Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 6, с. 367 – 373

Вынужденная диффузия скоррелированных примесей в пайерлсовском проводнике o-TaS_3

В. Е. Минакова[1], *А. М. Никитина, С. В. Зайцев-Зотов*

Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 июля 2010 г.
После переработки 31 июля 2010 г.
Принята к публикации 1 августа 2020 г.

Показано, что в ромбическом TaS_3 с дефектами закалки при изменении температуры в области ниже температуры пайерлсовского перехода $T < T_P$ возникает вынужденная диффузия дефектов, обусловленная их сильным взаимодействием с волной зарядовой плотности (ВЗП). Определены взаимосвязи между концентрацией дефектов закалки n и пороговым полем начала скольжения ВЗП E_T, а также сдвигом T_P, вызванным внесением дефектов: $E_T \propto n$ и $\Delta T_P \propto n$. Такой набор законов соответствует скоррелированному с ВЗП расположению дефектов по объему образца. Обнаружена обычная (без термоциклирования) диффузия дефектов закалки при $T \approx 300$ K, оценены ее коэффициент диффузии и высота энергетического барьера, что позволило прояснить наиболее вероятную природу дефектов. Это – примеси серы, внедренные во время закалки в ван-дер-ваальсовскую щель между цепочками и при $T < T_P$ частично упорядоченные благодаря взаимодействию с ВЗП. Это упорядочение существенно понижает высоту энергетического барьера вынужденной диффузии по сравнению с обычной диффузией при изменении пространственной конфигурации ВЗП в ходе термоциклирования, что приводит к появлению аномально высокой низкотемпературной вынужденной мобильности скоррелированных примесей.

DOI: 10.31857/S1234567820180056

Введение. Существует целый ряд физических систем, в которых при определенных условиях образуются упорядоченные в пространстве электронные сверхструктуры. Это – волны зарядовой и спиновой плотности (ВЗП и ВСП), вигнеровские кристаллы и решетки вихрей в сверхпроводниках II рода в магнитном поле. Взаимодействие таких сверхструктур с несовершенствами решетки (различными дефектами, примесями и т.д.) лежит в основе целого ряда эффектов. Среди них – пиннинг сверхструктуры, приводящий к появлению порогового значения усилия, необходимого для начала ее скольжения, а также разрушение дальнего порядка, вызывающее размытие и подавление перехода образования сверхструктуры по мере роста числа центров пиннинга.

Такой пиннинг в случае пайерлсовского проводника приводит к тому, что его вольт-амперные характеристики (ВАХ) линейны в малых электрических полях $E < E_T$, где E_T – пороговое значение, соответствующее началу скольжения ВЗП [1–4]. E_T зависит от концентрации центров пиннинга n и увеличивается с ее ростом. Температура пайерлсовского перехода T_P, наоборот, уменьшается с ростом n. В случае больших n пайерлсовский переход размывается из-за потери когерентности ВЗП [5].

Это поведение хорошо изучено экспериментально для таких центров пиннинга, как примеси замещения [6], ростовые [7] и радиационные [5, 8, 9] дефекты. В теории такой пиннинг также хорошо изучен. Он делится на коллективный (слабый) и индивидуальный (сильный) [2–4, 10, 11], а в более сложном случае содержит элементы обоих видов пиннинга [12–15]. При слабом пиннинге вызванный наличием центров пиннинга сдвиг температуры перехода $\Delta T_P \propto n$ и $E_T \propto n^2$. При сильном пиннинге $\Delta T_P \propto \sqrt{n}$ и $E_T \propto n$. Значит, в обоих случаях верен закон $\Delta T_P \propto \sqrt{E_T}$. Во всех описанных случаях центры пиннинга не взаимодействуют и разупорядочены. Ниже такой пиннинг, осуществляемый нескоррелированными локальными несовершенствами решетки, мы будем называть обычным пиннингом.

Структура квазиодномерных (q-1D) проводников с ВЗП (o-TaS_3, $NbSe_3$ и др.) состоит из металлических цепочек, соединенных взаимодействием ван дер Ваальса. В o-TaS_3 пайерлсовская щель, затрагивающая всю поверхность Ферми, открывается при

[1] e-mail: mina_cplire@mail.ru

$T_P \approx 220$ К, и вплоть до $T \approx 80$ К омическая проводимость ($E < E_T$) следует активационному закону с энергией активации $\Delta \approx 850$ К [1].

