

УДК 538.945+537.312.62

ДЕФЕКТНІСТЬ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ, МОРФОЛОГІЯ ПЛОЩИН ДВІЙНИКУВАННЯ І РЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ВТНП-МОНОКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ 1-2-3 У НОРМАЛЬНОМУ СТАНІ

А.А. Завгородній¹, М.О. Оболенський¹, Р.В. Вовк¹, І.Л. Гулатіс¹
О.В. Самойлов¹, О.В. Бондаренко²

¹Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
Україна, 61077, м. Харків-77, пл. Свободи 4
e-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

²Українська державна академія залізничного транспорту
Україна, 61050, м. Харків, пл. Фейербаха 7
Надійшла до редакції 11 січня 2009 р.

В роботі проведено комплексне дослідження структурних і електрорезистивних параметрів ВТНП-монокристалів системи 1-2-3 при заміні ітрію на гольмій і слабкому (до 5 %) допуванні алюмінієм. Встановлено, що, як і у випадку бездомішкових зразків, структура монокристалів, після безпосереднього вирощування з розчин-розплаву, має структуру близьку до тетрагональної. В процесі додаткового насичення киснем спостерігається сегнетоеластичний перехід до орторомбічної фази, що супроводжується утворенням доменної двійникової структури. Межі двійників і домішки алюмінію є ефективними центрами розсіювання нормальних носіїв. Твідова структура при концентрації алюмінію $y \leq 0,5$ не утворюється.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВТНП, монокристали $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, межі двійників, допування, нормальні носії

Дослідження високотемпературних надпровідних купратів (ВТНП) залишається одним з головних напрямків фізики твердого тіла [1-5]. Останніми роками основні зусилля, як експериментаторів, так і теоретиків спрямовані на з'ясування природи досить складної фазової діаграми [1] цих сполук. Загальновідомо, що основні труднощі тут пов'язані з дуже незвичайними властивостями цих систем у нормальному (ненадпровідному) стані. Значна частина експериментальних досліджень, присвячених вивченню нормальних властивостей ВТНП була виконана на сполуках системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (система 1-2-3). Це зумовлено одразу декількома причинами. По-перше, ці сполуки мають достатньо високу критичну температуру $T_c \approx 90$ К, що дозволяє проводити дослідження при температурах вищих за температуру рідкого азоту. По-друге, у них можна контрольованим способом змінювати вміст кисню (і, відповідно, змінювати їх електротранспортні параметри), а також топологію площинних дефектів [2,6], таких як межі двійників, які слугують додатковим джерелом анізотропії. І, по-третє, характерною особливістю сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ є відносна простота повної або часткової заміни її складових ізоелектронними аналогами [3,7], що дає можливість варіювання провідних властивостей, і, тим самим, пошуку емпіричних шляхів поліпшення їх фізичних характеристик.

Як відомо, заміна ітрію іншими рідкоземельними елементами (за винятком празеодима) у випадку оптимально допованих киснем зразків, не чинить істотного впливу на надпровідні властивості. З іншого боку, для зразків з дефіцитом кисню, іон Re ($\text{Re} = \text{Nd}, \text{La}$) з великим радіусом істотно впливає на розподіл заряду між CuO -площинами [4] і ефективну взаємодію у напрямку вісі a , тим самим, стимулюючи розупорядкування кисню в ланцюжках CuO . Крім цього при заміні ітрію на інші рідкоземельні елементи з великим іонним радіусом відбуваються значні якісні зміни в залежностях $T_c(\delta)$. Це, у свою чергу, сприяє появі нових незвичайних видів надструктур, наприклад, так званої "herringbone" у разі сполуки $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з $\text{Re} = \text{Nd}, \text{La}$ при $\delta \sim 0,5$ [4]. Особливий інтерес, в цьому аспекті, представляє заміна ітрію на гольмій, що має достатньо великий (більше $10 \mu_B$) магнітний момент, що забезпечує парамагнетизм сполуки у нормальному стані [5]. Проте, як і у разі інших рідкоземельних елементів, при здійсненні заміни ітрію на парамагнітні іони $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Dy}$ надпровідні властивості сполуки $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta \leq 0,1$, не змінюються істотним чином, що, очевидно, пов'язано з локалізацією цих іонів оддалік надпровідних площин, що, у свою чергу, перешкоджає утворенню дальнього магнітного порядку.

