плоскости линзы, тогда (в приближении слабого поля), полный угол отклонения определяется векторной



суммой углов отклонения от каждой  $i$ -ой массы [5,6]

$$\vec{g} = \sum_i \frac{4GM_i}{c^2 |\vec{\xi} - \vec{\xi}_i|^2} (\vec{\xi} - \vec{\xi}_i), \quad (11)$$

где суммирование осуществляется по всем точкам.

Уравнение многоточечной линзы (в безразмерной форме) имеет вид:

$$\vec{y} = \vec{x} - \sum_i \mu_i \frac{\vec{x} - \vec{x}_i}{|\vec{x} - \vec{x}_i|^2}, \quad (12)$$

где  $\vec{x}_i$  - радиус-векторы точечных масс входящих в линзу,  $\mu_i = \frac{M_i}{\sum_k M_k}$  - безразмерные массы. Очевидно что

$$\sum_i \mu_i = 1.$$

Случай  $N=2$  (бинарные гравитационные линзы) очень детально рассмотрены во многих работах. Бинарные линзы с равными массами и произвольным соотношением между массами изучались во многих работах, см. например [6,9-11]. Так как двухточечные линзы являются достаточно сложными, то случай  $N>2$  рассматривают крайне редко. Краткий обзор по этой тематике имеется в [6], а более детально разобрано в [12].

Наш подход отличается от работ [6,12], но также позволяет получить некоторые выражения в общем виде которые затем удобно использовать при численном моделировании.

Из уравнения линзы (12) имеем

$$\frac{\partial y_i}{\partial x_j} = \delta_{ij} - \sum_{n=1}^N \mu^{(n)} \frac{\delta_{ij} \left( (x_1 - R_1^{(n)})^2 + (x_2 - R_2^{(n)})^2 \right) - 2(x_1 - R_1^{(n)})(x_j - R_j^{(n)})}{\left( (x_1 - R_1^{(n)})^2 + (x_2 - R_2^{(n)})^2 \right)^2}, \quad (13)$$

где  $\vec{R}^{(n)}$  - радиус вектор  $n$ -го источника гравитации в плоскости линзы с координатами  $(R_1^{(n)}, R_2^{(n)})$ .

Тогда для детерминанта получаем

$$\det \left[ \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right] = 1 - \left( \sum_{n=1}^N \mu^{(n)} \frac{(x_1 - R_1^{(n)})^2 - (x_2 - R_2^{(n)})^2}{\left( (x_1 - R_1^{(n)})^2 + (x_2 - R_2^{(n)})^2 \right)^2} \right)^2 - 4 \left( \sum_{n=1}^N \mu^{(n)} \frac{(x_1 - R_1^{(n)})(x_2 - R_2^{(n)})}{\left( (x_1 - R_1^{(n)})^2 + (x_2 - R_2^{(n)})^2 \right)^2} \right)^2 \quad (14)$$

Введём параметры

$$\begin{aligned} B^{(n)} &= (x_1 - R_1^{(n)})^2 - (x_2 - R_2^{(n)})^2 \\ C^{(n)} &= (x_1 - R_1^{(n)})(x_2 - R_2^{(n)}) \\ D^{(n)} &= \left( (x_1 - R_1^{(n)})^2 + (x_2 - R_2^{(n)})^2 \right)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Заметим что

$$B^{(n)2} + 4C^{(n)2} = D^{(n)}. \quad (16)$$

Тогда детерминант принимает вид

$$\det \left[ \frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right] = 1 - \left[ \sum_{n=1}^N \frac{\mu^{(n)2}}{D^{(n)}} + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left( \mu^{(k)} \mu^{(l)} \frac{B^{(k)} B^{(l)} + 4C^{(k)} C^{(l)}}{D^{(k)} D^{(l)}} \right) \right]. \quad (17)$$

Окончательно получаем уравнение критической кривой, для произвольной одноплоскостной линзы в виде

$$\prod_{m=1}^N D^{(m)} - \sum_{n=1}^N \left( \mu^{(n)} \right)^2 \prod_{m=1, m < n}^N D^{(m)} - 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left( \mu^{(k)} \mu^{(l)} (B^{(k)} B^{(l)} + 4C^{(k)} C^{(l)}) \prod_{m=1, m < k, m < l}^N D^{(m)} \right) = 0 \quad (18)$$

Такой вид уравнения уже не сложно обработать на компьютере. Поэтому, в системе Mathematica была реализована программа, которая строит это уравнение и решает его численным методом.

На рис. 2, 3 приведены каустики и критические кривые для различных трех- и четырехточечных линз.

**Мультиплоскостные гравитационные линзы**

Следующим шагом в обобщении гравитационных линз является анализ мультиплоскостных линз. Основной идеей при рассмотрении таких линз является, то, что свет, проходя через Вселенную, может испытывать многократное отклонение на разных расстояниях друг от друга. Предполагая, что гравитационные линзы расположены достаточно далеко, их взаимным влиянием можно пренебречь, и мы получаем мультиплоскостную гравитационную линзу.

Ход лучей изображен на рис.4, тогда (для малых углов отклонения) уравнение гравитационной линзы имеет вид [6]

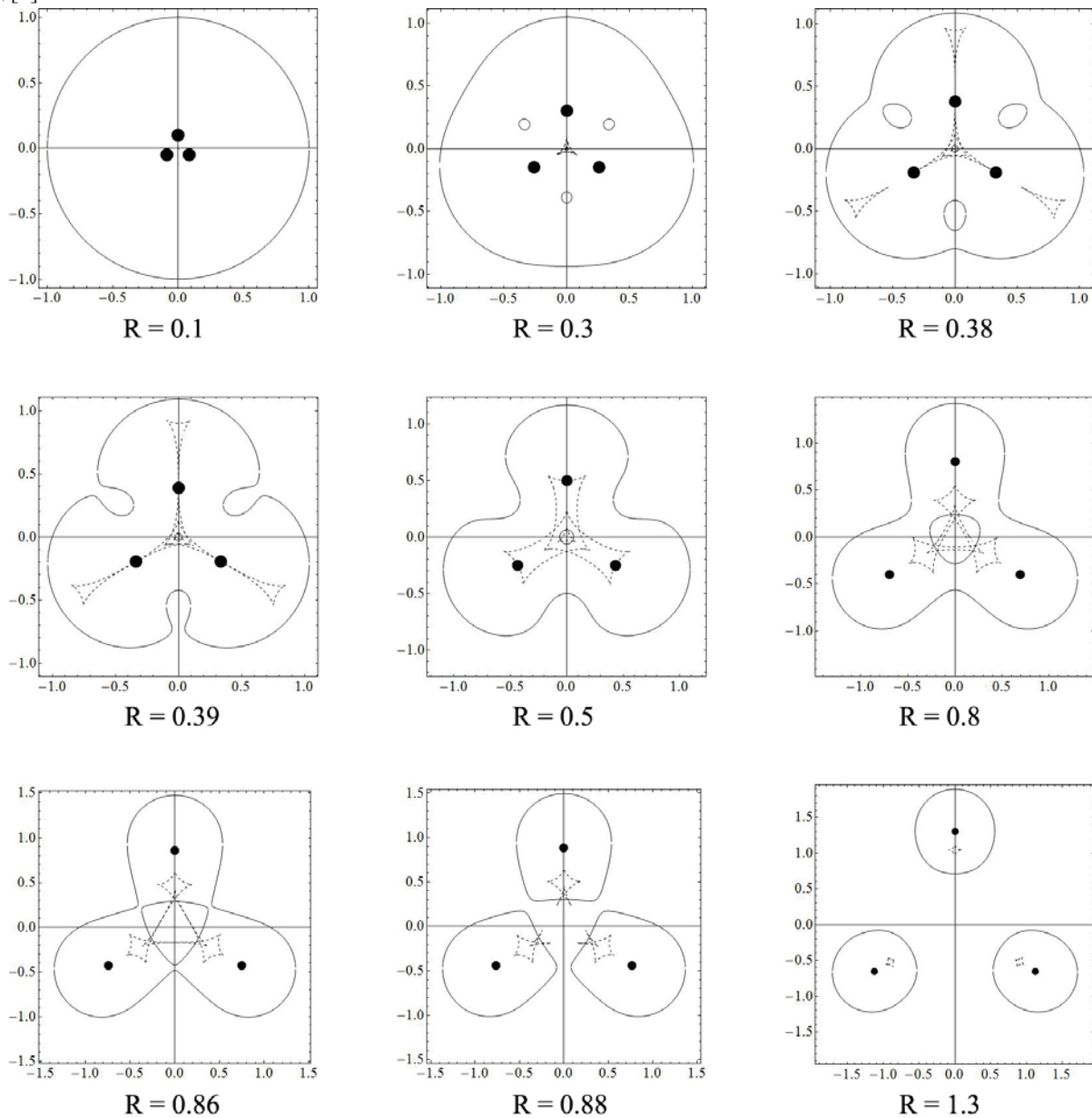


Рис.2. Критические кривые и каустики для трёхточечной одноплоскостной гравитационной линзы. Сплошные линии - критические кривые, штриховые - каустики. Черные точки соответствуют точечным массам. R – расстояние от центра до точечной массы.

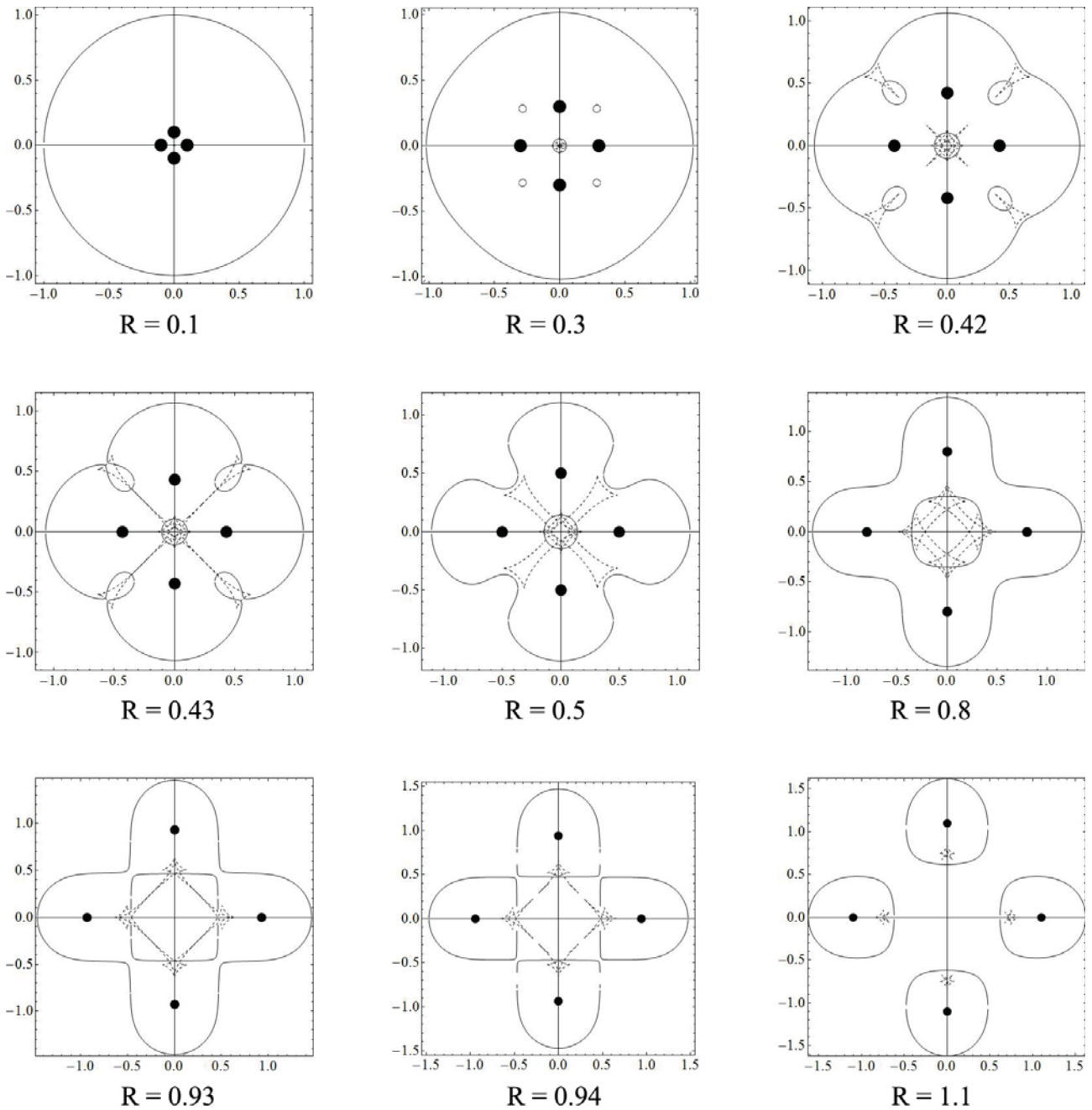


Рис.3. Критические кривые и каустики для четырёхточечной одноплоскостной гравитационной линзы. Сплошные линии - критические кривые, штриховые - каустики. Черные точки соответствуют точечным массам. R – расстояние от центра до точечной массы.

$$\vec{\eta} = \frac{d_s}{d_1} \vec{\xi}^{(1)} - \sum_{i=1}^P \vec{\alpha}^{(i)} d_{is}, \quad (19)$$

где все обозначения понятны из рисунка.

При этом между векторами существует связь определяемая выражением

$$\vec{\xi}^{(j)} = \frac{d_j}{d_1} \vec{\xi}^{(1)} - \sum_{i=1}^{j-1} d_{ij} \vec{\alpha}^{(i)}. \quad (20)$$

Теория мультиплоскостных линз развита в [13,14]. В

работе [15] рассмотрены каустики для приближенного случае, когда расстояния между точками в одной плоскости малы по сравнению с радиусом Эйнштейна – Хвольсона. В данной работе мы обобщаем методику введения безразмерных переменных рассмотренную [16,17] на произвольную P- плоскостную линзу с любым количеством и распределением точечных масс.

Запишем уравнения линзы в виде системы

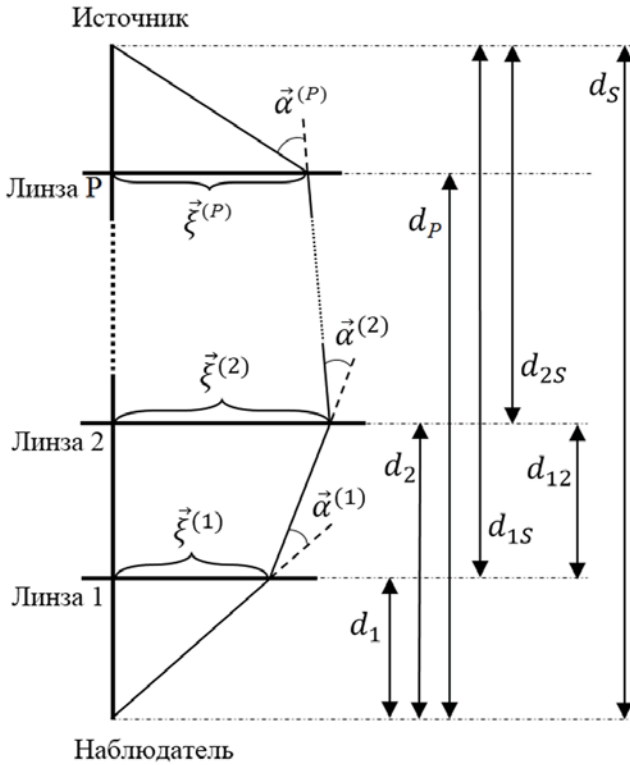


Рис.4. Схема и ход лучей для мультиплоскостной гравитационной линзы.

$$\begin{cases} \vec{\eta} = \frac{d_s}{d_1} \vec{\xi}^{(1)} - \sum_{n=1}^P \vec{\alpha}^{(n)} d_{ns} \\ \vec{\xi}^{(k)} = \frac{d_k}{d_1} \vec{\xi}^{(1)} - \sum_{n=1}^{k-1} d_{nk} \vec{\alpha}^{(n)} \end{cases}, \quad (21)$$

где индекс *n* пробегает по всем плоскостям, а угол отклонения в каждой плоскости определяется выражением

$$\vec{\alpha}^{(n)} = \sum_i^{\text{masses in plane}} \frac{4GM_i^{(n)}}{c^2 |\vec{\xi}^{(n)} - \vec{\Xi}_i^{(n)}|^2} (\vec{\xi}^{(n)} - \vec{\Xi}_i^{(n)}), \quad (22)$$

где  $\vec{\Xi}_i^{(n)}$  - координата *i*-й массы в *n*-ой плоскости.

В каждой плоскости перенормируем все массы

$$\mu_i^{(n)} = \frac{d_{ns}}{d_n} \frac{4GM_i^{(n)}}{c^2} \quad (23)$$

и определим полную перенормированную массу как сумму по всем плоскостям и по всем точкам в каждой плоскости

$$\mu_{FULL} = \sum_{n=1}^P \sum_i^{\text{all masses in plane}} \mu_i^{(n)}. \quad (24)$$

Введем безразмерные массы

$$m_i^{(n)} = \frac{\mu_i^{(n)}}{\mu_{FULL}}, \quad (25)$$

а также параметры

$$\xi_0 = d_1 \sqrt{\frac{\mu_{FULL}}{d_s}}, \quad \beta_{nk} = \frac{d_{nk} d_s}{d_{ns} d_k}. \quad (26)$$

При переходе к одноплоскостной линзе  $\xi_0$  становится обычным радиусом Эйнштейна-Хвольсона,

а  $\beta_{nk} \rightarrow 0$ .