Способ термической интеркаляции примесей In из контактов в межцепочечные промежутки кристалла $\mathrm{NbSe_3}$ предложил Гилл (Gill) [16]. Он обнаружил способность таких примесей передвигаться на межатомные расстояния при взаимодействии с движущейся ВЗП. Он же первым обратил внимание на проблемы описания взаимодействия ВЗП с примесями внедрения. Гилл считал созданный ими пиннинг ВЗП обычным слабым пиннингом. Но для объяснения полученных результатов ему пришлось предположить, что взаимодействие осуществляется между In и дислокациями ВЗП, а для снятия возникших при этом противоречий с моделью упругой ВЗП, описывающей слабый пиннинг [10, 11], внести в нее поправки.

В недавней работе [17] было экспериментально показано, что в кристаллах o-$\mathrm{TaS_3}$, подвергшихся быстрому охлаждению (закалке) во время синтеза, наблюдается новый, ранее неизвестный тип пиннинга. Оказалось, что свойства этого пиннинга принципиально отличаются от свойств обычного пиннинга в пайерлсовских проводниках. Во-первых, нарушается соотношение $\Delta T_P \propto \sqrt{E_T}$. Во-вторых, обнаруженный пиннинг нестабилен – он может быть существенно ослаблен и даже полностью устранен в процессе термоциклирований образца в области температур $T < T_P$, в то время как выдержка при комнатной температуре на него не оказывает практически никакого действия. В-третьих, пайерлсовский переход почти не размыт, несмотря на чрезвычайно низкие начальные значения T_P (и, соответственно, большие E_T). Поэтому резкость перехода почти не изменяется при существенном росте T_P (и значительном ослаблении пиннинга) при термоциклированиях. Была высказана гипотеза о том, что обнаруженный пиннинг может осуществляться протяженными макроскопическими объектами, которые устроенны таким образом, чтобы не разрушать дальний порядок. Также было предположено, что такими объектами могли бы быть дислокации кристаллической решетки, поскольку они часто возникают при закалке и способны сравнительно легко перемещаться по кристаллу [18, 19].

Цель данной работы – прояснить природу дефектов закалки, особенности их взаимодействия с ВЗП, а также механизм их вывода из кристалла при термоциклировании. Мы показываем, что стимулированное термоциклированиями уменьшение концентрации дефектов вызвано их вынужденной диффузией. В свою очередь, причиной вынужденной диффузии дефектов закалки является их сильное взаимодействие с ВЗП, заставляющее их частично упорядочиваться в пространстве и коррелированно отслеживать изменения пространственной конфигурации ВЗП при изменении T. И, наконец, сравнивая данные по диффузии In в пайерлсовских проводниках [16, 20] с результатами нашего исследования, мы делаем вывод, что дефектами закалки, вероятнее всего, являются атомы серы, внедренные при закалке в межцепочечное пространство кристалла и пространственно скоррелированные благодаря взаимодействию с ВЗП. А значит, пиннинг, осуществляемый примесями внедрения, является слабым пиннингом скоррелированных примесей и описывается законами $E_T \propto n$ и $\Delta T_P \propto n$.

Эксперимент. Для синтеза кристаллов o-$\mathrm{TaS_3}$ (8 ростовых партий) использовался стандартный метод газофазного транспорта. Детали описаны в [17]. Избыток S (≈ 10 %) играл роль транспортного агента. Дефекты создавались с помощью закалки – по окончании синтеза ампула быстро вынималась из зоны роста и опускалась горячим концом в воду. При этом избыток S устранялся с поверхности кристаллов.

Для исключения влияния размерных эффектов на T_P и E_T [21] выбирались кристаллы, соответствующие случаю трехмерного пиннинга: поперечные размеры составляли, как правило, 1–10 мкм, а длины $L \approx 1.8$–3 мм. Контакты с сопротивлением $\lesssim 10$ Ом изготавливались холодной пайкой индием.