Важливе значення має також часткова заміна міді малими домішками тривалентних елементів, наприклад алюмінію, що має значно менший іонний радіус. У ряді випадків це може приводити до формування характерного для алюмінію октаедричного оточення з атомів кисню, що, у свою чергу, чинить істотний вплив на характер і механізми розсіювання носіїв в базисній площині [3,7]. Слід зазначити, що, не дивлячись на досить значний експериментальний матеріал накопичений до теперішнього часу з вивчення властивостей електротранспорту ВТНП-купратів, можна сформулювати низку важливих питань, які дотепер ще не знайшли свого остаточного експериментального і теоретичного розв'язання. З урахуванням вищесказаного, в роботі була поставлена мета дослідження впливу особливостей кристалічної структури на електрорезистивні параметри ВТНП-монокристалів системи 1-2-3 у разі повної або часткової заміни їх компонент.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Монокристали $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Ho}$) вирощувалися розчин-розплавним методом в золотому тиглі за технологією описаною в [2]. Вихідними компонентами при цьому слугували сполуки Y_2O_3 , Ho_5O_{11} , BaCO_3 , CuO , всі марки ОСЧ. Для отримання монокристалів з домішкою алюмінію в початкову шихту додавали 0,2 вагових % Al_2O_3 . Для резистивних вимірювань були відібрані монокристали розміром: кристал K1 (YBaCuO) - $2 \times 0,3 \times 0,02 \text{ мм}^3$, кристали K2 і K3 (HoBaCuO) - $2 \times 0,8 \times 0,07 \text{ мм}^3$ і $1,8 \times 0,9 \times 0,06 \text{ мм}^3$, та кристал K4 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$) $2,3 \times 0,75 \times 0,03 \text{ мм}^3$ (найменший розмір відповідав напрямку вздовж осі c). Структурні дослідження проводили методами рентгенівської дифрактометрії, електронної і оптичної мікроскопії. Зразки для електронної мікроскопії препарувалися після рентгенівських досліджень з тих же кристалів. Стоншення пластинок проводили у вакуумі за допомогою іонної гармати іонами аргону. Електронно-мікроскопічні дослідження виконувалися на мікроскопі ЕМВ-100 АК. Параметри решітки кристалів до і після стоншування уточнювалися за допомогою рентген-дифрактометричних досліджень на дифрактометрі ДРОН-3М в монохроматизованому $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні. Електроконтакти наносили за допомогою наклеювання золотих провідників діаметром 0,05 мм срібною пастою, що дозволяло одержувати низький перехідний контактний електроопір менше одного Ома. Для отримання зразків з оптимальним вмістом кисню і високою T_c , проводили їх відпалювання в потоці кисню на протязі трьох діб при температурі 420°C . Електроопір в ab -площині вимірювали по стандартній 4-х зондовій схемі на постійному струмі до 10 мА. Температуру зразка вимірювали мідь-константановою термопарою.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Результати структурних досліджень показали, що вісь c перпендикулярна до поверхні пластинки. Кристали мозаїчні і, як правило, складаються з основного блоку, що дає найбільший внесок у віддзеркалення, і декількох дрібніших блоків. Параметри елементарного осередку a , b і c визначалися шляхом реєстрації віддзеркалень від площин (200), (020) і (006), відповідно (рис. 1 а), причому рефлекс (006) реєструвався в геометрії Брегга на віддзеркалення, а (200) і (020) - в геометрії Лауе на просвіт. Зйомки на просвіт були можливі унаслідок малої товщини ($\sim 30 \text{ мкм}$) окремих пластинчастих кристалів.