Тогда, определяя безразмерные переменные

$$\vec{y} = \frac{\vec{\eta}}{\xi_0} \frac{d_1}{d_s}, \quad \vec{x}^{(n)} = \frac{\vec{\xi}^{(n)}}{\xi_0} \frac{d_1}{d_n} \quad (27)$$

и безразмерные радиус-векторы в каждой плоскости

$$\vec{R}_j^{(n)} = \frac{\vec{\Xi}_j^{(n)}}{\xi_0} \frac{d_1}{d_n} \quad (28)$$

получим следующую систему уравнений для мультиплоскостной гравитационной линзы

$$\begin{cases} \vec{y} = \vec{x}^{(1)} - \sum_{n=1}^P \sum_i^{\text{all masses in plane}} \frac{m_i^{(n)}}{|\vec{x}^{(n)} - \vec{R}_i^{(n)}|^2} (\vec{x}^{(n)} - \vec{R}_i^{(n)}) \\ \vec{x}^{(k)} = \vec{x}^{(1)} - \sum_{n=1}^{k-1} \sum_i^{\text{all masses in plane}} \beta_{nk} \frac{m_i^{(n)}}{|\vec{x}^{(n)} - \vec{R}_i^{(n)}|^2} (\vec{x}^{(n)} - \vec{R}_i^{(n)}) \end{cases} \quad (29)$$

#### Анализ двухплоскостной линзы

Рассмотрим более детально гравитационную линзу, изображенную на рис. 5. В первой плоскости находится бинарная система с равными массами, во второй — одноточечная гравитационная линза. Для простоты мы предполагаем, что центр масс первой линзы, наблюдатель и вторая точечная линза находятся на одной прямой. Несмотря на кажущуюся простоту такой линзы, она имеет достаточно богатую каустическую структуру.

Уравнение гравитационной линзы в данном случае имеет вид

$$\begin{cases} \vec{\eta} = \frac{d_s}{d_1} \vec{\xi}^{(1)} - \vec{\alpha}^{(1)} d_{1s} - \vec{\alpha}^{(2)} d_{2s} \\ \vec{\xi}^{(2)} = \frac{d_2}{d_1} \vec{\xi}^{(1)} - d_{12} \vec{\alpha}^{(1)} \end{cases}, \quad (30)$$

где обозначения для всех расстояний соответствуют рис. 4, а углы отклонения определяются следующими выражениями

$$\begin{aligned} \vec{\alpha}_1 &= \frac{4GM_1}{c^2 |\vec{\xi}_1 - \vec{\Xi}|^2} (\vec{\xi}_1 - \vec{\Xi}) + \frac{4GM_1}{c^2 |\vec{\xi}_1 + \vec{\Xi}|^2} (\vec{\xi}_1 + \vec{\Xi}) \\ \vec{\alpha}_2 &= \frac{4GM_2}{c^2 |\vec{\xi}_2|^2} \vec{\xi}_2 \end{aligned} \quad (31)$$

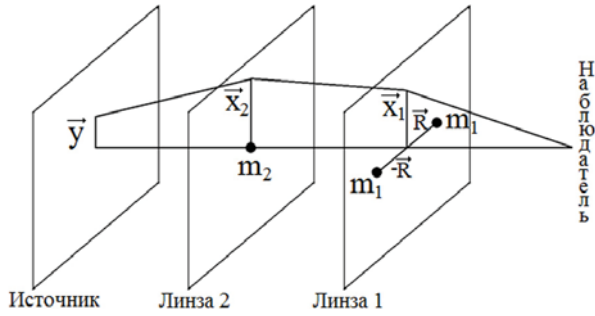


Рис.5. Схема двухплоскостной трёхточечной гравитационной линзы.

В данном случае параметры (23) – (25) определяются как

$$\mu_1 = \frac{d_{1s}}{d_1} \frac{4GM_1}{c^2}, \mu_2 = \frac{d_{2s}}{d_2} \frac{4GM_2}{c^2}, m_i = \frac{\mu_i}{\mu_{FULL}}, \quad (32)$$

где  $\mu_{FULL} = 2\mu_1 + \mu_2$ , а выражения (26), (27) переходят в

$$\xi_0 = d_1 \sqrt{\frac{\mu_{FULL}}{d_s}}, \beta = \frac{d_{12} d_s}{d_{1s} d_2}, \quad (33)$$

$$\vec{y} = \frac{\vec{\eta}}{\xi_0} \frac{d_1}{d_s}, \vec{x}_1 = \frac{\vec{\xi}_1}{\xi_0}, \vec{x}_2 = \frac{\vec{\xi}_2}{\xi_0} \frac{d_1}{d_2}, \vec{R} = \frac{\vec{\Xi}}{\xi_0} \quad (34)$$

Окончательно уравнение такой линзы принимает следующий вид

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{y} &= \vec{x}_1 - m_1 \left( \frac{\vec{x}_1 - \vec{R}}{|\vec{x}_1 - \vec{R}|^2} + \frac{\vec{x}_1 + \vec{R}}{|\vec{x}_1 + \vec{R}|^2} \right) - m_2 \frac{\vec{x}_2}{|\vec{x}_2|^2} \\ \vec{x}_2 &= \vec{x}_1 - \beta m_1 \left( \frac{\vec{x}_1 - \vec{R}}{|\vec{x}_1 - \vec{R}|^2} + \frac{\vec{x}_1 + \vec{R}}{|\vec{x}_1 + \vec{R}|^2} \right) \end{aligned} \right. , \quad (35)$$

где  $2m_1 + m_2 = 1$ , вектор  $\vec{R}$  имеет координаты  $(R; 0)$  и  $\beta \in [0, 1]$ .

На рис. 6, 7, 8, 9 изображены каустики и критические кривые для некоторого набора параметров, а также представлены ряд изображений, которые дает данная гравитационная линза.

### Выводы

Изучена N точечная гравитационная линза в одной плоскости. Предложен алгоритм построения каустик и критических кривых в общем случае отличный от [6,12].

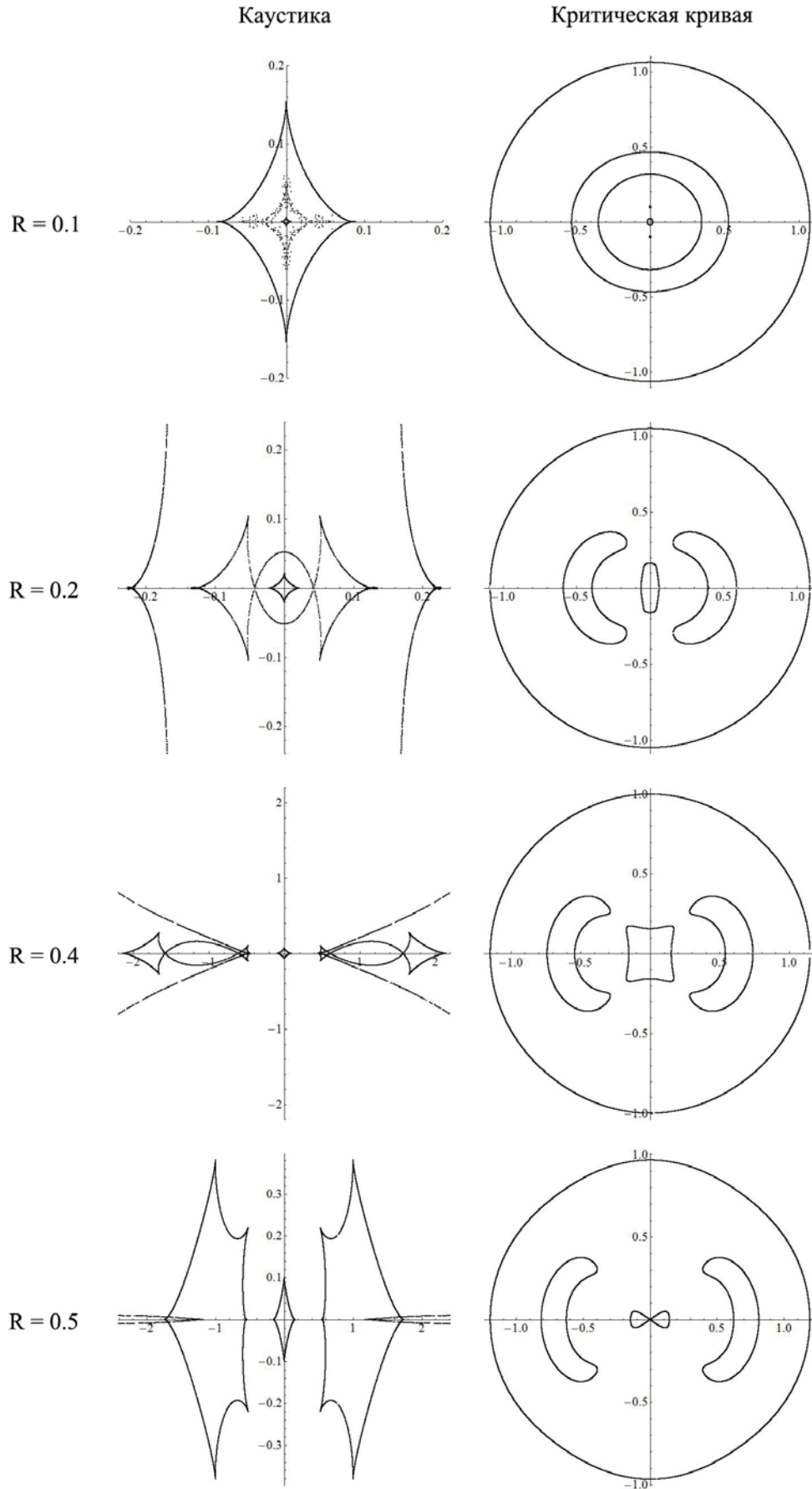
Представлен результат работы этого алгоритма для 3-х и 4-х точечных линз с симметричным

распределением источников гравитации равной массы.

Для гравитационной линзы, состоящей из P плоскостей, для произвольного количества и распределения точечных масс введен параметр  $\xi_0$  обобщающий понятие радиуса Эйнштейна-Хвольсона. С его помощью произведено полное обезразмеривание уравнения гравитационной линзы.

В качестве конкретного примера рассмотрена гравитационная линза, представляющая собой систему из двух плоскостей. В первой плоскости находится бинарная линза с равными массами  $M_1$ , а вторая – содержит одну точку массой  $M_2$ . Для симметричного распределения масс приведен набор каустик и критических кривых соответствующий различному расстоянию между массами в бинарной линзе, а также построен ряд изображений от кругового источника.

1. Эйнштейн А. Объяснение движения перигелия Меркурия в общей теории относительности // Собрание научных трудов в 4 томах. М., 1965. Т. 1. С. 439 – 447.
2. Блюх П.В., Минаков А.А. Гравитационные линзы. Киев. Наукова думка, 1989. С. 240.
3. Вейнберг С. Гравитация и космология. М. Мир, 1975. С. 696.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М. Наука, 1988. Т.2 С. 512.
5. Захаров А.Ф. Гравитационные линзы и микролинзы. М. Янус-К, 1997. С. 328.
6. Schneider P., Ehlers J., Falco E.E. Gravitational lenses. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999 P. 560.
7. Chwolson O. Über eine mögliche Form fiktiver Doppelsterne // Astr. Nachrichten. – 1924, 221, P. 329 – 330.
8. Einstein A. Lens-like action of a star by the deviation of light in the gravitational field // Science. – 1936, 84, No. 2188, P. 506 – 507.
9. Schneider P., Weiss A. The two point mass lens: detailed investigation of a special asymmetric lens // Astr. Ap. – 1986, 164, P. 237–259.
10. Asada H. Images for a binary gravitational lens from a single real algebraic equation // Astron. Astrophys. – 2002, 390, P. L11–L14.
11. Cassan A. An alternative parameterisation for binary-lens caustic-crossing events // Astron. Astrophys. – 2008, 491, P.587–595.
12. Witt H. J. Investigation of high amplification events in light curves of gravitationally lensed quasars // Astron. Astrophys. – 1990, 236, P. 311–322.
13. Blandford R.D., Narayan R. Fermat’s principle, caustics, and the classification of gravitational lens images // Astrophys. J. – 1986, 310, P. 568–582.
14. Kovner I. The thick gravitational lens: A lens composed of many elements at different distances // Astrophys. J. – 1987, 316, P. 52–69.
15. Bozza V. Caustics in special multiple lenses // astro-



*Рис.6.* Каустики и критические кривые для двухплоскостной трёхточечной гравитационной линзы с параметрами  $m_1 = 0.25$ ,  $m_2 = 0.5$ ,  $\beta = 0.5$  и различными  $R$ . Параметры согласованы с уравнением линзы (35).

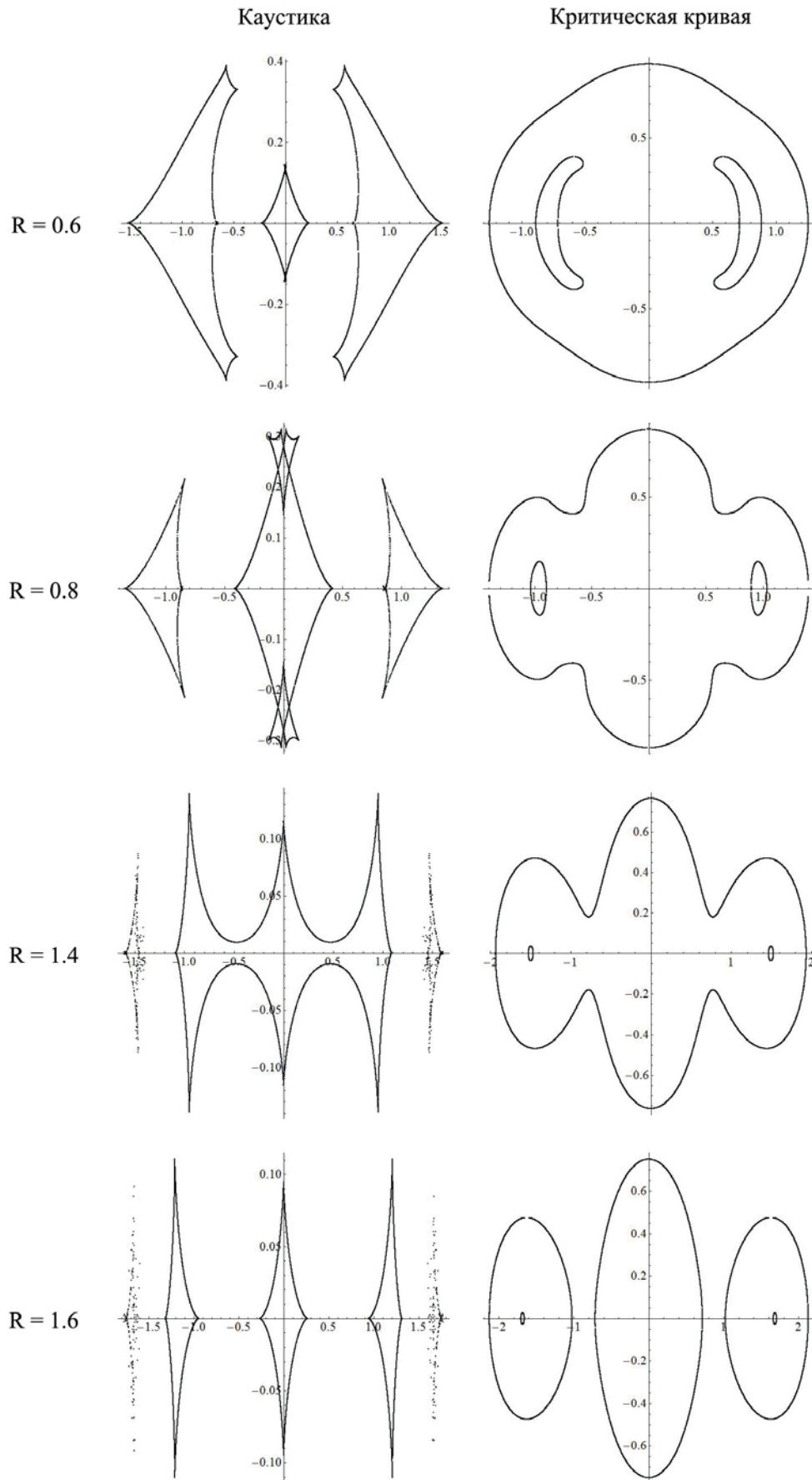


Рис.7. Каустики и критические кривые для двухплоскостной трёхточечной гравитационной линзы с параметрами  $m_1 = 0.25$ ,  $m_2 = 0.5$ ,  $\beta = 0.5$  и различными  $R$ . Параметры согласованы с уравнением линзы (35).

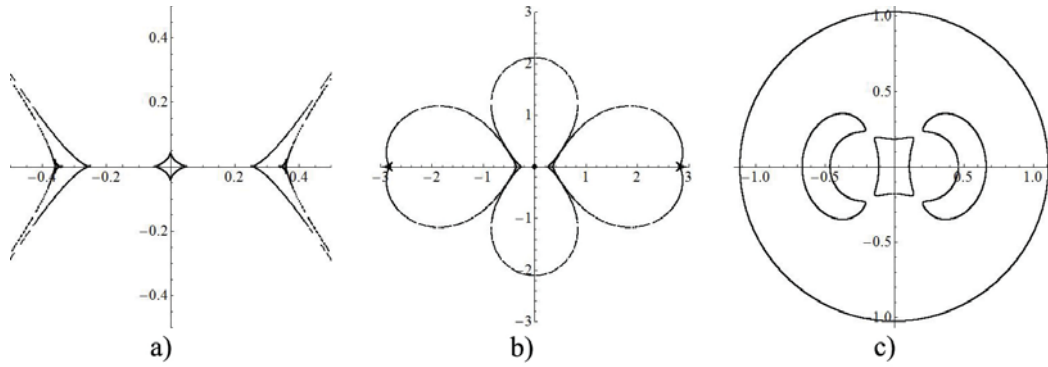


Рис.8. Каустики и критические кривые для двухплоскостной трёхточечной гравитационной линзы с параметрами  $m_1 = 0.25$ ,  $m_2 = 0.5$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $R = 0.3$ . Параметры согласованы с уравнением линзы (35). а – каустика в диапазоне  $[-0.5, 0.5]$ ; б – каустика в диапазоне  $[-3, 3]$ ; с – критическая кривая.