Основные характеристики качества кристалла, величины T_P и E_T, извлекались из температурной зависимости омической проводимости $G(T)$ и ВАХ соответственно. Зависимости $G(T)$ измерялись в режиме заданного напряжения при условии $E \ll E_T$. В большей части экспериментов измерения $G(T)$ проводились по стандартной схеме термоциклирования – при охлаждении от 300 до 77 К со скоростью 2 К/мин. Иногда использовались нестандартные режимы термоциклирования, в частности, охлаждения до 8 К. Величина T_P определялась по максимуму температурной зависимости $-d\ln G/d(1/T)$. ВАХ измерялись после приложения электрического поля больше порогового для удаления метастабильности ВЗП [1]. Значение E_T определялось по началу слабой (~ 1 %) нелинейности зависимости $G \equiv I/V$ от E. Все измерения проводились в двухконтактной конфигурации. Точность измерения и стабилизации температуры была лучше 0.1 К.

Вынужденная диффузия дефектов закалки и основные законы нового пиннинга. Очень низкая начальная величина $T_P \approx 189$–200 К была критерием при отборе кристаллов с большим количеством дефектов закалки из свежесинтезированных партий. В таких кристаллах ($\approx 10\,\%$ от общего количества) с каждым новым измерением $G(T)$ наблюдался необычный и очень существенный рост T_P, сопровождающийся уменьшением E_T. Остальные кристаллы содержали малое количество дефектов и имели стабильные свойства. T_P и E_T изменялись значительно, пока число термоциклирований N было мало. С ростом N кривые $T_P(N)$ и $E_T(N)$ выходили на насыщение, а T_P приближались к значениям, характерным для лучших образцов со стабильными свойствами 212–214 K. Такое поведение означает ослабление пиннинга из-за исчезновения дефектов в процессе термоциклирований. Часть термоциклирований (особенно при больших N) проводилась без измерений, поскольку наличие малых полей на образце $E \ll E_T$ не влияло на величину изменений T_P и E_T.

Наибольшему числу термоциклирований $N = 178$ подвергся образец # 1. Его зависимости $G(T)$ и $G(E)$ при первом и последнем термоциклировании, а также сильно нелинейные зависимости $T_P(N)$ и $E_T(N)$ приведены в [17]. В данной работе зависимости T_P и E_T представлены как функции от $\sqrt{N}$ на рис. 1c и d соответственно (красные кружки). Обе зависимости линейны при $N \lesssim 50$, а затем согласованно выходят на насыщение.

Покажем, что механизмом, выводящим дефекты из кристалла, является вынужденная диффузия, в которой роль времени играет число термоциклирований. В анизотропных материалах процесс диффузии идет преимущественно в направлении главной оси кристалла [18]. Предположим, что в момент времени $t = 0$ концентрация дефектов закалки n_0 постоянна на всей длине образца L, а на концах резко падает до нуля. С течением времени t на длине L_D от концов образца возникнет неоднородное распределение дефектов (подтверждено экспериментально в [17]), вызванное их выходом из кристалла. Такое распределение схематически показано на рис. 1b, для простоты будем считать, что n вблизи концов образца падает по линейному закону. Тогда средняя по длине образца концентрация оставшихся дефектов

$$\langle n\rangle = \frac{L - L_D}{L} n_0.$$

Процесс диффузии должен завершаться значительно быстрее в коротких образцах, поскольку длина диффузии $L_D \propto \sqrt{t}$. Оказалось, что не очень длительное хранение образцов с дефектами закалки при постоянной температуре (как комнатной, так