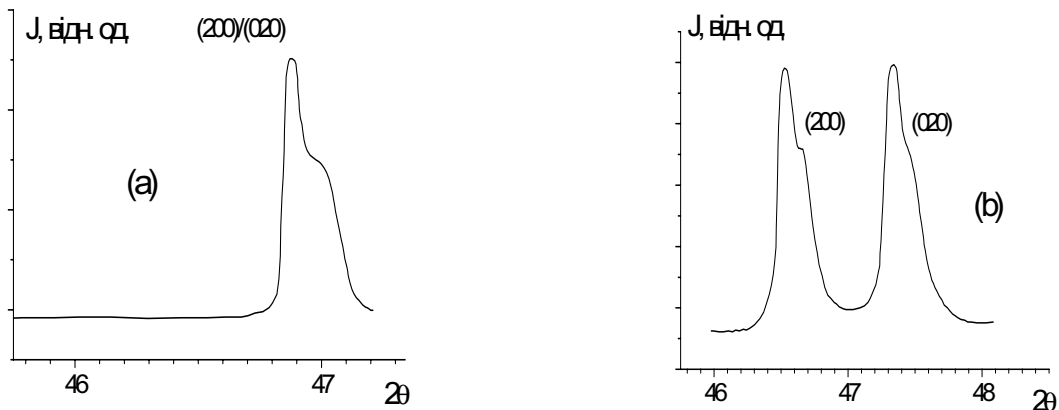


Рис. 1. Елементи рентгendifрактограм кристала K2

а - до відпалювання; б - після відпалювання в потоці кисню протягом 3 діб при температурі 450°C

Виміряні параметри елементарного осередку вирощених кристалів складають: $a=3,872 \text{ \AA}$; $b=3,879 \text{ \AA}$; $c=11,809 \text{ \AA}$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), $a=3,859 \text{ \AA}$; $b=3,862 \text{ \AA}$; $c=11,788 \text{ \AA}$ ($\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) і $a=3,857 \text{ \AA}$; $b=3,858 \text{ \AA}$; $c=11,792 \text{ \AA}$ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-x}$, $y \leq 5$), відповідно. Тобто решітка вирощених монокристалів близька до тетрагональної. Максимальний кут розорієнтації між блоками, що є в кристалі, не перевищує $(1-2)^\circ$. В межах окремого блоку дефекти дислокацій на електронно-мікроскопічних зображеннях не виявляються.

Структурне дослідження цих же зразків після відпалювання в потоці кисню показало, що здійснюється перетворення тетрагональної структури в орторомбічну (рис. 1 б). Виміряні параметри елементарного осередку кристалів складають: $a=3,833 \text{ \AA}$; $b=3,898 \text{ \AA}$; $c=11,700 \text{ \AA}$ і $a=3,819 \text{ \AA}$; $b=3,885 \text{ \AA}$; $c=11,679 \text{ \AA}$, а також $a=3,829 \text{ \AA}$, $b=3,887 \text{ \AA}$, $c=11,690 \text{ \AA}$ для монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ і $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$, відповідно, що корелює з даними рентген- і нейтронографічних досліджень [6], проведених для керамічних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з різним вмістом кисню. При цьому на монокристалах з орторомбічною орієнтацією спостерігається двійниковання площин уздовж напрямків (200) і (020).

Двійникова структура (МД) утворюється унаслідок мінімізації пружних напруг, що виникають в сполуках системи 1-2-3 при тетра-орто переході. Типова структура двійників, одержана методом електронної мікроскопії, показана на рис. 2. Середня відстань між межами двійників складає 1-2 мкм. На мікрознімках добре видно двійникову структуру, морфологія якої змінюється уздовж клину. На краю клину у великій кількості присутні

дислокації і петлі дислокацій і відсутні двійники. На мікродифракції (рис. 3) переважають рефлекси від тетрафазу, крім того виявляються слабкі рефлекси від нової фази, частинки якої видимі на зображенні. Зміни на краю структури очевидно зумовлені радіаційною дією іонного пучка при стоншуванні. При незначному

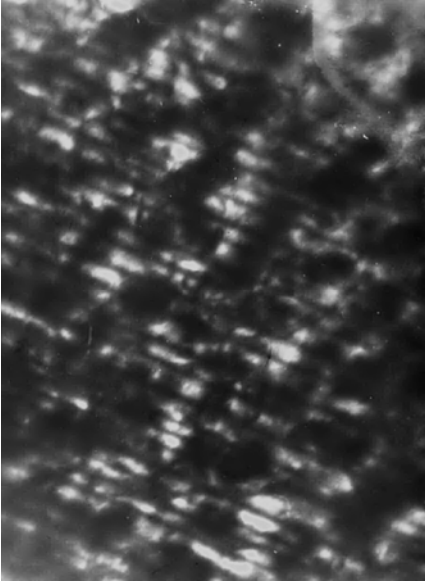


Рис. 2. Двійникова структура монокристала К3 одержана на електронному мікроскопі до стоншування (x120000).