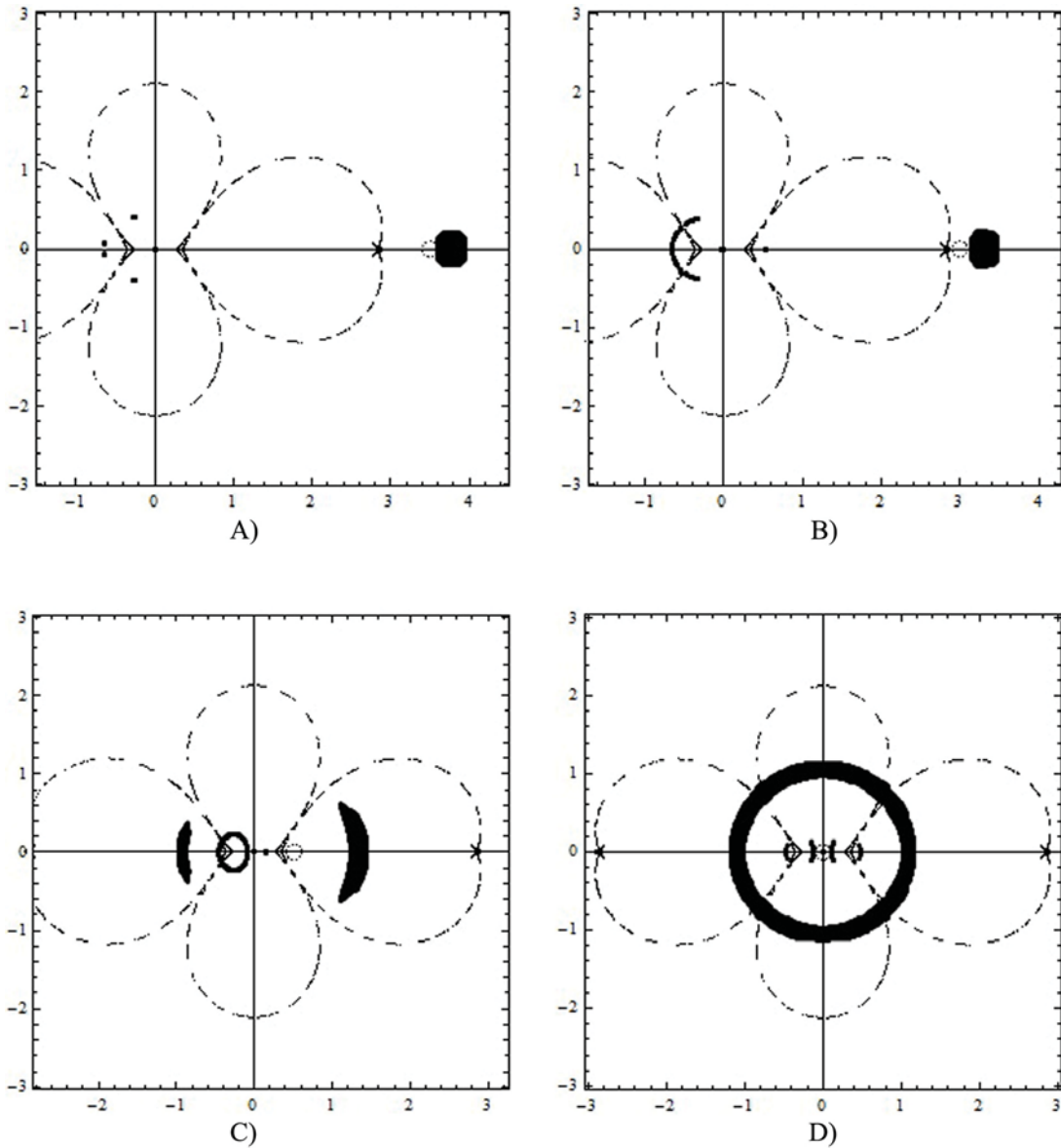


Рис.9. Изображения кругового источника для двухплоскостной трёхточечной гравитационной линзы с параметрами  $m_1 = 0.25$ ,  $m_2 = 0.5$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $R = 0.3$ . Параметры согласованы с уравнением линзы (35). Источник изображён пунктирной окружностью радиусом 0.1, штриховые линии – каустики. А – координаты источника (3.5; 0). В - координаты источника (3.0; 0). С - координаты источника (0.5; 0). D - координаты источника (0; 0).



ph/9910535v2 13 Jan 2000.

16. Erdl H., Schneider P. Classification of the multiple detection two point-mass gravitational lens models and applications of Catastrophe Theory in Lensing // *Astron. Astrophys.* – 1993, 268, P. 453–471.
17. Werner M. C., An J., Evans N. W. On multiple Einstein rings // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 2008, 391, P. 668–674.

PACS: 75.20.-g; 75.30.Gw; 75.50.Gg; 75.50.Tt

УДК :537.622.6, 537.624, 537.638.2

## Диагностика магнитного состояния реальной высокодисперсной ферритовой системы с широким распределением частиц по размерам

К.А. Мозуль, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

*61022, г. Харьков, пл. Свободы, 4*

*mozul@karazin.ua*

Исследовано магнитное состояние системы частиц гексаферрита  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  с достаточно широким распределением по размерам в пределах однодоменности. Для получения феррита применялся метод с использованием элементов криохимической технологии, благодаря чему достигнута полная ферритизация при температуре 900 °С. Наличие суперпарамагнитного состояния определялось методом измерения температурных зависимостей намагниченности. Выявлены температурно-полевые условия перехода высокоанизотропных частиц из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние, на основании чего сформирована соответствующая (H-T) диаграмма.

**Ключевые слова:** нанокристалл, гексаферрит, магнитное состояние.

Досліджено магнітний стан системи частинок гексафериту  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  з досить широким розподілом за розмірами в межах однодоменності. Для отримання фериту використовувався метод з використанням елементів криохімічної технології, завдяки чому досягнута повна феритизація при температурі 900 °С. Наявність суперпарамагнітного стану визначалась методом вимірювання температурних залежностей намагніченості. З'ясовано температурно-польові умови переходу високоанізотропних частинок з магнітоустойчивого в суперпарамагнітний стан, на підставі чого сформатована відповідна (H-T) діаграма.

**Ключові слова:** нанокристал, гексаферит, магнітний стан.

The magnetic state of a particles system of  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite with sufficiently broad size distribution within a single domain range was investigated. To obtain the ferrite was used method, that employing elements of cryochemical technology, thereby achieved full ferritization at 900 °С. The presence of superparamagnetic state was determined by measuring the temperature dependence of the magnetization. The temperature-field transition conditions of highly anisotropic particles from magnetostable to the superparamagnetic state were determined, whereby the corresponding (H-T) diagram formatted.

**Keywords:** nanocrystal, hexaferrite, the magnetic state.

### Введение

Проблематика малых частиц и их ансамблей сложна в силу многих взаимосвязанных факторов: распределения частиц по размерам и, соответственно, по магнитным параметрам; образования различных самоорганизованных структур, обусловленных межчастичным магнитным взаимодействием; размерного эффекта, связанного с переходом из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние; поверхностными эффектами, обусловленными влиянием структурно-дефектной приповерхностной области частицы с возмущенной магнитной структурой.

В предыдущих работах по высокодисперсным ферритовым материалам [1,2] нами использовались системы нанокристаллов ( $d = 5 - 100$  нм) и микрочастиц ( $d = 0,1 - 1,4$  мкм), по магнитным характеристикам близкие к модельным и по поведению

в магнитном поле достаточно хорошо прогнозируемые в соответствии с известными теоретическими моделями [3-5]. В данной работе исследовалась реальная высокодисперсная система однодоменных частиц, характеризующаяся достаточно широким их распределением по размерам, охватывающим полностью нанометровый диапазон и частично – микродиапазон однодоменности. Ставилась задача показать, насколько успешно можно анализировать магнитное состояние системы частиц в целом и индивидуальный вклад частиц разной масштабности в эффективные магнитные параметры порошкового образца.

### Объект исследования и технология его получения

Объектом исследования служил высокоанизотропный ферритмагнетик –

кальцийсодержащий гексаферрит бария ( $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Получение высокодисперсного порошка данного химического состава является технологически проблемным из-за критически малого радиуса иона кальция ( $r=1,06 \text{ \AA}$ ). В связи с этим использовалась наиболее результативная криохимическая технология, обеспечивающая высокую химическую однородность исходной многокомпонентной солевой смеси [6].

Учитывая тот факт, что в случае макроскопического аналога  $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  полную ферритизацию обеспечивает температура  $1270^\circ\text{C}$  [7], то есть гораздо большая, чем для гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $1150^\circ\text{C}$ ), в случае высокодисперсной исследуемой системы частиц ферритизация, по аналогии, была проведена в атмосферной среде при более высокой температуре, а именно  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$  вместо  $800^\circ\text{C}$  для феррита бария [8].

### Результаты аттестации синтезированного порошка

Поскольку высокодисперсный порошок феррита  $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  получен впервые, необходимо было провести комплексное исследование его качества. Для этого использовались следующие методики: рентгеновский фазовый анализ, электронная микроскопия, анализ основной кривой намагничивания.

Как видно из табл. 1, наряду с основной фазой гексагонального феррита, в порошке присутствует примесная фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , содержание которой составляет порядка 7%. Расчет параметров кристаллической решетки показал, что параметр  $a$  кальцийсодержащего гексаферрита остается практически неизменным по сравнению с базовым составом  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [9], а наблюдаемое уменьшение параметра  $c$  косвенно подтверждает вхождение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллическую структуру феррита.

Для оценки качества полученного порошка как магнитного материала, а также проверки степени его соответствия модельной стонер-вольфартовской (SW) системе идентичных однодоменных магнитноодноосных хаотически ориентированных частиц [3] необходимо было установить вид основной кривой намагничивания. Измерения проводились на термически размагниченном уплотненном (фактор упаковки  $p \sim 0,4$ ) порошковом образце с беспорядочно ориентированными частицами в полях до 20 кЭ. Основная кривая намагничивания  $\sigma(H)$  исследуемого образца представлена на рис. 1. Там же, на вставке, для сравнения приведены теоретическая SW кривая и кривые намагничивания нано- и микродисперсного порошковых образцов феррита базового состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Как видно, кривая для синтезированного порошка близка по характеру как к теоретической, так и к экспериментальной кривой для нанодисперсного

образца. Небольшое отклонение от линейности на начальном участке кривой (в виде выпуклости, характерной для системы микрокристаллов) указывает на наличие в порошке  $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  незначительного количества микрокристаллических частиц. Сделанный вывод согласуется с результатами проведенных электронно-микроскопических исследований (рис. 2, вставка), а данная методика может служить независимым способом аттестации высокодисперсных ферритовых материалов.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Преобладание в исследуемой высокодисперсной системе наноразмерных частиц позволяет прогнозировать в рассматриваемом интервале температур ( $300 - 700 \text{ K}$ ) изменение их магнитного состояния – переход из магнитоустойчивого (МС) в суперпарамагнитное (СПМ) состояние.

Согласно теоретическим модельным представлениям, развитым в работе [10], на СПМ переход в системе однодоменных частиц с объемами, равными критическому  $V_s$ , указывает наличие максимума на температурной зависимости намагниченности в полях, существенно меньших поля эффективной магнитной анизотропии, смещение максимума в сторону более низких температур и его размытие с увеличением внешнего магнитного поля.

На рис. 3. представлены экспериментальные зависимости удельной намагниченности от температуры при фиксированных значениях

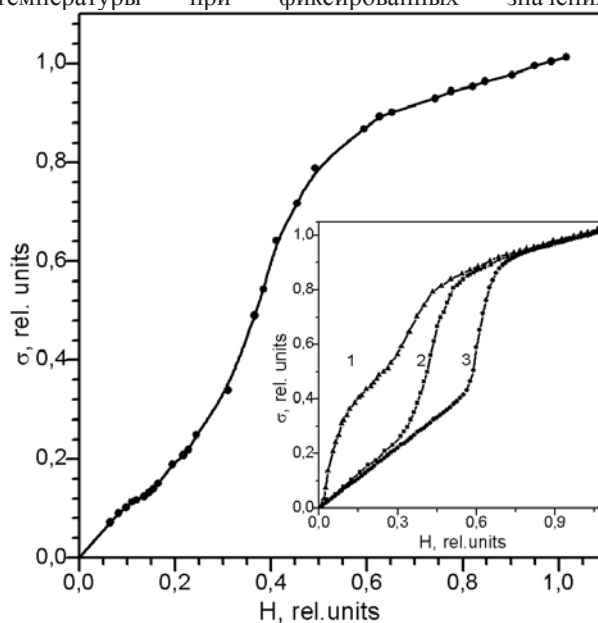


Рис. 1. Основная кривая намагничивания исследуемого порошкового образца  $\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $300\text{K}$ ).

На вставке: теоретическая SW кривая (3), кривые намагничивания нано- (2) и микродисперсного (1) порошка  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

магнитного поля в диапазоне (1 – 8 кЭ) вплоть до исчезновения наблюдаемого эффекта. Характер зависимостей  $\sigma(T)$  для  $H=1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0$  кЭ полностью соответствует теоретической трактовке для диапазона малых полей. В диапазоне полей  $H \geq 6,0-7,0$  кЭ максимум явно не выражен, а, начиная с  $H=7,5$  кЭ (значения, близкого к  $H_a^{min}$  из распределения частиц по полям магнитной анизотропии, рис. 3., вставка) зависимость  $\sigma(T)$  имеет вид, характерный для системы магнитоустойчивых частиц. Поля же  $H \geq H_a^{min}$  постепенно подавляют пространственные флуктуации магнитного момента частиц, «привязывая» его к своему направлению.

Для исследуемой системы частиц с реальным

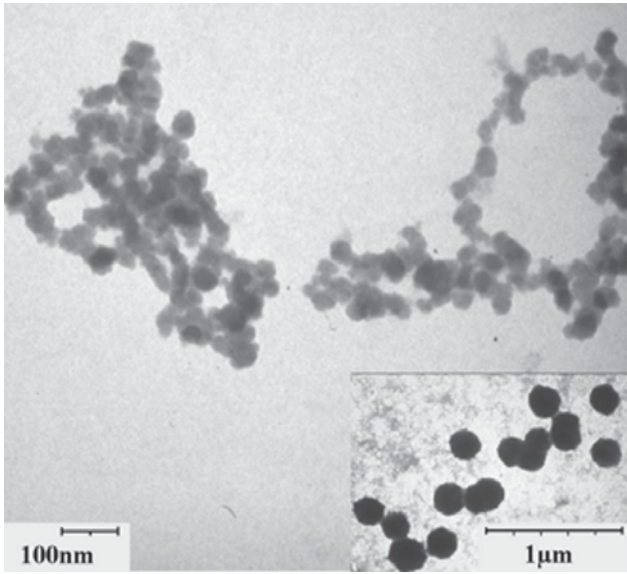


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок частиц  $Ba_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ .

распределением по объемам и полям магнитной анизотропии переход из МС в СПМ состояние реализуется в конечном интервале температур, ограниченном критическими температурами блокировки магнитного момента частицы,  $T_{BH}^{(1)}$  и  $T_{BH}^{(2)}$ . Началу перехода соответствует температура  $T_{BH}^{(1)}$  (определяется по положению минимума на кривой  $\sigma(T)$ ), окончанию перехода –  $T_{BH}^{(2)}$  (определяется по положению максимума на данной зависимости).

На основании полученных зависимостей  $T_{BH}^{(1,2)} = f(H)$  была построена (H–T) диаграмма магнитного состояния для исследуемой системы частиц. На представленном рис.4. выделены четыре области магнитного состояния (I – СПМ, II и II' – МС, III – ПМ). Линиями  $T_{BH}^{(1)} = f(H)$  и  $T_{BH}^{(2)} = f(H)$  ограничена заштрихованная область (I) специфического для системы малых частиц СПМ состояния, достаточно протяженная по температуре и полю. Поскольку исследуемый материал является высокоанизотропным, переход в СПМ состояние только за счет термических

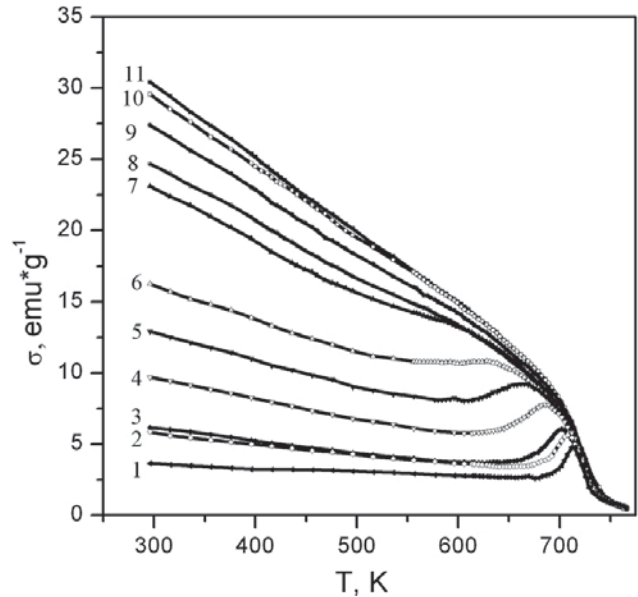


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности системы частиц  $Ba_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$  при фиксированном значении внешнего магнитного поля  $H$ , кЭ:

1 – 1,0; 2 – 1,5; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,0; 6 – 5,0; 7 – 6,0; 8 – 6,5; 9 – 7,0; 10 – 7,5; 11 – 8,0.

флуктуаций, как и следовало ожидать, происходит в области достаточно высоких температур, а именно, за 50 – 70 К до температуры Кюри ( $T_C=730$  К). В табл.2. приведены размеры частиц, определяющих магнитное состояние в «узловых» точках СПМ области. Расчет проводился по следующим формулам:

$$V_{SO} = \frac{(50KT)}{\langle H_a \rangle I_S}, \quad (1)$$

$$V_{SH} = \frac{V_{SO}}{(1 - H/H_a)^2} \quad [10]. \quad (2)$$

Здесь  $\langle H_a \rangle$  – среднее значение из распределения частиц по полям магнитной анизотропии  $N = f(H_a)$ ;  $I_S$  – намагниченность порошкового образца в целом в максимальном по величине поле.