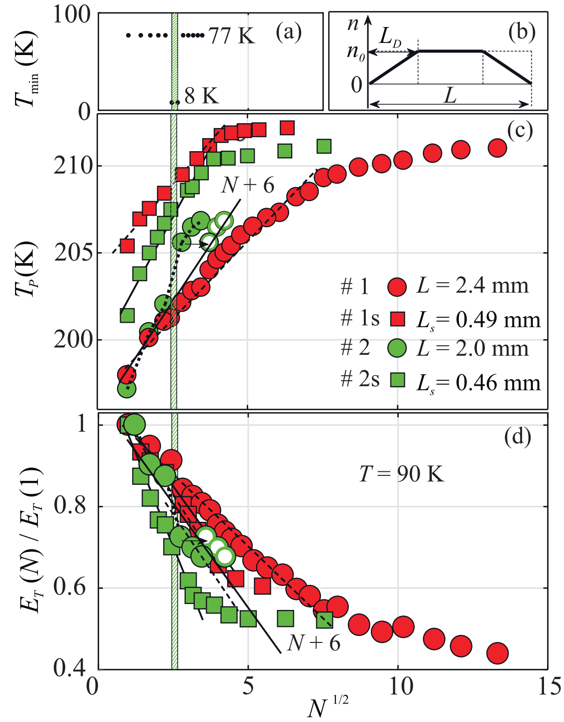

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Минимальная температура в каждом термоцикле для длинного образца # 2, 6-й и 7-й термоциклы – нестандартные. (b) – Схема изменения концентрации дефектов вдоль образца. (c) – Зависимости $T_P(\sqrt{N})$ для образцов разной длины. (d) – Зависимости $E_T(\sqrt{N})$, нормированные на $E_T(1)$, для тех же образцов. Стрелки на рис. (c) и (d) соединяют реально измеренные точки с зависимостями, ожидаемыми при стандартных измерениях. На рисунках (a), (c) и (d) – единая шкала абсцисс

и более низкой) слабо изменяет их характеристики (см. ниже). Поэтому в большинстве случаев этим зависящим от времени процессом можно пренебречь. Основные изменения T_P и E_T происходят во время термоциклирований. Поскольку все термоциклирования проводятся в одинаковых условиях, можно грубо считать, что $t \propto N$. То есть в случае диффузии должен наблюдаться закон $L_D \propto \sqrt{N}$. Тогда получим $\langle n\rangle - n_0 \propto -\sqrt{N}$.

Мы обнаружили, что экспериментально наблюдаемые изменения основных характеристик действительно следуют корневым зависимостям:

$$T_P(N) - T_P(1) \propto \sqrt{N}, \quad E_T(N) - E_T(1) \propto -\sqrt{N}.$$

Это позволило установить совокупность основных законов, описывающих новый пиннинг в o-TaS_3:

$$\Delta T_P \propto \langle n\rangle, \quad E_T \propto \langle n\rangle.$$

Следовательно, экспериментально установленная связь между обеими величинами описывается законом $\Delta T_P \propto E_T$, отличным от закона $\Delta T_P \propto \sqrt{E_T}$, характерного для обычного пиннинга (как сильного, так и слабого). Именно линейный закон $\Delta T_P \propto E_T$ наблюдали для образцов с дефектами закалки при разных температурах измерения $E_T(T)$ в [17].

Закон $E_T \propto n$ для пиннинга дефектами закалки схож с законом для обычного сильного пиннинга, что позволяет оценить изменение концентрации дефектов Δn в образце # 1. Используя экспериментально полученную в работе [5] взаимосвязь $\Delta n \approx \Delta E_T \times 10^{-5}$ ат. %/(В $\cdot$ см$^{-1}$) для пиннинга сильными примесями в o-TaS$_3$, получим $\Delta n = 3 \cdot 10^{-5}$ ат. %.

Рисунки 1 c и d позволяют сравнить зависимости $T_P(\sqrt{N})$ и $E_T(\sqrt{N})$ в случае длинных образцов # 1 и 2 и их укороченных вариантов # 1s и 2s (оставлена центральная часть длиной $L_s \lesssim 0.25L$). Линейность зависимостей $T_P(\sqrt{N})$ и $E_T(\sqrt{N})$, а также их больший наклон и более ранний и резкий выход на насыщение доказывают диффузионную природу наблюдаемого эффекта.

Зависимости $T_P(\sqrt{N})$ и $E_T(\sqrt{N})$ линейны только в том случае, когда все термоциклирования проводятся в одинаковых условиях. Масштаб изменений T_P и E_T в каждом термоцикле зависит от его параметров, в частности, от минимальной температуры $T_{\min}$, и увеличивается при охлаждении до более низких T. Так, для длинного образца # 2 термоциклы с номерами $N = 6$ и 7 (заштрихованная область на рис. 1) проводились по нестандартной схеме с $T_{\min} = 8$ K. Кривые $T_P(\sqrt{N})$ и $E_T(\sqrt{N})$ в этой области имеют резкий изгиб. Скорость диффузии в этих термоциклах больше, так как их эффект эквивалентен восьми термоциклированиям до $T_{\min} = 77$ K. Учет этой поправки дает линейные зависимости, которые были бы в случае стандартных измерений.