Рис. 3. Мікродифракція

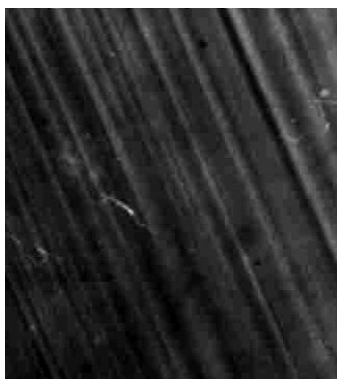


Рис. 4. Знімок ділянки з односпрямованими двійниками кристала К4. Масштаб вказаний під рисунком.

тетрагональної, а дефіцит кисню в них

віддаленні від краю з'являються двійники, що спрягаються по площинах (110). На мікродифракції від таких ділянок виявляється тільки орторомбічна фаза з характерним розщепленням рефлексів. Відмінність в параметрах a і b складає $\sim 0,005$ нм. Після витримки в мікроскопі під пучком початкова двійникова структура сильно подрібнюється і перетворюється на нову. Зображення є світлими і темними смугами, що чергуються, завтовшки 20-40 нм, які в свою чергу розбиті на дрібні двійники розміром 10-20 нм (на порядок менше, ніж в початковому стані). Двійникові межі, що розділяються, на декілька градусів відхиляються від напрямку (110). Розщеплення рефлексів на мікродифракції при цьому зменшується і між ними з'являється дифузна перетяжка, яка свідчить про зменшення відмінності між параметрами a і b і зародженні тетрагональної фази. Це перетворення, очевидно, зумовлене нагріванням зразка в колонці мікроскопа і частковою втратою кисню.

Морфологію МД також досліджували на оптичному мікроскопі в поляризованому світлі. Типовий розподіл МД в оптимально допованих киснем монокристалах $YBa_2Cu_{3-y}Al_xO_{7-\delta}$ показано на рис. 4. Видно, що в кристалі є протяглі доменні ділянки з односпрямованими двійниками. Розмір таких доменів може досягати $0,5 \times 0,5$ мм². Вивчення орієнтації МД на протилежних ab -гранях кристалів показує, що в кристалах завтовшки більше ніж 0,5 мм, як правило, розташування доменів з односпрямованими двійниками різне на різних сторонах кристала. Це часто призводить до того, що в кристалах є значні ділянки з взаємоперпендикулярно орієнтованими МД на протилежних гранях. У тонших кристалах МД часто перетинають кристал уздовж вісі c , що дозволяє вирізати з них містки з односпрямованими МД.

Відомо, що при легуванні алюмінієм в кристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ може утворюватися структура типу «твід» [7]. При цьому домішки трьохвалентних іонів є центрами дефектоутворення і при підвищеній густині дефектів період доменної двійникової структури зменшується. Наслідком цього є перекриття близьких мікродвійників і формування твїдової структури. Слід відзначити, що при вирощуванні монокристалів в алундових тиглях поширення алюмінію відбувається неконтрольованим чином, що приводить до його неоднорідного розподілу в об'ємі кристалу. Неоднорідність просторового розподілу алюмінію часто проявляється в розширенні і ступінчастій формі резистивних і магнітних переходів до нормального стану.

Як видно з рис. 4, в досліджених кристалах $YBa_2Cu_{3-y}Al_xO_{7-\delta}$, $y \leq 5$ «твїдова» структура не спостерігалась, що, вірогідно, пов'язано з малою концентрацією Al. В той же час міждвійникова відстань була в два-три рази меншою, ніж у чистих кристалах. Очевидно, що в нашому випадку причиною цього міг бути вплив домішкових атомів алюмінію, що має значно менший іонний радіус ніж у міді. Крім цього атом алюмінію в позиції (000) може утворювати характерне для нього октаедричне оточення з атомів кисню. Побічним свідченням такої можливості можна вважати деяке зменшення розмірів елементарного осередка допованих алюмінієм кристалів до $a=3,829$ Å, $b=3,887$ Å, $c=11,690$ Å у порівнянні з бездомішковим зразком $a=3,833$ Å, $b=3,898$ Å, $c=11,700$ Å. При цьому, слід відзначити, що для експериментального розв'язання цих питань потрібні істотно точніші структурні дослідження.