Как видно из табл.2, в отсутствие поля, за счет термических флуктуаций, переход МС → СПМ в интервале 650 – 710 К наиболее вероятен практически для всех частиц нанометрового диапазона. Внешнее магнитное поле  $H \sim 7,5$  кЭ способно простимулировать данный процесс уже при 500 К для частиц с диаметром менее 40 нм. Следует отметить, что «узловая» точка с координатами ( $T = 500$  К,  $H = 7,5$  кЭ) на диаграмме магнитного состояния (рис.4.) принадлежит замыкающей СПМ области линии  $H_a^{ef}(T)$ . Это закономерно, если учесть, что поле, достигающее значения эффективного поля анизотропии, из стимулирующего СПМ переход становится блокирующим магнитные моменты частиц.

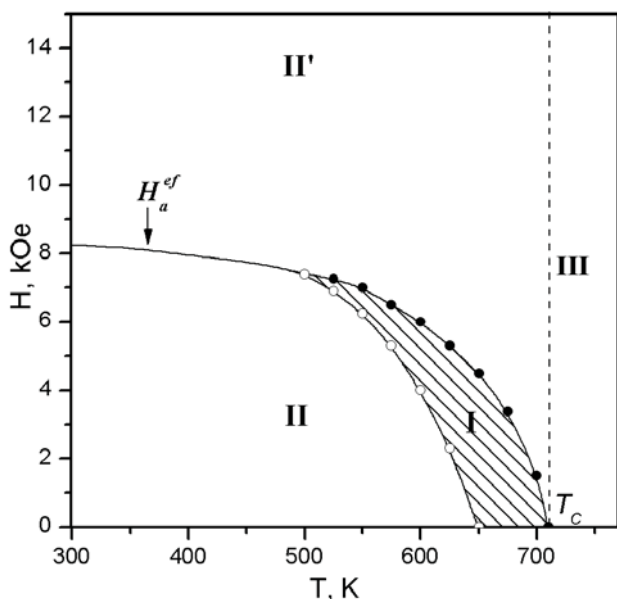


Рис. 4. Диаграмма магнитного состояния системы однодоменных частиц кальцийсодержащего гексаферрита бария:  $T_{BH}^{(1)}$  – (○);  $T_{BH}^{(2)}$  – (●).

Поле эффективной анизотропии  $H_a^{ef}$  определялось из данных для коэрцитивной силы, причем использовалась формула  $H_c = 0,48H_a$  [3], не учитывающая влияние термических флуктуаций магнитных моментов частиц с объемами, равными критическому  $V_{SH}$  в интервале (500 – 700) К.

Области II и II' относятся к магнитостабильному состоянию исследуемой системы. При этом область II соответствует состоянию частиц, заблокированному эффективной магнитной анизотропией, а область II' – область приближения высокодисперсной системы к насыщению, где внешнее магнитное поле постепенно блокирует магнитные моменты всех частиц. Область III (при  $T \geq T_c$ ) традиционно считается областью неупорядоченного парамагнитного состояния. Однако, в присутствии внешнего магнитного поля, значение которого превышает критическое, согласно работе [11], в системе наночастиц возможно возникновение специфического индуцированного суперпарамагнетизма.

**Заключение**

Таким образом, впервые показана возможность достаточно информативного анализа магнитного состояния реальной системы частиц с распределением по размерам, полностью перекрывающим нанометровый и частично микрометровый диапазон в пределах однодоменности.

Авторы благодарны коллективу лаборатории наноразмерных порошковых материалов Белгородского государственного университета (Россия) за предоставленный образец ферритовой шихты.

1. L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva, J. Magn. Magn. Mater., 183, 181 (1998).
2. Л.П. Ольховик, М.М. Хворов, Н.М. Борисова, З.В. Голубенко, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, ФТТ, 45, 4, 643 (2003).
3. E.S. Stoner, E.P. Wohlfarth, IEEE Trans. Magn., 27, 3469 (1991).
4. H. Pfeiffer, W. Schüppel, J. Magn. Magn. Mater., 130, 92 (1994).
5. P.E. Kelly, K. O'Graddy, P.L. Mayo, R.W. Chantrell, IEEE Trans. Magn. MAG-25, 5, 3881 (1989).
6. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев, Основы криохимической технологии: Учебное пособие для вузов, Москва: Высшая школа, 142 (1987).
7. Hiroshi Yamamoto, et.al. J. Phys. Soc., Japan, 18, 11, 1700 (1963).
8. Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, В.П. Шабатин, пат. 1724584, Зарегистр. 29.06.93. Бюл.№13.
9. Я. Смит, Х. Вейн, Ферриты. М.: Издательство иностранной литературы, 504 (1962).
10. H. Pfeiffer, Phys. Stat. Sol. (a), 120, 233 (1990).
11. В.И. Николаев, И.А. Род, Основные особенности магнитной фазовой диаграммы системы наночастиц. Сборник научных трудов 12-ой Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. 2006. 30 августа–2 сентября. Плѣс, Россия. С. 147–152.

Таблица 2

Оценка размера частиц, претерпевающих СПМ переход при трех критических температурах

$T_B$ , К	$I_s$ , Гс	$H_a^{min}$ , кЭ < $H_a$ >, кЭ	$V_{SO}$ , $10^{18} \text{ см}^3$	H, кЭ	$V_{SH}$ , $10^{18} \text{ см}^3$	d, нм (d/h ~ 3)
650	65	*1,2	133	0		60
710	20	1,6	153	0		84
500	145	11,3	2,1	7,5	19	42

## Асиметрія вольт-амперних характеристик гібридних джозефсонівських контактів з пніктидами

Олександр Грїб

*Фізичний факультет, Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,  
пл. Свободи 4, 61022, Харків, Україна*

Модель інтерферометру з різними значеннями критичних струмів контактів застосована для опису вольт-амперних характеристик джозефсонівських контактів з неоднорідним по товщині бар'єром. У рамках моделі двохконтактного інтерферометру розраховані та порівняні з результатами експерименту асиметричні вольт-амперні характеристики містку надпровідника  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  та контакту  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{PbIn}$ , виготовленому на монокристалі  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ . Показано, що асиметрія вольт-амперних характеристик пов'язана з магнітним полем, в якому знаходяться контакти. Обговорено умови, при яких у контактах виникає магнітне поле.

**Ключові слова:** залізоніктидні надпровідники, джозефсонівські контакти, надпровідний квантовий інтерферометр.

The model of the interferometer with different values of critical currents of junctions is applied to the description of IV-characteristics of Josephson junctions which have the inhomogeneous width of the barrier. In ranges of the model of the two-junction interferometer, the asymmetrical IV-characteristics of the bridge of the superconducting pnictide thin film  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  and the junction  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{PbIn}$  prepared on the single crystal of  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  are calculated and compared with the measured curves. It is shown that magnetic field inside junctions is the origin of the asymmetry of IV-characteristics. Conditions at which magnetic field appears inside the junctions are discussed.

**Keywords:** iron-based superconductors, Josephson junctions, superconducting quantum interferometer.

Модель інтерферометра с различными значениями критических токов переходов применена для описания вольт-амперных характеристик переходов с неоднородным по толщине барьером. В рамках модели двухконтактного интерферометра рассчитаны и сравниваются с экспериментом асимметричные вольт-амперные характеристики мостика сверхпроводника  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  и перехода  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{PbIn}$ , приготовленного на монокристалле  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ . Показано, что асимметрия вольт-амперных характеристик связана с магнитным полем, в котором находятся переходы. Обсуждены условия, при которых в переходах возникает магнитное поле.

**Ключевые слова:** железониктидные сверхпроводники, джозефсоновские переходы, сверхпроводящий квантовый интерферометр.

### Вступ

Дослідження електричних характеристик джозефсонівських контактів, один з електродів у яких виготовлено з тонкої плівки або з монокристалу пніктиду, мають велике значення, оскільки в таких дослідженнях може бути виявлена симетрія спарювання у надпровідниках на основі пніктидів. У роботах [1-6] досліджувалися вольт-амперні характеристики гібридних контактів різних типів. Один електрод виготовлявся з пніктиду  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x \approx 0.2$ ), а другий електрод – з свинцю та покриття з індію (PbIn). Пніктид міг бути у вигляді тонкої плівки або монокристалу [5]. Для планарних контактів бар'єри виготовлялися з нормального металу (золоту) або з діелектрику (оксиду титану):  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{Au}/\text{PbIn}$  [1,3,4] та  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{PbIn}$  [5.6]. Крім того, досліджувалися контакти, виготовлені на границі зерна

основи [4] та контакти крайового типу [2]. Вольт-амперні характеристики контактів різко асиметричні, тобто критичні струми, виміряні при позитивному та негативному напрямках постійного струму зміщення через контакт, сильно відрізняються один від одного. Для деяких зразків негативна частина вольт-амперної характеристики навіть може сильно відрізнятися від позитивної [5]. В роботі [2] висловлено припущення, що неоднорідність бар'єру може приводити до формування інтерференції надпровідних струмів. У даній роботі показано, що модель двохконтактного інтерферометру з різними критичними струмами може бути використана для опису неоднорідного бар'єру, пояснюється асиметрія вольт-амперних характеристик гібридних джозефсонівських контактів та деякі інші особливості вольт-амперних характеристик, виміряних у позитивному та негативному напрямках постійного

струму.

**Модель**

Струм через неоднорідний по товщині бар'єр контакту можна змоделювати як струм у багатоконтактному інтерферометрі [2]. Зараз ми обмежимося розглядом випадку, коли у бар'єрі є тільки два «вузьких» місця для протікання струму. Ці «вузькі» місця утворюють два джозефсонівські контакти з критичними струмами  $I_{c1}$  та  $I_{c2}$ , які розділені шаром бар'єру, через який струм не проходить. Описана система контактів є, по суті, двохконтактним інтерферометром з індуктивністю  $L$  та критичними струмами контактів  $I_{c1}=(1-\delta)I_{ca}$  та  $I_{c2}=(1+\delta)I_{ca}$ , де  $I_{ca}=(I_{c1}+I_{c2})/2$  – середній критичний струм та  $\delta$  – безрозмірний параметр, який характеризує розбіг критичних струмів. Будемо вважати ці два контакти однорідними по товщині, так що їх критичні напруги  $V_{ck} = I_{ck}R_k$  однакові [7] (тут  $R_k$  – електричний опір  $k$ -го контакту,  $k = 1,2$ ). Це означає, що електричні опори контактів різні:  $R_1=R_a/(1-\delta)$ ,  $R_2=R_a/(1+\delta)$ , де  $R_a=V_c/I_{ca}$ . Для визначеності, будемо вважати, що електричні ємності контактів також відрізняються одна від одної:  $C_1 = C_0(1-\delta)$ ,  $C_2 = C_0(1+\delta)$ , де  $C_0 = (C_1+C_2)/2$ . Тоді параметри Мак-Камберу [7] контактів  $\beta_{ck}=(2\pi I_{ck}R_k^2 C_k)/$

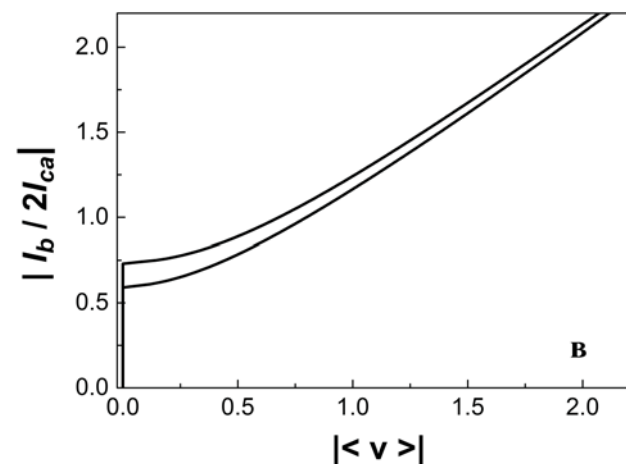
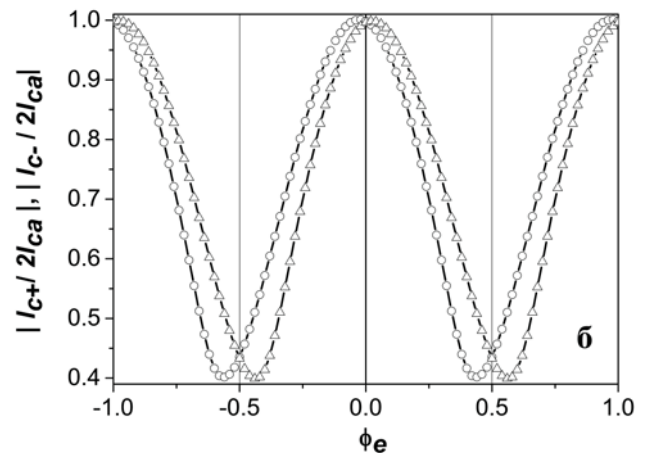
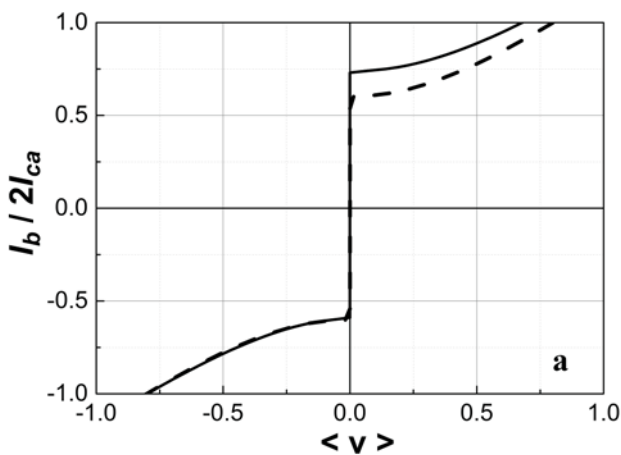
$\Phi_0$  однакові:  $\beta_{c1} = \beta_{c2} = \beta_c$  (тут  $\beta_c=(2\pi I_{ca}R_a^2 C_a)/\Phi_0$ ,  $\Phi_0$  – квант магнітного потоку). Введемо також безрозмірний параметр індуктивності:  $\beta_L=(2\pi I_{ca}L)/\Phi_0$ . Будемо вважати, що інтерферометр знаходиться у постійному магнітному полі  $\vec{B}$ , яке перпендикулярне площині інтерферометру. Якщо поле направлено з площини контуру на читача, система рівнянь, яка описує динаміку різниці фази параметру порядку, виглядає так (див. [8]):

$$\frac{\Phi_0 C_k}{2\pi} \frac{d^2 \phi_k}{dt^2} + \frac{\Phi_0}{2\pi R_k} \frac{d\phi_k}{dt} + I_{ck} \sin \phi_k = \frac{I_b}{2} \pm I_R, \quad k=1,2, \quad (1a)$$

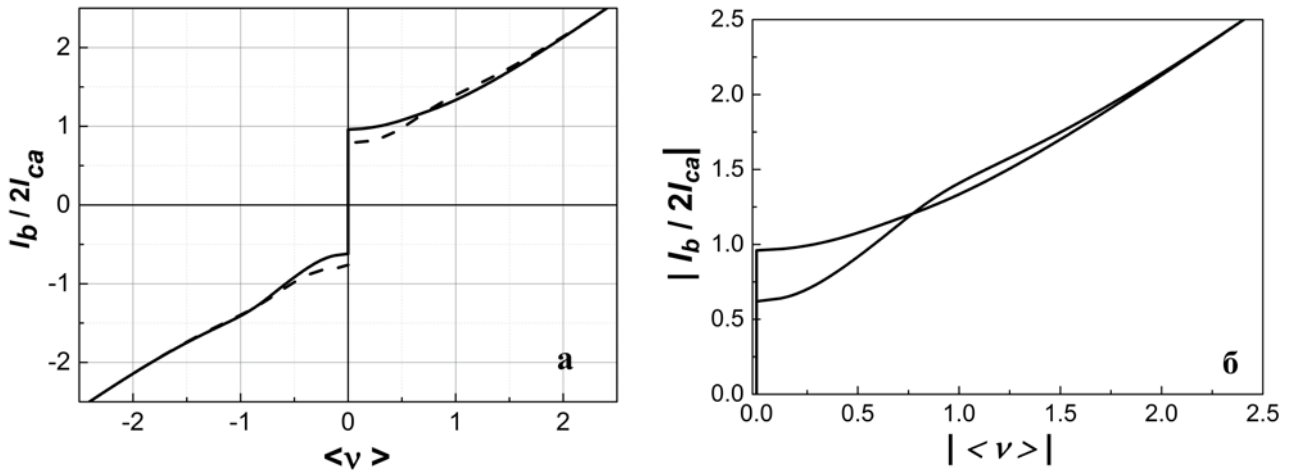
$$I_R = -\frac{I_{ca}}{\beta_L} [2\pi\phi_e + (\phi_1 - \phi_2)], \quad (1b)$$

де верхній знак перед струмом  $I_R$  у рівнянні (1a) відноситься до контакту з номером  $k = 1$ ,  $\phi_e = \Phi_e/\Phi_0$  –

нормалізований магнітний потік зовнішнього магнітного поля,  $\Phi_e = BS$ ,  $S$  – площа контуру інтерферометру. Рішення даної системи рівнянь



Мал. 1. Моделювання електричних властивостей неоднорідного по товщині контакту за допомогою двохконтактного інтерферометру: (а) – вольт-амперна характеристика інтерферометру при  $\delta = 0$  (штрихова лінія) та при  $\delta = 0.4$  (жирна лінія) у магнітному полі з  $\phi_e = 0.3$ ; (б) – залежності модулів нормалізованих значень критичних струмів  $I_{c+}$  та  $I_{c-}$  інтерферометру від  $\phi_e$  при негативних ( $I_{c-}$ , кружки) та позитивних ( $I_{c+}$ , трикутники) значеннях постійного струму через контакт; (в) – модулі позитивної (верхня крива) та негативної (нижня крива) гілок вольт-амперної характеристики, приведеної на Мал. 1а для  $\delta = 0.4$ . Параметри розрахунку для (а)-(в):  $\beta_L = 0.4$ ,  $\beta_c = 0.2$ ,  $I_{ca} = 1\text{мА}$ ,  $R_a = 1\text{Ом}$ .