О необычном характере диффузии дефектов закалки при термоциклировании свидетельствуют следующие ее свойства. Эта диффузия практически отсутствует при $T > T_P$. Область ее наблюдения – при $T < T_P$, когда уже сформирована трехмерно упорядоченная ВЗП, причем состояние ВЗП должно сильно изменяться, что и происходит при термоциклировании за счет изменения волнового вектора ВЗП $q(T)$ [22, 23]. Так, наибольшая скорость диффузии наблюдается в той области низких T, где $q(T)$ изменяется наиболее сильно. Процессы, в которых q не изменяется, например, хранение образца при постоянной низкой температуре (даже при наличии электрического поля $E > E_T$), практически не оказывают влияния на диффузию. Полученные результаты позволяют сделать вывод: диффузия дефектов при низкотемпературном термоциклировании возникает вследствие их сильного взаимодействия с ВЗП, т.е. является вынужденной.

Диффузия дефектов закалки при комнатной температуре. Наблюдать обычную диффузию дефектов при $T \approx 300$ K можно на начальной стадии эволюции свойств образца, пока N мало. На рисунке 2a для образца # 4 приведены значения $T_{\min}$ во

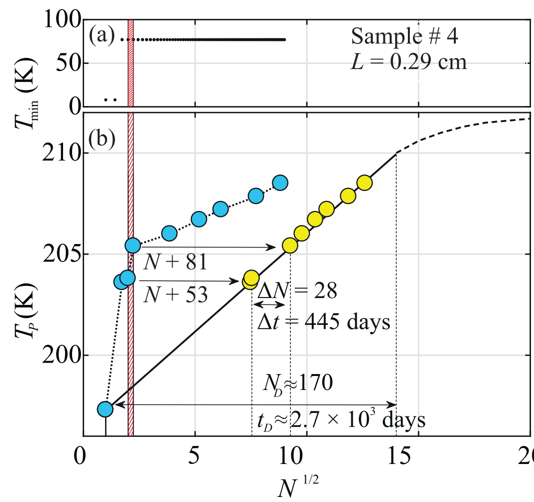

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – $T_{\min}$ в каждом термоцикле для образца # 4, 1-й и 2-й термоциклы – нестандартные. Между 4-м и 5-м термоциклами (заштрихованная область) образец хранился 445 дней при $T \approx 300$ K. (b) – Зависимость $T_P(\sqrt{N})$. Синие кружки – реально измеренные точки, желтые кружки – ожидаемая зависимость в случае стандартных измерений и без временно́й выдержки. Шкала абсцисс единая

всех проведенных термоциклах, из них 1-й и 2-й – нестандартные, в каждом было несколько добавочных охлаждений в области $8 < T_{\min} < 77$ K. Остальные термоциклы были стандартными, но между 4-м и 5-м (заштрихованная область) образец хранился $\Delta t = 445$ дней при $T \approx 300$ K. Измеренная зависимость $T_P(\sqrt{N})$ имеет огромное (более 6 K) изменение T_P после двух нестандартных термоциклов и более слабый скачок (≈ 2 K) после временно́й выдержки (рис. 2b). Соответствующее этому скачку изменение T_P связано с обычной диффузией, вызванной градиентом n. Оценка эффективности обоих процессов показала, что многократные охлаждения в первых двух термоциклах дали поправку $\Delta N = 53$, а для почти полуторагодовалой выдержки $\Delta N = 28$. Значит, эффект от хранения при $T \approx 300$ K (обычная диффузия) слаб по сравнению с эффектом от термоциклирований (вынужденная диффузия), и при обычных измерениях им можно пренебречь.

Оценим коэффициент обычной диффузии дефектов закалки D_{S300} при $T \approx 300$ K. Считаем (по аналогии с другими образцами), что зависимость $T_P(\sqrt{N})$ при $N \to \infty$ будет стремится к $T \approx 212$ K, а выход на насыщение начнется при $T \approx 210$ K. Тогда получим, что процесс диффузии, стартующий при $N = 1$, будет следовать корневому закону до $N_D \approx 170$, т.е. будет продолжаться в течение $t_D \approx 2.7 \cdot 10^3$ дней (более 7 лет!) или $\sim 2.3 \cdot 10^8$ с. Выход кривой $T_P(\sqrt{N})$ на насыщение происходит при $L_D \approx L/2$. Отсюда получаем, что $D_{S300} \sim 10^{-10}$ см^2/с. Оцененная величина D_{S300} близка к типичным значениям коэффициента диффузии примесей в металлах при $T \approx 300$ K и существенно больше, чем в кристаллических полупроводниках, таких как Si, Ge, GaAs и др.