Як зазначалося вище, кристали після безпосереднього вирощування з розчин-розплаву мали структуру близьку до перевищував $\delta \geq 0,5$. Як показали резистивні дослідження, температурні

залежності питомого електроопору в ab -площині таких монокристалів майже завжди відтворюють напівпровідникову поведінку. На рис. 5 представлені температурні залежності $\rho_{ab}(T)$ кристалів K1, K2, K3 і K4 після насичення киснем до концентрації близької до оптимальної ($\delta \leq 0,1$) в результаті додаткового відпалювання при температурі 420°C в потоці кисню. На вставці показані резистивні переходи в надпровідний стан цих же зразків (нумерація кривих на вставках відповідає нумерації на рисунку). Видно, що у всіх випадках залежності відтворюють квазіметалеву поведінку, яка характеризується наявністю широкої лінійної ділянки при високих температурах. При цьому, низьке значення питомого електроопору при кімнатній температурі $\rho_{ab}(300\text{K})$ (156; 135; 125 і 421 мкОм·см для кристалів K1-K4, відповідно) разом з високою критичною температурою ($T_c \geq 91\text{ K}$) і вузькою шириною надпровідного переходу ($\Delta T_c \leq 0,3\text{ K}$ для K1 та $\Delta T_c \approx 0,5\text{ K}$ для K2-K4) свідчить про високий ступінь досконалості досліджуваних зразків. Співвідношення $\rho_{ab}(300\text{K})/\rho_{ab}(0\text{K})$ складає 40, 12,5 і 12 для кристалів K1, K2 і K3, K4 відповідно (значення $\rho_{ab}(0\text{K})$ визначалося в точці перетину прямої, яка інтерполює лінійну ділянку залежності $\rho_{ab}(T)$ з віссю ординат).

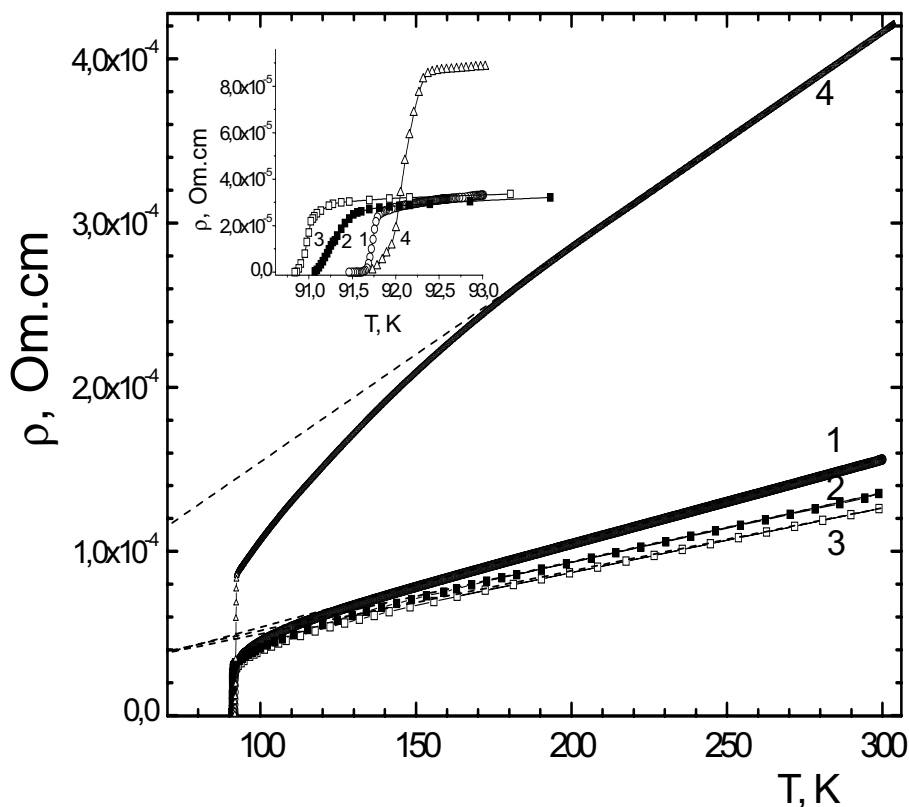


Рис. 5. Температурні залежності $\rho_{ab}(T)$ кристалів K1, K2, K3 і K4 після насичення киснем до концентрації близької до оптимальної ($\delta \leq 0,1$), криві 1-4 відповідно. На вставці показані резистивні переходи в надпровідний стан цих же зразків (нумерація кривих на вставках відповідає нумерації на рисунку).