Мал. 2. (а) - вольт-амперна характеристика інтерферометру при  $\delta = 0$  (штрихова лінія) та при  $\delta = 0.3$  (жирна лінія) у магнітному полі  $\phi_e = 0.3$  для параметрів  $\beta_L = 4$ ,  $\beta_C = 0.5$ ,  $I_{ca} = 1\text{мА}$ ,  $R_a = 1\text{Ом}$ ; (б) - модулі позитивної (верхня крива) та негативної (нижня крива) гілок вольт-амперної характеристики, приведеної на Мал. 2а для  $\delta = 0.3$ .

відносно різниць фаз  $\varphi_k$  на контактах та їх похідних методом Рунге-Кутта дозволяє отримати напругу на

$$\text{інтерферометрі } \langle V \rangle = \frac{1}{2} \frac{\Phi_0}{2\pi} \left\langle \sum_{k=1}^2 \frac{d\varphi_k}{dt} \right\rangle, \text{ де знак } \langle \dots \rangle$$

означає усереднення по часу, а також вольт-амперні характеристики контактів при заданому значенні магнітного поля. У подальших розрахунках ми будемо використовувати нормалізовану величину  $\langle v \rangle = \langle V \rangle / V_c$ , де  $V_c = I_{ca} R_a$ .

Розглянемо динаміку інтерферометру при різних величинах параметру  $\delta$ . Якщо  $\delta = 0$ , то отримуємо звичайний симетричний інтерферометр [7]. Однак, якщо  $\delta \neq 0$ , то його вольт-амперна характеристика перестає бути симетричною. На Мал. 1а показані вольт-амперні характеристики інтерферометру з  $\delta = 0$  (штрихова лінія) та при  $\delta = 0.4$  (жирна лінія) в магнітному полі  $\phi_e = 0.3$ . Видно, що при  $\delta = 0$  вольт-амперна характеристика симетрична, тоді як при  $\delta = 0.4$  величина критичного струму при позитивному постійному струмі значно більша, ніж при негативному. Причиною такої поведінки вольт-амперної характеристики є так званий «струм асиметрії» [8], який виникає в інтерферометрі завдяки асиметрії параметрів. Цей струм породжує власне магнітне «поле асиметрії». Існування «поля асиметрії» приводить до зміщення залежностей критичного струму інтерферометру від магнітного поля (Мал. 1б). При незмінному напрямі зовнішнього магнітного поля «струм асиметрії» і, відповідно, «поле асиметрії» змінюють напрям на протилежний при зміні знаку постійного струму через інтерферометр. Таким чином, при незмінному напрямі зовнішнього магнітного поля, залежно від напрямку постійного струму, величина критичного струму інтерферометру буде різною (Мал.

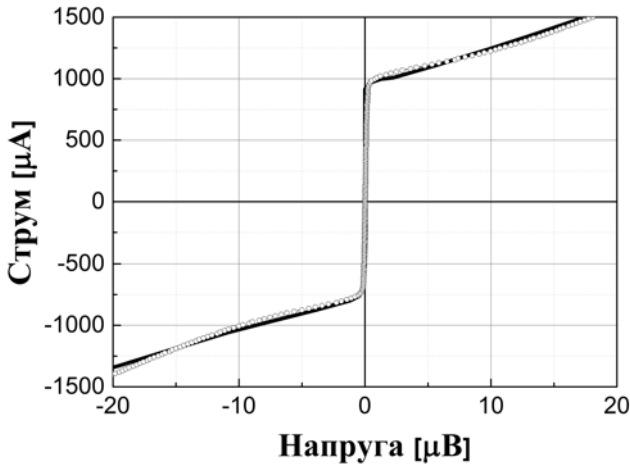
1б). Модулі негативної та позитивної гілок вольт-амперної характеристики при  $\delta = 0.4$  показані на Мал. 1в. Видно, що вони відрізняються одна від одної. Ще сильніше ця різниця спостерігається, якщо поблизу критичної частоти контакту  $\nu_c = (I_a R_a) / \Phi_0$  знаходиться частота резонансу струмів у контурі, який утворений конденсаторами обох контактів та індуктивністю інтерферометру. На Мал. 2а показана вольт-амперна характеристика інтерферометру при цій умові при  $\delta = 0.3$  (жирна лінія), а на Мал. 2б показані модулі негативної та позитивної гілок. Видно, що гілки співпадають при великих напругах, але при малих напругах негативна гілка має максимум, який відсутній на позитивній гілці. Цей максимум зумовлений резонансом струмів. Зауважимо, що при  $\delta = 0$  максимуми є на обох гілках (Мал. 2а, штрихова лінія). Такі максимуми можуть бути на вольт-амперній характеристиці контакту з неоднорідним бар'єром без присутності магнітного поля.

#### Апроксимація експерименту та обговорення результатів

На Мал. 3 кружками показана апроксимація отриманої в експерименті [4] вольт-амперної характеристики (лінія) містку надпровідника  $\text{BaFe}_2\text{Co}_x\text{As}_2$ , виготовленого на бікрystalічній границі основи  $\text{SrTiO}_3$  зі зміщенням  $30^\circ$  [4]. Роль неоднорідного бар'єру тут виконує неоднорідна ширина містку (7 мікрометрів). Знову, приймемо, що струм може текти тільки у двох місцях містка, причому ширина цих двох місць різна. Тоді модель двоконтактного інтерферометру можна вжити для опису системи.

Обговоримо тепер питання про індуктивність контуру. Ефект асиметрії критичних струмів, який було обговорено в попередньому розділі, залежить



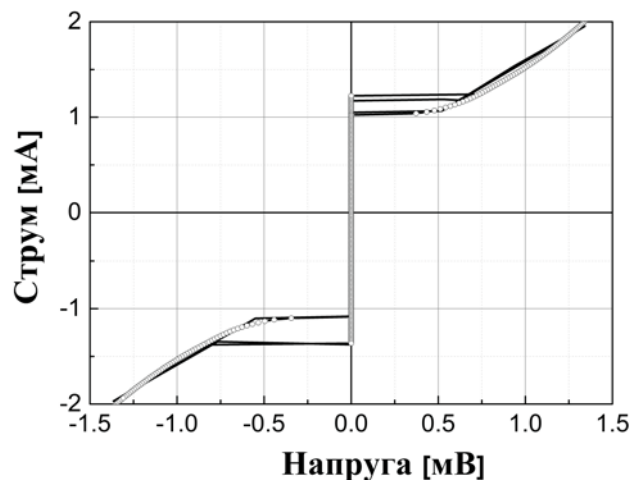


Мал. 3. Вольт-амперна характеристика містку  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ , зробленого на бікристалічній границі основи  $\text{SrTiO}_3$  зі зміщенням  $30^\circ$  [4] (жирна лінія). Товщина буферного шару заліза 20 нм. Кружки – апроксимація згідно моделі, розвинутій у даній роботі. Параметри розрахунку:  $\beta_L = 1$ ,  $\beta_C = 0.2$ ,  $I_{ca} = 0.55$  мА,  $R_a = 33$  мОм,  $\delta = 0.7$ ,  $\phi_e = 0.3$ .

від величини «струму асиметрії». Цей струм є достатньо сильним при величині параметру  $\beta_L \geq 1$ . Цьому значенню  $\beta_L$  при критичному струмі порядку 0.5 мА відповідає індуктивність порядку  $7 \cdot 10^{-13}$  Гн. Оцінка геометричної індуктивності контуру дає значно менший порядок величини. Однак, треба прийняти до уваги також і кінетичну індуктивність надпровідників. Завдяки великій лондонівській глибині проникнення магнітного поля в пніктиди [9], оцінка кінетичної індуктивності дає величину від  $7 \cdot 10^{-13}$  Гн до  $3 \cdot 10^{-12}$  Гн в залежності від напрямку струму відносно площини ab. Таким чином, ефект асиметрії критичних струмів стає можливим завдяки великій кінетичній індуктивності пніктиду.

Для кращої апроксимації експерименту (тобто для «закруглення сходинки» біля критичних струмів) у рівняння (1a) додавався білий шум з нульовим середнім значенням та середньоквадратичною амплітудою  $0.2I_c$ . З Мал. 3 видно, що модель добре описує асиметрію критичних струмів. «Гілки» вольт-амперної характеристики також задовільно апроксимовані в рамках вибраної моделі, хоча їх опис є скоріше якісним. Таким чином, можна зробити висновок, що ефект асиметрії пояснюється екрануванням наявного магнітного поля при протіканні струму через неоднорідний по товщині контакт з двома каналами для струму. Ці канали можуть бути мікромістками або бар'єрами, товщина яких менша, ніж середня товщина контакту. У зв'язку з цим виникає питання про джерело наявного магнітного поля. З отриманих у моделі даних можна оцінити величину магнітного поля, у якому знаходиться місток, розглянутий на

Мал. 3. Отримуємо порядок величини  $1 \cdot 10^{-3}$  Тл. Ця величина є порядку величини зовнішнього магнітного поля, необхідного для модуляції критичного струму в експериментах з точковими контактами пніктидів [10]. Це означає, що наш розрахунок дає правильний порядок величини магнітного поля, що дозволяє застосувати модель двохконтактного інтерферометру для розгляду реальних контактів. Для розгляду питання про походження цього поля важливо, що при виготовленні тонкої плівки пніктиду  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ , шар заліза товщиною 10-20 нанометрів наносився на основу. Таким чином, гібридний контакт міг бути у магнітному полі, наведеному розташованими поблизу магнітними доменами заліза. Однак, хоча це джерело наявного магнітного поля є очевидним, воно не є єдиним. На поведінку розглянутого «внутрішнього інтерферометру» може впливати також магнітне поле, яке сформовано атомами заліза, які знаходяться у самій структурі пніктиду. В експериментах [1,2,4], у яких був наявний буферний шар заліза, присутні обидва джерела магнітного поля. В зв'язку з цим велике значення набувають експерименти на монокристалах пніктидів, де буферного шару заліза немає. У роботі [5] були отримані гібридні контакти  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{Pb}$ , зроблені на основі монокристалу  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ . Вольт-амперна характеристика цього контакту сильно асиметрична, хоча буферного шару заліза у складі системи немає. Цей результат свідчить про те, що магнітне поле створювалося атомами заліза, які були у складі монокристалу. Апроксимація цього контакту у рамках розробленої в цій роботі моделі показана на Мал. 4. Подальший розгляд питання про походження магнітного поля у контактах пніктидів потребує систематичних досліджень у контактах, зроблених



Мал. 4. Вольт-амперна характеристика контакту  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{PbIn}$ , зробленого на основі монокристалу  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  [5] (жирна лінія) та її апроксимація згідно моделі (лінія з кружками). Параметри розрахунку:  $\beta_L = 0.4$ ,  $\beta_C = 2.1$ ,  $I_{ca} = 0.775$  мА,  $R_a = 1.42$  Ом,  $\delta = 0.45$ ,  $\phi_e = -0.2$ .

на основі монокристалів. Зауважимо, що, хоча в даній роботі проведено апроксимацію вольт-амперної характеристики тільки для містку  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  та контакту  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{Pb}$ , модель дозволяє чисельну апроксимацію вольт-амперних характеристик джозефсонівських контактів різних типів.

Не виключено, що у зразках є захоплений магнітний потік, вплив якого також описує розроблена модель.

### Висновки

У роботі досліджено ефект асиметрії критичних струмів, (тобто різних критичних струмів при позитивному та негативному напрямках постійного струму зміщення через контакт), який спостерігається при дослідженні гібридних джозефсонівських контактів на основі пніктиду  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ . Ефект асиметрії пояснюється екрануванням наявного магнітного поля при протіканні струму через неоднорідний по товщині контакт з двома каналами для струму. Ці канали можуть бути мікромістками або бар'єрами, товщина яких менша, ніж середня товщина контакту. Критичні струми цих каналів різні. Систему можна змодельовати як двохконтактний інтерферометр з різними критичними струмами. У роботі показано, що ця модель дозволяє апроксимувати експериментальну вольт-амперну характеристику містку  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ , зробленого на бікристалічній границі основи  $\text{SrTiO}_3$  зі зміщенням  $30^\circ$  і оцінити магнітне поле, в якому знаходиться контакт (порядку  $10^{-3}$  Тл), а також вольт-амперну характеристику гібридного контакту  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{PbIn}$ , зробленого на основі монокристалу  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  [5]. Модель дозволяє чисельну апроксимацію вольт-амперних характеристик джозефсонівських контактів різних типів.

1. S. Schmidt, S. Döring, F. Schmidl, V. Grosse, P. Seidel, K. Iida, F. Kurth, S. Haindl, I. Mönch, and B. Holzapfel. Appl. Phys. Lett., 97, 172504 (2010).
2. S. Döring, S. Schmidt, F. Schmidl, V. Tympel, S. Haindl, F. Kurth, K. Iida, I. Mönch, B. Holzapfel, and P. Seidel. Supercond. Sci. Technol., 25, 084020 (2012).
3. S. Döring, S. Schmidt, F. Schmidl, V. Tympel, S. Haindl, F. Kurth, K. Iida, I. Mönch, B. Holzapfel, and P. Seidel. Physica C, 478, 15 (2012).
4. S. Schmidt, S. Döring, F. Schmidl, V. Tympel, S. Haindl, K. Iida, F. Kurth, B. Holzapfel and P. Seidel. IEEE Trans. Appl. Supercond., 23, 7300104 (2013).
5. D. Reifert, N. Hasan, S. Döring, S. Schmidt, M. Monecke, M. Feltz, F. Schmidl, V. Tympel, W. Wisniewski, I. Mönch, T. Wolf and P. Seidel. Supercond. Sci. Technol., 27, 085003 (2014).
6. S. Döring, M. Monecke, S. Schmidt, F. Schmidl, V. Tympel, J. Engelmann, F. Kurth, K. Iida, S. Haindl, I. Mönch, B. Holzapfel, and P. Seidel. J. Appl. Phys., 115, 083901 (2014).
7. K. K. Likharev. Dynamics of Josephson junctions and circuits, Gordon and Breach, Philadelphia (1991), 750 P.
8. Олександр Гриб, Вісник ХНУ № 1075, серія “ Фізика” , вип. 18, с. 8-13 (2013).
9. R Prozorov and V. G. Kogan. Rep. Prog. Phys., 74, 124505 (2011).
10. Xiaohang Zhang, Yoon Seok Oh, Yong Liu, Liqin Yan, Kee Hoon Kim, Richard L. Greene, and Ichiro Takeuchi. Phys. Rev. Lett., 102, 147002 (2009).

PACS: 74. 72.-h

## Excess conductivity of $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals

Z. F. Nazyrov, S.V. Lebedev, R. V. Vovk

*Kharkov National University, 4 Svoboda Sq., 61077 Kharkov, Ukraine,*

У роботі досліджено вплив допування празеодимом на провідність у базисній площині ВТСП-монокристалів  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Встановлено, що надлишкова провідність  $D_s(T)$  монокристалів  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  поблизу  $T_c$  задовільно описується в рамках теоретичної моделі Асламазова-Ларкіна. При цьому абсолютні значення величини поперечної довжини когерентності  $\chi_c(0)$  зростають в міру збільшення вмісту празеодиму. У той же час для зразків з  $z \geq 0.48$  спостерігається досить різке зниження величини  $\chi_c(0)$ , що може бути пов'язано із загальним пригніченням надпровідних характеристик при наближенні концентрації празеодиму до  $z \approx 0.5$ .

**Ключові слова:** надлишкова провідність, допування, монокристали  $YBaCuO$ , високотемпературна надпровідність, довжина когерентності.

В работе исследовано влияние допирования празеодимом на проводимость в базисной плоскости ВТСП-монокристаллов  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Установлено, что избыточная проводимость  $D_s(T)$  монокристаллов  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  вблизи  $T_c$  удовлетворительно описывается в рамках теоретической модели Асламазова-Ларкина. При этом абсолютные значения величины поперечной длины когерентности  $\chi_c(0)$  возрастают по мере увеличения содержания празеодима. В то же время для образцов с  $z \geq 0.48$  наблюдается достаточно резкое снижение величины  $\chi_c(0)$ , что может быть связано с общим подавлением сверхпроводящих характеристик в случае приближения концентрации празеодима к  $z \approx 0.5$ .

**Ключевые слова:** избыточная проводимость, допирование, монокристаллы  $YBaCuO$ , високотемпературная сверхпроводимость, длина когерентности.

In present work effect of praseodymium doping on conductivity in a basic plane of HTSC  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals are investigated. It is established, that excess conductivity  $D_s(T)$  of  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals nearby  $T_c$  satisfactory described by Aslamazov-Larkin theoretical model. Absolute values of cross-section coherent length  $\chi_c(0)$  grow in process of an increase of a praseodymium content. At the same time for samples with  $z \geq 0.48$  sharp enough decrease in size  $\chi_c(0)$  that is maybe connected with the general suppression of superconducting characteristics at an come close of praseodymium concentration to  $z \approx 0.5$ .

**Keywords:** excess conductivity, doping,  $YBaCuO$  single crystals, high-temperature superconductivity, coherent length.