Предположив, что дефекты закалки в o-TaS$_3$ являются обычными примесями, оценим высоту энергетического барьера их диффузии θ_S. Используем отношение законов диффузии для нашего случая и предельного случая, когда $T \to \infty$:

$$\left(\frac{L_D}{l_0}\right)^2 \approx \frac{t_D}{\tau_0} e^{-\theta_S/T},$$

где $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с – характерное время элементарного акта диффузии на межатомное расстояние $l_0 \approx$ $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ см при $T \to \infty$. Получим $\theta_S \approx 4830$ K.

Проанализируем данные по диффузии In в o-TaS$_3$ [20]. Для внедрения In образец o-TaS$_3$ с контактами нагревался при $T \approx 400$ K в течение 23 ч. С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии наличие In наблюдалось на расстояниях $\leqslant 30$ мкм от контактов. Отсюда получаем параметры диффузии In в o-TaS$_3$: высота энергетического барьера диффузии $\theta_{\text{In}} \approx 6370$ K, а коэффициенты диффузии при $T \approx 400$ K и $T \approx 300$ K, соответственно, $D_{\text{In}400} \sim$ $\sim 10^{-10}$ см^2/с, $D_{\text{In}300} \sim 10^{-12}$ см^2/с.

Полученные величины энергетических барьеров обычной диффузии в o-TaS$_3$ как для дефектов закалки, так и для примесей индия ($\theta_S \approx 4830$ K и $\theta_{In} \approx 6370$ K) несколько больше, чем $\theta = 3200$ K для In в NbSe$_3$ [16]. При этом диффузию в случае NbSe$_3$ следует считать вынужденной, поскольку она возникала в результате взаимодействия примесей In с ВЗП. Оцененная на основе экспериментальных данных энергия взаимодействия ВЗП с примесями в o-TaS$_3$ составляет $W_i \approx 3000$ K [21]. На близкую величину отличаются высоты барьеров обычной диффузии в o-TaS$_3$ и вынужденной диффузии в NbSe$_3$. В пайерлсовском состоянии такое существенное понижение барьера диффузии происходит при изменении конфигурации ВЗП в ходе термоциклирования и приводит к появлению вынужденной диффузии в o-TaS$_3$.

Возможная природа дефектов закалки. Обнаруженная близость параметров диффузии In и дефектов закалки в o-TaS$_3$ приводит нас к заключению, что дефекты закалки являются обычными примесями, а не дислокациями кристаллической решетки. Наиболее вероятно, что в качестве таких примесей выступает S. Избыток S используется для обеспечения газового транспорта. В процессе синтеза какое-то количество атомов свободной S может проникать в ван-дер-ваальсовскую щель между цепочками и оставаться там, если плавное охлаждение заменяется закалкой. Поскольку из-за взаимодействия с ВЗП атомы S будут стремиться скоррелировать свои положения, то их частично упорядоченная структура будет стремиться быть соизмеримой с ВЗП, обеспечивая тем самым гораздо более эффективный пиннинг по сравнению с их случайным распределением. Таким образом, в этом случае слабого, но соизмеримого с ВЗП пиннинга, как и в случае обычного сильного пиннинга, $E_T \propto n$. С другой стороны, соизмеримое с ВЗП расположение примесей приведет лишь к понижению T_P без существенного изменения резкости пайерлсовского перехода, поскольку при соизмеримости не разрушается когерентность ВЗП. В этом случае зависимость $\Delta T_P(n)$ будет ближе к случаю слабого, а не сильного пиннинга, т.е. $\Delta T_P \propto n$. В результате ожидаемая зависимость будет иметь вид $\Delta T_P \propto E_T$ в соответствии с нашими наблюдениями [17]. Таким образом, скоррелированное с ВЗП расположение примесей должно создавать пиннинг, все проявления которого совпадают с экспериментально наблюдаемыми.