Despite the fact that since the discovery of high temperature superconductivity (HTSC) [1] has been more than twenty-five years, the microscopic theory of this phenomenon is not unclear until now. The dimensionality of critical fluctuations near the superconducting instability is important for understanding the mechanism responsible for the superconductivity [2]. The variation of the oxygen stoichiometry [3] and impurities [2,4,5] has a significant role in the behaviour of HTSC as this influence significantly the processes of forming fluctuation carriers. This in turn affects the realization of different regimes for the existence of fluctuation conductivity (FC) at temperatures above  $T_c$  [2]. The conductivity characteristics of the HTSC compounds can be tailored through total [6-8] or partial [2,4,5] substitution of their components. In this aspect, the  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compound has been studied more thoroughly and most rare-earth elements when substituted for yttrium yielded superconductors. This is a consequence of the relatively easy way in substituting

yttrium with its iso-electron rare-earth analogues [8]. Of particular interest in this aspect is the partial substitution of Y by Pr[2,4,9,10], which, leads to the suppression of the superconductivity (unlike other rare-earth elements) and allows the lattice parameters [9,10] and oxygen stoichiometry of the compound to remain practically unaltered [2,5]. The investigation of the impact of Pr impurities on the conditions and regimes of existence of the fluctuation conductivity state of such compounds [2,11] plays an important role to elucidate the nature of HTSC but also for determining empirical ways of raising their critical parameters. In our previous works [2,11] we studied effect of small praseodymium doping ( $0.05 \leq z$ ) on FC-regime in  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals. In this paper we investigate the influence of admixtures of Pr in a wide interval of concentration ( $0.0 \leq z \leq 0.5$ ) on the fluctuation conductivity in  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals in the flow of transport current in the basal ab-plane.

$Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals were grown from

the flux in a gold crucible using a methodology which is analogous to that used to synthesize  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals [2,5,11,12]. To obtain crystals with a partial substitution of Y by Pr,  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , an amount of  $Pr_5O_{11}$  was added to the melting stock in an appropriate atomic ratio. The regimes of growth and oxygen saturation of the  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crystals were the same as for undoped single crystals [3,11,12]. As the initial components for growth of the crystals we used the compounds  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ , and  $Pr_5O_{11}$ . For the resistive measurements we selected single crystals of rectangular form, of length 2.5 mm, width 1.5 mm, and thickness 0.4 mm. Electrical contacts were created in the standard 4-contact scheme. Temperature was measured by the platinum thermoresistor.

Figure 1 represents the temperature dependences  $\rho_c(T)$  of eight samples with different Pr content. It is shown that the increase of the praseodymium content leads to an increase of the specific electrical resistance and a decrease of the critical temperature, in agreement with previous studies [4]. It follows from Fig. 1 that when the temperature is lowered below a certain characteristic value  $T^*$  a deviation of  $\rho_{ab}(T)$  from linear will occur, attesting to the appearance of some excess conductivity. The temperature dependence of the excess conductivity is usually defined as:

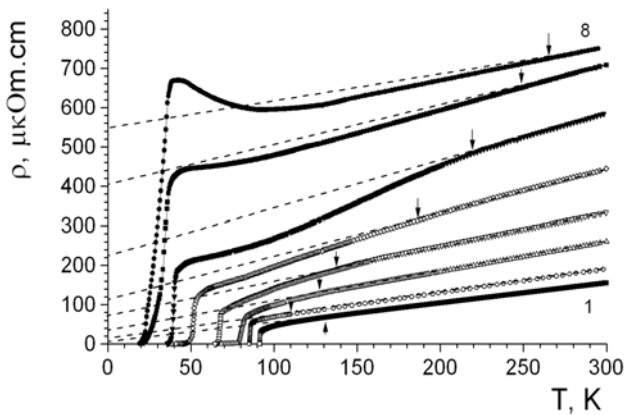


Fig. 1. Temperature dependences of excess conductivity  $\rho_{ab}$  for  $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals for different praseodymium concentrations  $z$ : 1 – 0.0, 2 – 0.05, 3 – 0.19, 4 – 0.23, 5 – 0.34, 6 – 0.43, 7 – 0.48, 8 – 0.5. Arrows show pseudogap-state transition temperatures  $T^*$ . Dash lines – extrapolation of linear section to zero value of temperature

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (1)$$

where  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  is the conductivity determined by extrapolation of the linear part to zero temperature, and  $\sigma = \rho^{-1}$  is the experimentally determined value of the conductivity in the normal state.

It is established from the theory [13] that near  $T_c$  the

excess conductivity is due to fluctuation carrier-pairing processes, the contribution to the conductivity from which at  $T > T_c$  for the two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) cases is determined by power laws of the form:

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (2)$$

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (3)$$

where  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ ,  $e$  is the charge of the electron,  $\xi_c(0)$  is the coherence length along the  $c$  axis for  $T \rightarrow 0$ , and  $d$  is the characteristic size of the two-dimensional layer. In our case  $T_c$  was determined as the point of the maximum on the  $d\rho_{ab}(T)/dT$  curves in the superconducting transition region (Fig.2) in the interval corresponding to the high  $T_c$  phase, as in [2,9,11,14]. However, as seen in figure (2), the increase of praseodymium content leads to an increase in the width of the superconducting transition, and when the

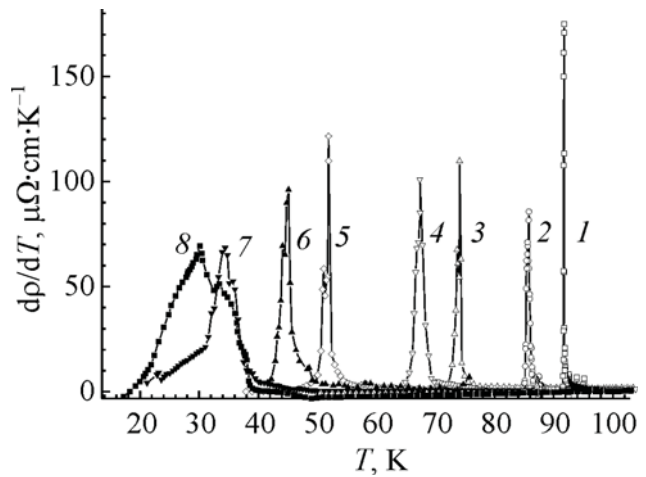


Fig. 2. The  $d\rho_{ab}/dT-T$  curves in the region of the superconductive transition regarding the K1–K8 samples. Enumeration of curves in the figure is the same as in Fig. 1.

concentration  $z \geq 0.34$  there appears a small additional peak on the  $d\rho_{ab}(T)/dT$  curves. The latter is a reliable indication of phase bundle within the volume of the experimental sample [15,16]

In Fig. 3 shows the temperature dependence of  $\Delta\sigma(T)$  in the coordinates  $\ln \Delta\sigma - \ln \varepsilon$ . It is seen that in the temperature range between  $T_c$  and  $1.05-1.1 T_c$  (at different concentrations of praseodymium) these curves are approximated satisfactorily by straight lines with slope  $\tan\alpha_1 \sim -0.5$ , corresponding to the exponent of  $-1/2$  in the power law [Eq. (3)], which attests to a 3D characteristic of the fluctuation conductivity in this temperature interval. Upon further is in temperature the rate of decrease of

$\Delta\sigma$  increases substantially ( $\tan \alpha_2 \sim -1$ ) which can be interpreted as an indication of a change of dimensionality of the fluctuation conductivity (FC). It follows from Eqs. (2) and (3) that at the point of the 2D-3D crossover:

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d/2. \quad (4)$$

In this case, having determined the value of  $\varepsilon_0$  and using published data on the dependence of the interplane distance on  $\delta$  [10] ( $d \sim 11.7 \text{ \AA}$ ), one can calculate the values of  $\xi_c(0)$ .

As can be seen from insert (b) to Figure 3, the value of  $\xi_c(0)$ , calculated according to (4), increased more than fourfold with increasing content of praseodymium in the sample from  $z = 0$  and  $z \leq 0.43$ , and respectively, lower  $T_c$  of 91.74 to 45.2 K, which agrees qualitatively with the values from the value of  $\xi_c(0)$  obtained for the undoped YBaCuO samples with decreasing oxygen content [3]. At the same time for the samples with  $z \geq 0.48$ , a fairly sharp decline in the value of  $\xi_c(0)$ , which may be due to a general suppression of the superconducting characteristics. These features (inset (a) in the Fig. 3), appearing in the form of a deep minimum, can be attributed to a general shift of the

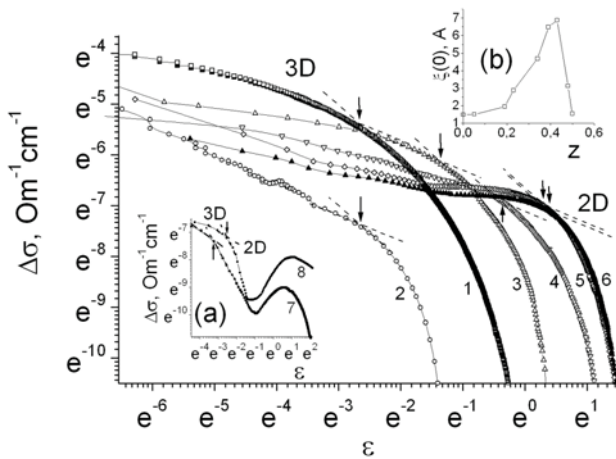


Fig. 3. Temperature dependences of excess conductivity in *ab*-plane for single crystals K1–K8 (the insert (a) – curves 7, 8) on the  $\ln \Delta\sigma$ – $\ln \varepsilon$  coordinates. Dash lines – approximation of experimental curves by equation (2) and (3). Enumeration of curves in the figure and insert is the same as in Fig. 1. The inset (b) shows the concentration dependence of the pseudogap and the transverse coherence length of  $\xi_c(0, z)$ .

conducting subsystem in the region of the phase diagram in which the normal state properties are determined by antiferromagnetic correlations and the demonstration of the so-called pseudo-gap anomaly (PG) [2,5,6,17].

The experimental technique we use is related with the measurement of the electrical resistivity and does not allow determining directly, the degree of the influence of the antiferromagnetic correlations in the fluctuation

conductivity and the pseudo-gap. On the other hand, we can estimate the relative length of the existence of the PG-regime as  $t^* = (T^* - T_f^{3D})/T_f^{3D}$ , by defining the transition temperature in the three-dimensional fluctuation regime  $T_f^{3D}$  at the deviation point of the value  $\Delta\sigma$  upwards

[2] and the temperature  $T^*$  at the point that the  $\rho_{ab}$  diverges from linearity downwards, as the temperature is decreasing [2,5,17]. The calculations show that with increasing the concentration of praseodymium, there occurs a more than six-fold expansion of the temperature interval that the PG is realized:  $t^* = 0.5302$ – $3.4895$ . This, qualitative agrees with the results obtained for the undoped samples YBaCuO [3,17] with decreasing the oxygen content.

Nevertheless, in the lowest praseodymium concentration  $z = 0.05$ , enhances a significant narrowing regarding the width of  $t^*$ , in comparison with the undoped YBaCuO with optimal oxygen content, to a value of  $t^* = 0.254$ . As noted above, at the same praseodymium concentration, we observed an anomalous (more than 30 K) expansion of the linear section of the  $\rho_{ab}(T)$  dependence. Such behavior of the  $\rho_{ab}(T)$  curves was also observed on ceramic [4] and film [18] YBaCuO samples, with low praseodymium content. This effect may be due to the peculiarities of the processes induced by the addition of praseodymium in the clustering processes in the  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds, as well as possible to strengthen the role of some specific mechanisms of the quasiparticle interaction [19]. In distinction to the undoped  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  samples, the clusters formation in the optimally oxygen doped  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds occur at a certain threshold concentration of praseodymium [10]. For a relatively small ( $z \leq 0.1$ ) praseodymium content, the formation of such clusters is significantly reduced. In this case, the praseodymium content leads to an overall increase in the concentration of the point defects, which are efficient scattering centers of normal and fluctuating carriers. According to [2,5], the praseodymium in the  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compound can have a powerful de-pairing influence that may hinder the formation of uncorrelated fluctuation bosons responsible for the appearance of excess conductivity at temperatures below  $T^*$ . This, in turn, should lead to a decrease in the absolute value of  $T^*$ , as observed in our work.

Summarizing the results we can conclude the following: Increasing the concentration of praseodymium in the superconductor  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  can lead to phase bundle within the volume of the experimental sample. The excess conductivity  $\Delta\sigma(T)$  for the  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals when approaching  $T_c$ , is well described by the Aslamazov–Larkin theoretical model. It is established that in the praseodymium concentration range  $0.0 \leq z \leq 0.5$ , there occurs a fourfold increase in the

absolute values of the transverse coherence length  $\xi_c(0)$  and a significant shift of the temperature intervals that the PG anomaly is realized. The doping of YBaCuO single crystals with a small amount of additives of praseodymium  $z \approx 0.05$ , leads to an unusual effect of narrowing the temperature interval of the implementation of the PG regime, thus extending the  $\rho(T)$  linear dependence area in the *ab*-plane, which is probably due to the characteristics occurred by the induction of the clustering processes.

This work was supported in part by European Commission CORDIS Seven Framework Program, Project No. 247556.

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1988) 355.
2. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, A. V. Bondarenko, I. L. Goulatis, and A. Chroneos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **18**, 811 (2007).
3. R.V.Vovk, M.A.Obolenskii, A.V.Bondarenko, I.L.Goulatis, A.V.Samoilov, A.I.Chroneos, V.M. Pinto Simoes. // *J. Alloys and Compounds* **464**, P. 58-66 (2008).
4. H.B. Radousky // *J.Mater. Res.* -1992. -V.7. №7. -P.1917-1955.
5. R.V. Vovk, M.A. Obolenskiy, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk, K.A. Kotvitskaya // *Physica B* **404** (2009) p. 3516-3518.
6. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chroneos // *Physica C.* – 2009. –V.469. – P. 203-206.
7. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, I. L. Goulatis, A. Chroneos, E.V. Biletskiy // *J. Alloys Compd.* **485** (2009) p. 121-123.
8. D.M. Ginsberg (ed), *Physical properties high temperature superconductors I*, World Scientific, Singapore (1989).
9. A. I. Chroneos, I. L. Goulatis and R. V. Vovk, *Acta Chim. Slov.* **54**, 179 (2007).
10. G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, A. P. Patsis, V. Psycharis, A. Kafoudakis, C. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale and D. Niarchos, *Physica C* **254**, 44 (1995).
11. R.V.Vovk, M.A.Obolenskii, A.V.Bondarenko, I.L.Goulatis, A.I.Chroneos // *Acta Physica Polonica A*, v.111, №1, p.129-133 (2007).
12. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos, and V. M. Pinto Simoes, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23**, 1255 (2012).
13. L. G. Aslamazov and A. I. Larkin, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **10**, 1104 (1968) [*Sov. Phys. Solid State* **10**, 875 (1968)].
14. L. Mendonça Ferreira, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 212505.
15. R.V. Vovk et. al // *Philosophical Magazine* Vol. 91, №17, 11 June 2011, 2291-2302.
16. R. V. Vovk, A. A. Zavgorodniy, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis, A. Chroneos, and V. M. Pinto Simoes, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 20 (2011).
17. R. V. Vovk, A. A. Zavgorodniy, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis, A. Chroneos and V. M. Pinto Simoes // *Modern Physics Letters B (MPLB) Condensed Matter Physics; Statistical Physics and Applied Physics Volume: 24, Issue: 22 (30 August 2010) DOI No: 10.1142/S0217984910024675 P. 2295-2301* .
18. Соловьев А.Л., Дмитриев В.М., Флуктуационная проводимость и псевдощель в пленках  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$  // *ФНТ.* -2006. -Т.32, №6. –С.753-760.
19. Apalkov V.M., Portnoi M.E., *Phys. Rev. B.* -2002. - V.66, №12. –P.121303 (R). –P.4.

PACS: 78. 66 Li

## Strategies to suppress A-center formation in silicon and germanium from a mass action analysis viewpoint

A. Chroneos,<sup>1,2</sup> C. A. Londos,<sup>3</sup> E.N. Sgourou<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engineering and Innovation, The Open University, Milton Keynes MK7 6AA, United Kingdom

<sup>2</sup>Department of Materials, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK

<sup>3</sup>University of Athens, Solid State Physics Section, Panepistimiopolis Zografos, Athens 157 84, Greece

Experimental and theoretical techniques are used to investigate the impact of tin doping on the formation and the thermal stability of the A-center in electron-irradiated Czochralski silicon and its conversion to the  $VO_2$  defects. Previous experimental studies are consistent with the viewpoint that tin (and other oversized isovalent atoms) doping suppresses the formation of the A-center. The results are discussed in view of recent density functional theory calculations, whereas we employ mass action analysis to calculate the impact of isovalent dopants on the suppression of the A-center. We propose point defect engineering strategies to contain the concentration of the deleterious A-centers in silicon and in related materials such as germanium.

**Keywords:** A-centers, point defects, electron-irradiations, doping.

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния допирования оловом на формирование и термостабильность А-центров в облученных электронами кристаллах кремния, полученных методом Чохральского, а также процессов их преобразования в дефекты вида  $VO_2$ . Экспериментальные исследования подтверждают, что допирование оловом (равно как и другие неизоэлектронные замещения) подавляет образование А-центров. Полученные результаты обсуждаются с учетом последних теоретических расчетов функциональной плотности. Высказано предположение о том, что точечные дефекты способствуют понижению концентрации А-центров в кремнии и сопутствующих материалах, таких как германий.

**Ключевые слова:** А-центры, точечные дефекты, облучение электронами, допирование.

Представлені результати експериментальних і теоретичних досліджень впливу допування оловом на формування та термостабільність А-центрів в опромінених електронами кристалах кремнію, отриманих методом Чохральського, а також процесів їх перетворення в дефекти виду  $VO_2$ . Експериментальні дослідження підтверджують, що допування оловом (так само як і інші неізоэлектронні заміщення) пригнічує утворення А-центрів. Отримані результати обговорюються з урахуванням останніх теоретичних розрахунків функціональної густини. Висловлено припущення про те, що точкові дефекти сприяють зниженню концентрації А-центрів у кремнії і супутніх матеріалах, таких як германий.

**Ключові слова:** А-центри, точкові дефекти, опромінення електронами, допування.

Silicon (Si) is the dominant material for a range of applications (including microelectronic devices, detectors, photovoltaics and nuclear medicine), whereas germanium (Ge) is gaining ground in the past few years for applications in nanoelectronics due to its advantageous material properties.[1-10] Irrespective of decades of research the detailed understanding of numerous defect-dopant interactions, which can affect its properties are not well established.[11-13] for both materials defect-dopant interactions are becoming increasingly important as the characteristic dimension of devices are a few nanometers and hence atomic effects play a more significant role.

Oxygen (O) in Si and Ge is introduced during crystal growth by the Czochralski method. In both materials, oxygen interstitials ( $O_i$ ) can trap lattice vacancies to form vacancy-oxygen pairs (known as  $VO$  or A-centers). When

the temperature is increased A-centers form larger oxygen-vacancy defects ( $VO_2$ ).[14, 15] In Si, A-centers are both electrically [16, 17] and optically active,[18] whereas  $VO_2$  clusters are only optically active. [18] It is therefore important to suppress the formation of A-centers via point defect engineering strategies. In that respect the early experimental studies of Watkins [19] and Kimerling *et al.* [20] determined that isovalent impurities [carbon (C), germanium (Ge) and tin (Sn)] can modify the formation processes of A-centers in Si.

Sn is introduced in Si or Ge at ever increasing concentrations leading to the variation of the lattice parameter and electronic properties (i.e. band gap) in Sn-doped Si or Ge.[21-23] At high Sn-concentrations the resulting alloys (i.e. GeSn, SiSn, and SiGeSn) exhibit interesting properties which can deviate to what is

expected by SiGe alloys.[21,23-26] Interestingly, in early electron irradiation experiments Sn was introduced in Si to suppress the formation of the A-center.<sup>27</sup> In recent studies, employing infrared spectroscopy in conjunction with density functional theory calculations the impact of Sn doping in Si was investigated at an atomic scale level.<sup>10,28,29</sup>

In the present study we discuss recent results on the impact of Sn doping on the formation of the  $VO$  defect and its conversion to  $VO_2$  defect in electron-irradiated Si. We extend these findings by employing mass action analysis to discuss possible point defect engineering strategies to suppress the concentration of A-centers and other defect clusters in Si and Ge.

Figures 1(a) and 1(b) demonstrate the evolution with temperature of the  $VO$  and  $VO_2$  bands for the Sn-poor ( $[Sn] = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) and Sn-rich ( $[Sn] = 9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) electron-irradiated Si samples, respectively (details of the experimental methodology, the samples and the results are given in Ref. 30). From Fig 1(b) it can be observed that the production of the A-center is suppressed in the Sn-rich sample. This is consistent with previous experimental evidence [refer to Fig. 1(b)].<sup>[31-33]</sup> Importantly, the vacancies that mainly formed during the irradiation and which did not recombine with self-interstitials, can associate with Sn atoms to form  $SnV$  pairs. Notably previous work calculated that the full- $V$  (Sn substitutional next to a  $V$ ) and the split- $V$  configuration (Sn surrounded by two semi-vacancies) are comparable in energy with the later being more stable by only 0.02 eV (Ref. 23 and references therein). When Sn is introduced in Si it will compete with oxygen to capture vacancies. This in turn will result in the suppression of the  $VO$  concentration. In Si, the  $SnV$  pair will dissociate via the reaction  $SnV \rightarrow Sn + V$  at a low temperature (near 170 °C). The  $SnV$  pair is infrared inactive, however, its presence and its annihilation in Si can be established by the changes of the concentration of other defects such as the  $VO$  pair. <sup>[31-33]</sup> The dissociation of

$SnV$  pairs at 170 °C is accompanied by the steep increase in the concentration of the absorption coefficient of  $VO$  [refer to Fig. 1(b)]. This increase in the  $VO$  content at 170 °C is not observed in the Sn-poor case indicating that the formation of  $SnV$  pairs and subsequently the impact of Sn doping on the A-center is negligible if the Sn content of the sample is low (the impact of Sn content is discussed further through mass-action analysis below). Importantly, the final  $VO$  concentration of the  $VO$  defect in the Sn-rich sample is smaller than that in the Sn-poor sample. Another important result is that the conversion of the  $VO$  to the  $VO_2$  defect is suppressed in the Sn-rich sample (Fig. 1). This is attributed to the trapping of migrating  $VO$  pairs by Sn to form  $SnVO$  clusters, in agreement with previous investigations.<sup>34</sup> Further experimental investigations are necessary to gain a detailed understanding of the impact of Sn doping on the formation and thermal evolution of the A-center as well as its conversion to the  $VO_2$  defect.

The experimental results provide information on the thermal stability and formation of the defect clusters. In this sense they can be linked to the DFT results, which provide evidence of the binding energies,  $E_b$ , defined by:

$$E_b = E_{\text{defect cluster}} - \sum E_{\text{isolated defects}}$$

According to this definition, negative binding energies imply that a cluster is energetically favorable with respect to its constituent isolated components.

Considering the DFT-derived binding energies of the  $SnV$  (-1.30 eV) [35] and the  $VO$  pairs (-1.32 eV) [36] they are different by only 0.02 eV. Given their similar stability what will be important in order to assess which pair will have the highest concentration is the relative concentration of tin,  $[Sn]$ , and oxygen,  $[O]$ . These can be linked to the concentrations of the  $SnV$  pair,  $[SnV]$ , and  $VO$  pairs,  $[VO]$  via mass action analysis<sup>37</sup>

$$\frac{[SnV]}{[Sn][V]} = \exp\left[\frac{-E_b(SnV)}{k_B T}\right] \quad (1)$$

$$\frac{[VO]}{[O][V]} = \exp\left[\frac{-E_b(VO)}{k_B T}\right] \quad (2)$$

Where  $[V]$  is the concentration of the  $V$ ,  $k_B$  is Boltzmann's constant and  $T$  is the temperature. As the binding energies of  $SnV$  and  $VO$  are approximately equal:

$$\frac{[SnV]}{[VO]} = \frac{[Sn]}{[O]} \quad (3)$$

This simple relation indicates that the capture efficiency of  $V$  by Sn and O is directly related to the initial concentrations of  $[Sn]$  and  $[O]$ . Therefore, in Sn-poor sample it is expected that the  $[VO]$  concentration will be more than 3 times higher than  $[SnV]$ , whereas for the Sn-rich sample the relative concentration of  $[SnV]$  will be an

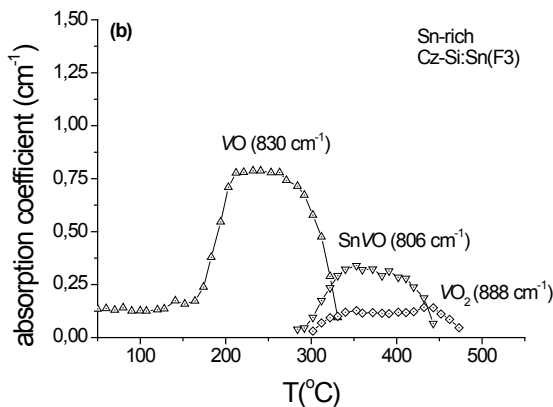


Fig. 1. The thermal evolution of the  $VO$ , the  $VO_2$  and the  $SnVO$  defects for the (a) Sn-poor and (b) Sn-rich samples.



order of magnitude higher than  $[VO]$ . Considering Fig. 1 we estimate an Sn concentration of  $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  for the Sn-poor sample and  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for the Sn-rich sample.

Considering the mass action analysis arguments discussed above there are two strategies that can be implemented: (A) dope with Sn at concentrations that exceed the concentration of oxygen in the lattice and (B) dope with other isovalent dopants, which attract vacancies with binding energies higher than that of the A-center. Can these point defect engineering strategies be applied to other related materials and issues?

Moving our focus to alternative substrates such as Ge similar arguments can be used. In Ge, the SnV pair is bound by  $-0.64 \text{ eV}$ , [38] whereas the VO by  $-0.45 \text{ eV}$ . [39] Therefore, in Ge the SnV is more stable compared to VO by about  $-0.2 \text{ eV}$  in contrast to Si where the two pairs were almost equally bound. Considering again mass action analysis arguments in the case of Ge:

$$\begin{aligned} \frac{[SnV]}{[VO]} &= \frac{[Sn]}{[O]} \exp\left[\frac{-E_b(SnV) + E_b(VO)}{k_B T}\right] = \\ &= \frac{[Sn]}{[O]} \exp\left(\frac{0.19 \text{ eV}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (4).$$

Therefore there is an enhancement of the trapping of Sn by the temperature dependent factor  $\exp(0.19 \text{ eV}/k_B T)$ . This is an important difference in the behavior of Sn-doped Si and Ge. For example, if we consider that  $[Sn] = [O] = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  at  $443 \text{ K}$  (i.e. the point where SnV in Si dissociates) the ratio  $[SnV]/[VO]$  will be 1 for Si but 145 for Ge. Therefore, the trapping of V by Sn in Ge is at least two orders of magnitude higher than in Si.

This treatment assumes that there are no other competing V-related clusters at the temperature range where the VO and SnV pairs exist and that the  $[V]$  is constant between the two samples. Also mass action analysis corresponds to the equilibrium behaviour of defects towards which the system tries to evolve. Finally,

Table I.

Calculated binding energies (eV) for the capture of V by  $O_i$  or oversized isovalent dopants in Si and Ge.

Defect reaction	Si	Ge
$V + O_i \rightarrow VO$	$-1.32^a$	$-0.45^d$
$V + Ge \rightarrow GeV$	$-0.27^b$	-
$V + Sn \rightarrow SnV$	$-1.30^b$	$-0.64^e$
$V + Zr \rightarrow ZrV$	-	$-1.89^f$
$V + Hf \rightarrow HfV$	-	$-1.85^f$

<sup>a</sup>-[36]; <sup>b</sup>-[35]; <sup>c</sup>-[.]; <sup>d</sup>-[39]; <sup>e</sup>-[38]; <sup>f</sup>-[44]

the kinetics can play a role hindering the system to reach the equilibrium state.

Interestingly the recent study of Markevich *et al.* [40] correlated the association of Sn-V in phosphorous (P) doped Ge with the suppression of the transient enhanced diffusion of P. The suppression of the vacancy-mediated diffusion of *n*-type dopants such as P in Ge is a matter of active research and a range of codoping strategies have been proposed. [41-43] The introduction of an isovalent dopant in Ge with a high binding energy with respect to V would readily form pairs with vacancies that will have increased thermal stability. In a recent DFT work [44] (using the same methodology as in [36, 38, 43]) it is calculated that the binding energies of the zirconium-V (ZrV) and hafnium-V (HfV) pairs in Ge are  $-1.89 \text{ eV}$  and  $-1.85 \text{ eV}$  respectively. Therefore, we propose that doping with Hf or Zr can prove an efficient strategy to trap vacancies in clusters thus constraining their participation in defect processes such as the formation of A-centers or the enhanced diffusion of *n*-type dopants.

In essence A-centers and oxygen-related clusters in Ge can be effectively completely annihilated by the addition of Sn of equal content to oxygen. Considering oxygen interstitials in Ge have a significantly lower concentration than in Si and that Sn can be dissolved in the Ge lattice for concentrations up to at least 10% (i.e. far higher than the O existing in Ge) this point defects engineering strategy will be effective. The present approach does not consider the kinetics of the processes and how the inclusion of Sn might impact other dopants existing in the device. For example, in *n*-type doped regions phosphorous will also be present at high concentrations. In recent density functional theory studies by Tahini *et al.* [45,46] it was calculated that Sn traps vacancies and that codoping P with large isovalent dopants such as Sn or Hf will lead to the retardation of P. This in turn is important as P is a fast diffusing dopant in Ge hindering the formation of well defined regions that are crucial for devices. The inclusion of Sn or Hf will result in the suppression of the VO concentration and the phosphorous diffusion.

The experimental results determine that the production of VO defect is largely suppressed in Sn-doped Si due to the capture of vacancies by the Sn atoms. This in turn leads to the reduction of the conversion of VO to VO<sub>2</sub> due to the formation of SnVO clusters. Using mass action analysis it is calculated that the key is to capture the lattice vacancies. There are two point defect strategies that can be implemented to control the concentration of A-center: (A) dope with Sn at concentrations that exceed the concentration of oxygen in the lattice and (B) dope with other isovalent dopants, which attract vacancies with binding energies higher than that of the A-center. In Ge it is calculated that the Sn trapping of vacancies will be enhanced by a temperature dependent factor. Finally, we propose that doping Ge with Zr or Hf is an efficient way to

trap vacancies and suppress the VO formation. The present work illustrates how DFT calculations can initiate actions for the point defect engineering of materials.

1. S. G. Cloutier, P. A. Kossyrev, and J. Xu, *Nat. Mater.* **4**, 877 (2005).
2. E. Rotem, J. M. Shainline, and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 051127 (2007).
3. C. Claeys, E. Simoen, *Germanium-based technologies: from materials to devices*, Elsevier, 2007.
4. Y. Smimizu, M. Uematsu, K. M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 095901 (2007).
5. G. D. Watkins, *J. Appl. Phys.* **103**, 106106 (2008).
6. A. Chroneos, R. W. Grimes, and H. Bracht, *J. Appl. Phys.* **105**, 016102 (2009).
7. R. Kube, H. Bracht, A. Chroneos, M. Posselt, and B. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **106**, 063534 (2009).
8. D. D. Berhanuddin, M. A. Lourenço, R. M. Gwilliam, and K. P. Homewood, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2709 (2012).
9. K. Murata, Y. Yasutake, K. Nittoh, S. Fukatsu, and K. Miki, *AIP Adv.* **1**, 032125 (2011).
10. A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and P. Pochet, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 241901 (2011).
11. N. A. Stolwijk and L. Lerner, *J. Appl. Phys.* **110**, 033526 (2011).
12. C. Gao, X. Ma, J. Zhao, and D. Yang, *J. Appl. Phys.* **113**, 093511 (2013).
13. H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and U. Schwingenschlögl, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 052101 (2013).
14. R. C. Newman and R. Jones, in *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals*, edited by F. Shimura (Academic, Orlando, 1994), Vol. 42, p. 289.
15. C. A. Londos, N. V. Sarlis, and L. G. Fytros, in *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, edited by R. Jones (Kluwer Academic, Dordrecht, 1996), p. 477.
16. L. C. Kimerling, in *Radiation Effects in Semiconductors*, edited by N. B. Urli and J. W. Corbett (IOP, London, 1977), p. 221.
17. C. A. Londos, *Phys. Stat. Sol. A* **92**, 609 (1985).
18. J. W. Corbett, G. D. Watkins, and R. S. McDonald, *Phys. Rev.* **135**, A1381 (1964).
19. G. D. Watkins, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **16**, 13 (1969).
20. L. C. Kimerling, M. T. Asom, J. L. Benton, P. J. Drevinsky, and C. E. Cafer, *Mater. Sci. Forum* **38-41**, 141 (1989).
21. M. R. Bauer, C. S. Cook, P. Aella, J. Tolle, J. Kouvetakis, P. A. Crozier, A. V. G. Chizmeshya, D. J. Smith, and S. Zollner, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3489 (2003).
22. S. Takeuchi, Y. Shimura, O. Nakatsuka, S. Zaima, M. Ogawa, and A. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 231916 (2008).
23. A. Chroneos, C. Jiang, R. W. Grimes, U. Schwingenschlögl, and H. Bracht, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 252104 (2009).
24. A. Chroneos, C. Jiang, R. W. Grimes, U. Schwingenschlögl, and H. Bracht, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 112101 (2009).
25. R. Roucka, Y. Y. Fang, J. Kouvetakis, A. V. G. Chizmeshya, and J. Menendez, *Phys. Rev. B* **81**, 245214 (2010).
26. J. J. Pulikkotil, A. Chroneos, and U. Schwingenschlögl, *J. Appl. Phys.* **110**, 036105 (2011).
27. C. Claeys, E. Simoen, V. B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, *J. Electrochem. Soc.* **146**, G738 (2001).
28. A. Chroneos, C. A. Londos, and E. N. Sgourou, *J. Appl. Phys.* **110**, 093507 (2011).
29. E. N. Sgourou, D. Timerkaeva, C. A. Londos, D. Aliprantis, A. Chroneos, D. Caliste, and P. Pochet, *J. Appl. Phys.* **113**, 113506 (2013).
30. See supplementary material at ... for details regarding the experimental methodology and infrared spectra.
31. G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **12**, 4383 (1975).
32. B. G. Svensson, J. Svensson, G. Davies, and J. W. Corbett, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2257 (1987).
33. A. Brelot, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **19**, 220 (1992).
34. L. I. Khirunenko, O. O. Koibzar, Yu. V. Pomozov, M. G. Sosnin, and M. O. Tripachko, *Physica B* **340-342**, 541 (2003).
35. A. Chroneos, *Phys. Stat. Sol. B* **244**, 3206 (2007).
36. A. Chroneos and C. A. Londos, *J. Appl. Phys.* **107**, 093518 (2010).
37. F. A. Kröger and V. J. Vink, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1956), Vol. 3, p. 307.
38. A. Chroneos, H. Bracht, R. W. Grimes, and B. P. Uberuaga, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 172103 (2008).
39. A. Chroneos, C. A. Londos, and H. Bracht, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 453 (2011).
40. V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, V. V. Litvinov, Yu. M. Pokotilo, S. B. Lastovskii, J. Coutinho, A. Carvalho, M. J. Rayson, and P. R. Briddon, *J. Appl. Phys.* **109**, 083705 (2011).
41. S. Brotzmann, H. Bracht, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, E. Simoen, E. E. Haller, J. S. Christensen, and P. Werner, *Phys. Rev. B* **77**, 235207 (2008).
42. P. Tsouroutas, D. Tsoukalas, H. Bracht, *J. Appl. Phys.* **108**, 024903 (2010).
43. G. Impellizzeri, S. Boninelli, F. Priolo, E. Napolitani, C. Spinella, A. Chroneos, and H. Bracht, *J. Appl. Phys.* **109**, 113527 (2011).
44. A. Chroneos and A. Dimoulas, *J. Appl. Phys.* **111**, 023714 (2012).
45. H. Tahini, A. Chroneos, R. W. Grimes, and U. Schwingenschlögl, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 162103 (2011).
46. H. A. Tahini, A. Chroneos, R. W. Grimes, U. Schwingenschlögl, and H. Bracht, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 367 (2013).