Предположение о таком скоррелированном с ВЗП расположении атомов S достаточно реалистично. Подобное упорядочение различных примесей внедрения (ванадия, хрома и т.д.) наблюдается в NbSe$_3$ [24, 25]. Оно приводит к появлению периодической модуляции кристаллической структуры NbSe$_3$, связанной с упорядочением примесей и наблюдающейся при комнатной температуре с помощью атомно-силовой микроскопии. Теоретическая модель [26] удовлетворительно объясняет эту модуляцию и ее изменение при изменении n. Наблюдаемый эффект упорядочения примесей является следствием особенности взаимодействия электронной системы q-1D металлов с примесями. А именно, каждая примесь генерирует фриделевские осцилляции в плотности заряда с волновым вектором $2k_F$. В q-1D случае эти колебания затухают значительно медленнее, чем в материалах с большей размерностью, обеспечивая тем самым взаимодействие примесей на сравнительно больших расстояниях.

В пайерлсовском состоянии взаимодействие дальнего порядка усиливается благодаря образованию ВЗП, имеющей тот же волновой вектор. В присутствии ВЗП упорядочение происходит даже при низких n, поскольку дальнодействующее взаимодействие распространяется на расстояния порядка длины когерентности фазы ВЗП (десятки микрон). При изменении конфигурации ВЗП происходит согласованное с ВЗП перераспределение примесей в объеме образца. Волновой вектор ВЗП q зависит от T [22, 23], в результате чего период ВЗП увеличивается при охлаждении. Это и приводит к вынужденному перемещению и выводу примесей из кристалла при понижении T.

Поиск избыточной серы. С помощью энергодисперсионного анализа мы попытались найти различие в концентрации серы в свежесинтезированных кристаллах с дефектами закалки и без них, но это различие оказалось ниже погрешности измерений[2)]. Других "чужеродных" примесей не обнаружено.

Есть косвенное указание на диффузию S. Исследованные образцы с индиевыми контактами и медными монтажными проводами герметично хранились вместе с основной массой выращенных в той же партии кристаллов. Через год медные провода "обрастали" кристаллами сульфида меди в результате реакции с избыточной S, выходящей из кристаллов благодаря обычной диффузии.

Резюме. В образцах o-TaS_3 с дефектами закалки наблюдается диффузия двух типов – обычная и вынужденная. При $T > T_P$ вынужденная диффузия практически отсутствует, поскольку ВЗП при $T > T_P$ представляет собой не коррелирующие друг с другом флуктуации на отдельных цепочках. Поэтому при $T \approx 300$ K имеет место только обычная диффузия, вклад которой с понижением T активационно исчезает. Наоборот, роль вынужденной диффузии с понижением температуры до $T < T_P$ усиливается, так как при этом возникает трехмерно упорядоченная ВЗП. С дальнейшим понижением T ВЗП становится более жесткой из-за изменений условий экранировки [27]. Поскольку эффект взаимодействия является обоюдным, дефекты закалки, не встроенные в кристаллическую решетку, вынуждены отслеживать изменение зависящей от T пространственной конфигурации ВЗП. Это и приводит к их перемещению и выводу из кристалла при изменении температуры, т.е. к вынужденной диффузии.

[2)] По приведенным выше оценкам $\Delta n \sim 10^{-5}$ ат. %.

Оцененная величина высоты барьера обычной диффузии дефектов закалки $\theta_{S300} \approx 0.5$ эВ приблизительно на порядок меньше, чем в кристаллических полупроводниках. Этот факт отражает специфику q-1D проводников. Их цепочечная структура имеет естественные каналы диффузии в ван-дер-ваальсовской щели для примесей внедрения. Это и позволяет дефектам закалки сравнительно легко упорядочиваться, минимизируя энергию взаимодействия с ВЗП при $T < T_P$, а также легко передвигаться на расстояния, сравнимые с длиной образца, и покидать его. Такая особенность строения q-1D проводников делает возможным наблюдение эволюции свойств кристалла, вызванной обычной диффузией, при $T \approx 300$ K. Существование вынужденной диффузии (высота барьера которой значительно уменьшается из-за большой величины энергии взаимодействия ВЗП с примесями $W_i \approx 0.3$ эВ) позволяет наблюдать изменение характеристик образца при гораздо более низких T.

Заключение. Пиннинг ВЗП в кристаллах o-TaS_3, подвергшихся закалке, описывается набором законов $\Delta T_P \propto n$ и $E_T \propto n$ и, вероятнее всего, обусловлен не встроенными в решетку избыточными атомами S. Они скоррелированы и частично упорядочены в пространстве благодаря сильному взаимодействию с ВЗП, которое при низких T приводит к их вынужденной диффузии. Большая эффективность вынужденной диффузии обусловлена цепочечной структурой q-1D проводников и огромной энергией взаимодействия ВЗП с примесями, существенно снижающей высоту ее энергетического барьера по сравнению с барьером для обычной диффузии в условиях, когда при изменении температуры изменяется пространственная конфигурация ВЗП.

Обнаруженные эффекты могут быть присущи широкому классу слоистых или цепочечных металлических или полуметаллических соединений, в которых взаимодействие между электронной сверхструктурой и примесями является сильным.

Авторы благодарны Е. Б. Якимову за проведение энергодисперсионного анализа образцов.

1. P. Monceau, Adv. Phys. **61**, 325 (2012).
2. А. И. Ларкин, ЖЭТФ **58**, 1466 (1970).
3. К. Б. Ефетов, А. И. Ларкин, ЖЭТФ **72**, 2350 (1977).
4. H. A. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson, Solid State Commun. **14**, 703 (1974).
5. H. Mutka, S. Bouffard, G. Mihály, and L. Mihály, J. Physique – Lett. **45**, L1-13 (1984).

6. P.-L. Hsieh, F. de Czitto, A. Janossy, and J. W. Savage, J. Physique **44**, C3-1753 (1983).
7. Yu. I. Latyshev, V. V. Petristchev, Ya. S. Savitskaya, and V. V. Frolov, Synth. Metals **19**, 849 (1997).
8. G. Mihály, L. Mihály, and H. Mutka, Solid State Commun. **49**, 1009 (1984).
9. G. Mihály, N. Housseau, H. Mutka, L. Zuppiroli, J. Pelissier, P. Gressier, A. Meerschaut, and J. Rouxel, J. Physique – Lett. **42**, L-263 (1981).
10. H. Fukuyama and P. A. Lee, Phys. Rev. B **17**, 476 (1978).
11. H. A. Lee and T. M. Rice, Phys. Rev. B **19**, 3970 (1979).
12. S. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3494 (1985).
13. S. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1987 (1986).
14. J. R. Tucker, W. G. Lyons, and G. Gammie, Phys. Rev. B **38**, 1148 (1999).
15. S. V. Zaitsev-Zotov, V. Ya. Pokrovskii, and J. C. Gill, J. Phys. I France **2**, 111 (1992).
16. J. C. Gill, Phys. Rev. B **53**, 15586 (1996).
17. В. Е. Минакова, А. М. Никитина, С. В. Зайцев-Зотов, Письма в ЖЭТФ **110**, 56 (2019).
18. K.-Th. von Wilke, *Kristallzüchtung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973).
19. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, М. (1978).
20. V. F. Nasretdinova, E. B. Yakimov, and S. V. Zaitsev-Zotov, Physica B: Condensed Matter **460**, 180 (2015).
21. S. V. Zaitsev-Zotov, Physics – Uspekhi **47**, 533 (2004).
22. Z. Z. Wang, H. Salva, P. Monceau, and M. Renard, J. Physique – Lett. **44**, L-311 (1983).
23. K. Inagaki, M. Tsubota, K. Higashiyama K. Ichimua, S. Tanda, K. Yamamoto, N. Hanasaki, N. Ikeda, Y. Nogami, T. Ito, and H. Toyokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093708 (2008).
24. Y. Gong, Q. Xue, Z. Dai, C. G. Slough, R. V. Coleman, and L. M. Falicov, Phys. Rev. Lett. **71**, 3303 (1993).
25. Y. Gong, Q. Xue, D. L. Drake, J. Qian, and R. V. Coleman, Phys. Rev. B **51**, 12975 (1995).
26. S. Turgut and L. M. Falicov, Phys. Rev. B **49**, 14043 (1994).
27. С. Н. Артеменко, В. Я. Покровский, С. В. Зайцев-Зотов, ЖЭТФ **110**, 1069 (1996).