PACS: 66.70.+f, 63.20. Ls

УДК 536.48, 539.2

## Перенос тепла в пластических фазах молекулярных кристаллов

В.П. Ревякин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,*

*Revyakin@ilt.kharkov.ua*

Рассмотрена изохорная теплопроводность молекулярных кристаллов в пластической фазе при температурах порядка и выше Дебаевской. Показано, что дополнительной причиной роста изохорной теплопроводности может являться увеличение скорости звука вследствие сильного трансляционно-ориентационного взаимодействия.

**Ключевые слова:** изохорная теплопроводность, молекулярные кристаллы, фононы.

Розглянута ізохорна теплопровідність молекулярних кристалів у пластичній фазі при температурах порядку й вище Дебаєвської. Показано, що можливою додатковою причиною зростання ізохорної теплопровідності, може бути збільшення швидкості звуку, внаслідок сильної трансляційно-орієнтаційної взаємодії.

**Ключові слова:** ізохорна теплопровідність, молекулярні кристали, фонони.

It is considered isochoric thermal conductivity of molecular crystals in a plastic phase at temperatures of the order of Debye ones and above them. It is shown that the possible reason of growth isochoric thermal conductivity, can be an increase of speed of sound because of strong transmission-orientation co-operation.

**Keywords:** isochoric thermal conductivity, molecular crystals, phonons.

Сведения о теплопроводности, с одной стороны, служат источником важной информации о динамике кристаллической решетки а, с другой стороны, необходимы при решении самых разнообразных задач. Поскольку теплопроводность определяется одновременным действием многих факторов и механизмов, истолкование экспериментальных результатов представляет собой довольно сложную задачу. Поэтому для определения общих закономерностей теплопроводности и создания теории важно исследовать, прежде всего, теплопроводность простейших систем. Удобными объектами в этом плане являются молекулярные криокристаллы. В молекулярных кристаллах в зависимости от вещества и температуры характер вращательного движения молекул может меняться в широких пределах: от либраций на малые углы в ориентационно упорядоченных фазах (ОУ) до быстрых реориентационных прыжков и заторможенного или практически свободного вращения в ориентационно-разупорядоченных (ОР или пластических) фазах.

Различные теоретические оценки, выполненные с учётом трёхфононных процессов рассеяния [1, 2, 3] предсказывают, что при температурах порядка и выше Дебаевской

$T \geq \Theta_D$  фононная теплопроводность кристаллической решетки должна быть обратно пропорциональна температуре  $\Lambda \sim 1/T$ . Для выполнения закона  $\Lambda \propto 1/T$  необходимо, чтобы объем кристалла оставался неизменным поскольку параметр решетки, температура Дебая и параметр Грюнайзена – зависят от объема даже при постоянной температуре [4]. Это условие особенно важно учитывать при относительно высоких температурах, когда коэффициенты термического расширения велики. В случае простейших систем, а именно, отвердевших инертных газов изохорная теплопроводность отклоняется от зависимости  $\Lambda \propto 1/T$  только на 20-25% при предплавильных температурах, что связано с ангармоническими перенормировками закона дисперсии фононов при фиксированном объеме [5]. Количественное описание отклонений изохорной теплопроводности от зависимости  $\Lambda \propto 1/T$  не проводилось из-за сложности предложенной выше модели и по настоящее время отсутствует.

В принципе, трансляционные и ориентационные виды движения в молекулярных кристаллах вообще не являются независимыми, а реализуются в виде связанных трансляционно-ориентационных колебаний. Основная трудность описания ориентационной подсистемы состоит в значительной ангармоничности

либрационных движений. Ангармонические эффекты для вращательной подсистемы существенны даже при температурах, много ниже температур ориентационного упорядочения этих кристаллов, в то время как трансляционные колебания достаточно хорошо могут быть описаны в гармоническом приближении [6]. При низких температурах, когда фононные и либронные ветви достаточно хорошо разделены, перенос тепла коллективными вращательными возбуждениями молекул (либронами) обычно предполагается малым вследствие узости либронных зон, а фононы, формирующие поток тепла, рассеиваются как на фононах, так и на либронах [7], что увеличивает тепловое сопротивление по сравнению, например, с инертными газами. С ростом температуры фонон-либронное взаимодействие усиливается, и тепло начинает переноситься смешанными трансляционно-ориентационными модами. Это приводит, как к дополнительному рассеянию из-за сильного ангармонизма либрационных колебаний, так и добавочному теплопереносу.

В случае сильного рассеяния фононов, теория предсказывает слабую зависимость теплопроводности  $\lambda$  от температуры [8].

Таким образом, существующие теории предсказывают уменьшение решеточной теплопроводности с ростом температуры в области

высоких температур  $T \geq \Theta_D$ , или же выход ее на постоянную величину.

В исследованиях изохорной теплопроводности было показано, что существует группа диэлектрических кристаллов в которых наблюдается рост изохорной теплопроводности при высоких температурах. Подобное поведение типично для ОР фаз молекулярных кристаллов и обычно связывается с ослаблением рассеяния фононов на вращательных возбуждениях молекул [9,10], однако, это может быть не единственной причиной возрастания теплопроводности. Ориентационно-разупорядоченные или пластические фазы образуют молекулярные кристаллы, состоящие из глобулярных, высоко-симметричных молекул, характерной особенностью которых является высокая ориентационная подвижность молекул в узлах кристаллической решетки. В некоторых случаях (водород, метан) вращение может приближаться к свободному при предплавильных температурах [11].

В современной теории предполагается, что тепло переносится фононами, которые являются квантами энергии каждой моды колебаний. Выражение для решеточной теплопроводности в приближении времен релаксации имеет вид:

$$\Lambda = \frac{1}{3} v \int l(x) C(x) dx \quad (1)$$

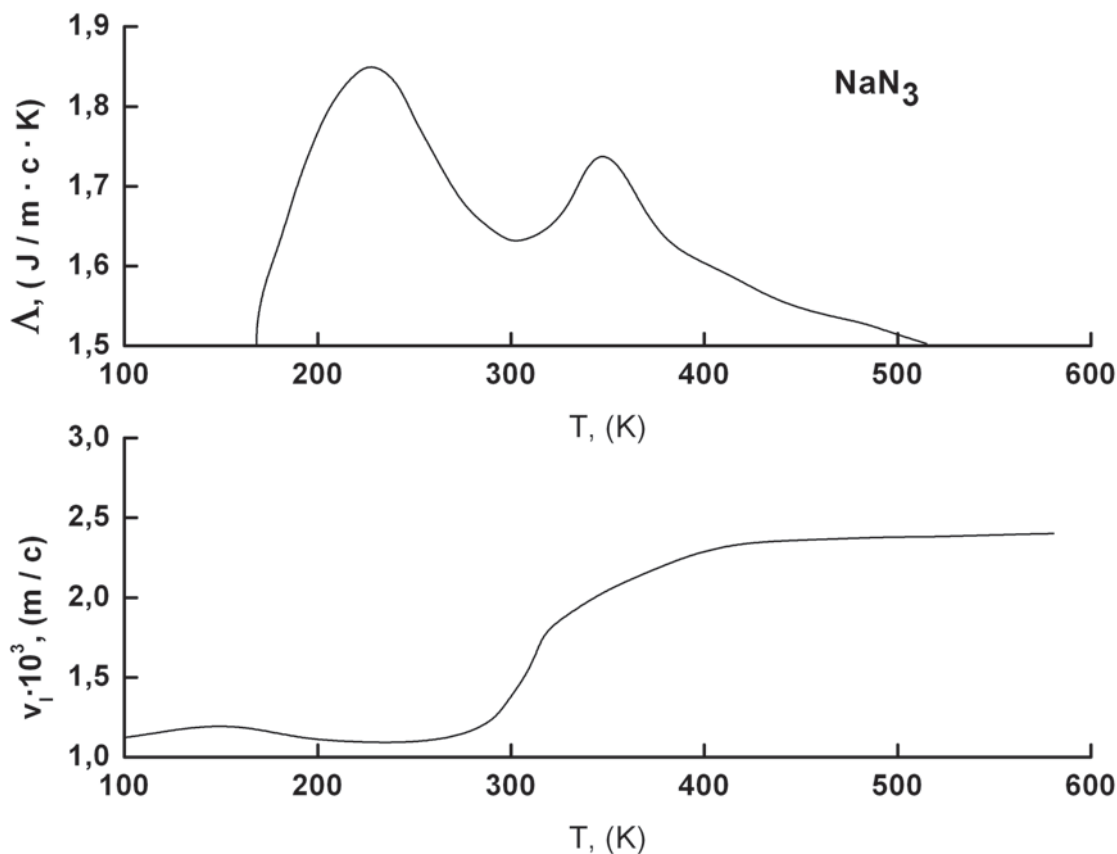


Рис. 1 Изобарная теплопроводность и продольная скорость звука азиды натрия NaN<sub>3</sub> данные работы [13]

Где  $v$  – скорость звука (считается постоянной величиной),  $l(x)$  – длина свободного пробега фононов,

$C(x)$  – теплоемкость,  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  безразмерный

параметр. При температурах выше Дебаевской  $T \geq \Theta_D$  теплоемкость  $C(x)$  – имеет постоянную величину, а длина свободного пробега фононов  $l(x)$  – ограничивается непосредственным взаимодействием между фононами и уменьшается с ростом температуры, однако она не может стать меньше половины длины волны фонона  $\lambda/2$  [4]. Из выражения (1) видно, что рост изохорной теплопроводности в пластических фазах молекулярных кристаллов можно описать в рамках существующей теории если предположить, что с ростом температуры увеличивается скорость распространения фононов. Скорость распространения упругих волн в твердой среде – как продольных, так и поперечных определяется упругостью и плотностью среды. На скорость звука влияют особенности молекулярной структуры, силы межмолекулярного взаимодействия и плотность упаковки молекул. Увеличение скорости звука означает – увеличение упругости среды, которое может быть связано с сильным трансляционно-ориентационным взаимодействием в молекулярных кристаллах в пластической фазе.

Следует подчеркнуть, что измерение скорости звука при постоянном объеме в случае молекулярных кристаллов является трудной экспериментальной задачей, поэтому в литературе обычно приводятся данные о скоростях звука полученные при постоянном давлении.

В пользу предположения о возрастании скорости звука в пластических фазах молекулярных кристаллов говорят следующие экспериментальные факты:

1. Аномальная зависимостью скорости звука в  $\beta$  - фазе кислорода  $O_2$  ( $\beta$  - фаза предшествует пластической  $\gamma$  – фазе). Температурная зависимость скорости звука практически постоянна для продольных мод и возрастает для поперечных [6, 12]. К сожалению, литературе отсутствуют какие-либо данные о скорости звука в  $\gamma$ - фазе.

2. В работе [13] методом бриллюэновского рассеяния были определены упругие константы в пластической фазе для  $CCl_4$ . Обнаружено аномально высокое соотношение скоростей звука в направлениях  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  по сравнению с отвердевшими инертными газами.

3. Увеличение скорости звука в пластической фазе экспериментально наблюдалось в кристаллах азиды натрия  $NaN_3$  [14].

Кристаллы азиды натрия  $NaN_3$  относятся к группе ионно-ковалентных кристаллов. Ориентационная подвижность молекул в узлах кристаллической решетки

связана с величиной барьеров препятствующих вращению. В ионно-ковалентных кристаллах (в отличие от молекулярных кристаллов) эти барьеры, как правило, достаточно велики, поэтому фазовый переход в пластическую фазу в этих кристаллах происходит при более высоких температурах. На рисунке 1 приведена температурная зависимость теплопроводности и продольной скорости звука для азиды натрия взятые из [14]. Подобная необычная температурная зависимость теплопроводности (второй максимум в ОР фазе) наблюдается и в случае метана [10].

### Выводы

Возможной дополнительной причиной роста изохорной теплопроводности в пластических фазах молекулярных кристаллов, может являться увеличение скорости звука вследствие сильного трансляционно-ориентационным взаимодействием, однако, для более определенных выводов необходимы дополнительные эксперименты и более тщательный теоретический анализ.

1. Ахиезер А.И. -ЖЭТФ, 1940, 10, № 12, с. 1354-1362.
2. Roufosse M., Klemens P.G. -Phys. Rev. B, 1973, 7, № 12, p. 5379-5386.
3. Дж. Займан. Принципы теории твёрдого тела.: М. Мир, 1966, 416 С.
4. G.A. Slack, Solid State Phys. 34,1 (1979).
5. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, М.А. Стржемечный, С.А. Смирнов, ФНТ, 14, 1, 90 (1988).
6. Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals, Handbook, edited by V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrilko, and A. P. Isakina (Begell house, inc. New York, Walingford, U.K., 1998).
7. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, В.П. Ревякин, С.А. Смирнов, ФНТ, 21, 102 (1995) [Low Temp. Phys., 21, 78 (1995)].
8. D.G. Cahill, S.K. Watson and R.O. Pohl, Phys. Rev.B. 46,6131 (1992).
9. В.А. Константинов, В.Г. Манжелий, С.А. Смирнов, УФЖ., 37, 757 (1992).
10. V. A. Konstantinov, V.G.Manzhelii, S.A.Smirnov, V.P.Revyakin. Physica B., -1999, №3, 262, -P. 421-425.
11. Physics of cryocrystals. Eds. V.G. Manzhelii, Yu. Freiman.- Woodbury, New York: AIP PRESS, (1997).
12. L.M. Tarasenko, Thermophysical Properties of substances and Materials 18, 72 (1981) (in Russian).
13. Zuk J., Kiefte H., Clouter M.J. Elastic constants of the orientationally disordered phase Ib of  $CCl_4$  // J. Chem Phys. – 1991. - Vol. 95, № 3. - P. 1950 – 1953.
14. В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева //Известия Томского политехнического университета. 2004. т. 307. № 6 с. 11-17.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ  
журналу “Вісник ХНУ. Серія “Фізика”

У журналі друкуються статті, короткі по відомлення, в яких наведенні оригінальні результати теоретичних та експериментальних досліджень і обзори з актуальних проблем за тематикою видання (загальний об’єм не більше 15 сторінок).

Мова статей – українська, російська та англійська.

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛУ

1. Теоретична фізика
2. Фізика твердого тіла
3. Фізика низьких температур
4. Фізика магнітних явищ
5. Оптика та спектроскопія
6. Загальні питання фізики (математичні методи, методика викладання: фізичного експерименту та інші).

ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

До рукопису повинно входити: титульний лист з назвою статті; ініціали та прізвища авторів; поштова адреса закладу де виконана робота; класифікаційний індекс за системами PACS та УДК; анотація на окремому аркуші з прізвищем та ініціалами авторів і назвою статті українською, російською та англійською мовами; основний текст статті; список літератури; підписи під малюнками; малюнки, таблиці та ілюстрації.

Текст рукопису треба роздрукувати на принтері з подвійним інтервалом на аркуші формату А4 (210x297) з полями ліворуч, праворуч, зверху і знизу по 2,5 см, шрифтом розміром 14 pt гарнітурою Times New Roman.

Електронний варіант повинен відповідати наступним критеріям: текст у форматі Microsoft Word версії 2003, вирівнювання по лівому краю, розмір шрифту 10 pt, гарнітура Times New Roman, без відступів і виступів, без відступів після абзаців, без прописних букв у назвах, букви звичайні рядкові, накреслення жирного й курсивного шрифту не припустимо, формули повинні бути набрані в MathType (не нижче версії 5.0), у формулах кирилиця не припустима, символи з нижніми й верхніми індексами набирати в Microsoft Word, ширина формули не більше 70 мм, графіки та ілюстрації подаються в графічному форматі, кольорова модель потрібна бути чорно-біла (gray scale), розрізнення не менше 300 dpi, поширення файлів потрібно бути \*.jpg, шириною в одну чи дві колонки, для однієї колонки розміри: завширшки 8 мм, для двох колонок – 16 мм.

ОФОРМЛЕННЯ ГРАФІКІВ

Товщина ліній не більш 0,5 мм, але не менш 0,18 мм. Величина літер на підписах не більш 14 pt, але не менш 10 pt, гарнітура Arial.

ПРИКЛАД ОФОРМЛЕННЯ СПИСКУ ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, Наука, М. (1978), 730 с.
2. И.И. Иванов. ФТТ, 25, 7, 762 (1998).
3. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

ДО РЕДАКЦІЇ НАДАЄТЬСЯ

1. Два роздрукованих примірника статті, які підписані авторами.
2. Електронну версію рукопису та контакти для спількування за авторами, треба надіслати електронною поштою, **тільки** на адресу **vestnik\_phy@mail.ru**.
3. Направлення від установи де виконувалася робота і акти експертизи у двох примірниках; адресу, прізвище, повне ім’я та батькові авторів; номери телефонів, Е-mail, а також зазначити автора для спілкування.

Матеріали треба направляти за адресою: Редакція журналу «Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія: фізика», Криловському В.С., фізичний факультет, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. тел. (057)-707-53-83, e-mail: vladimir.s.krylovskiy@univer.kharkov.ua

Наукове видання

Вісник Харківського національного університету  
імені В.Н.Каразіна

№ 1113

**Серія “Фізика”**

**випуск 20**

Збірник наукових праць

Українською, російською та англійською мовами.

Комп’ютерне верстання С.В. Лебедєв

Підписано до друку 27.06.2014. Формат 60x84 1/8.

Папір офсетний. Друк ризограф. Ум. друк. арк. 12,1. Обл.-вид. арк 13,7.

Тираж 100 пр. Ціна договірна. Зам. №

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна  
61022, Харків, майдан Свободи, 4.  
Тел.705-24-32

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.09