Слід також зазначити, що експериментальні зразки K2 і K3 були вирізані з монокристалів HoBaCuO , вирощених в одній ростовій партії і мали практично ідентичні резистивні параметри. При цьому геометрія експерименту вибиралася так, щоб вектор транспортного струму \mathbf{I} був паралельним (K2), або протікав під кутом $\alpha=45^\circ$ (K3) до площин двійників. Як видно з малюнка, питомий електроопір при кімнатній температурі для кристала K2 при орієнтації транспортного струму $\mathbf{I} \parallel \text{МД}$ приблизно на 7-8 % менше, ніж при $\alpha=45^\circ$ для зразка K3. Оскільки орієнтація вектора \mathbf{I} щодо кристалографічних осей у всіх випадках однакова, таке підвищене значення ρ_{ab} при $\alpha=45^\circ$ можна пояснити розсіюванням носіїв струму на МД. Довжина вільного пробігу електронів в монокристалах оцінюється рівною 0,1 мкм [8], що на порядок менше міждвійникової відстані. Тому максимальне збільшення електроопору за рахунок розсіювання на МД може складати 10%. Таким чином, одержане збільшення ρ_{ab} на 7-8 % свідчить про ефективність розсіювання носіїв струму на МД.

Згідно літературних даних [2,3], високі значення критичної температури $T_c \geq 91\text{ K}$ відповідають концентрації алюмінію в кристалі K2 $y \leq 0,5$ і вмісту кисню $\delta \leq 0,1$. В той же час, вузька ширина переходу в нормальний стан $\Delta T_c \approx 0,5\text{ K}$ свідчить про рівномірний розподіл кисню і Al в об'ємі кристалів. Оскільки у всіх зразках K1 і K4 вектор \mathbf{I} був зорієнтований паралельно межам двійників, то збільшення електроопору в кристалі з домішкою Al та меншою міждвійниковою відстанню, не могло бути зумовлене підвищеною густиною МД. Отже, спостережуване двохкратне збільшення ρ_{ab} , вірогідно, може бути викликане зменшенням густини носіїв струму або появою ефективних центрів розсіювання. Враховуючи слабе збільшення сигналу

Холла при подібних концентраціях Al, можна зробити висновок, що зростання ρ_{ab} в основному визначається збільшенням числа центрів розсіювання. На користь цього припущення також свідчить зміна співвідношення $\rho_{ab}(300\text{K})/\rho_{ab}(0\text{K})$. Роль таких центрів можуть виконувати як домішки тривалентного Al так і зростаюча кількість вакансій. На користь останнього припущення свідчить збільшення густини двійників в кристалі з домішкою Al, що, у свою чергу, може бути зумовлено підвищенням ступеня нестехіометричності сполуки за рахунок зростання концентрації вакансій.

ВИСНОВКИ

На закінчення стисло підсумуємо основні результати, одержані в даній роботі. Структура монокристалів $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re=Y, Ho) з нестачею кисню близька до тетрагональної. Додаткове насичення киснем в процесі відпалювання в його атмосфері приводить до сегнетоеластичного переходу до орторомбічної фази, що супроводжується утворенням доменної двійникової структури. При цьому межі двійників і домішки алюмінію є ефективними центрами розсіювання нормальних носіїв.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Luo H.G., Su H.P., and Xiang T. Scaling analysis of normal-state properties of high-temperature superconductors // Phys. Rev. B. -2008. – Vol. 77. - P. 014529 (1-17).
2. Вовк Р.В., Оболенський М.А., Завгородній А.А., Бондаренко А.В., Гулатис І.Л., Чеботаев Н.Н. Влияние перераспределения лабильного кислорода на псевдощелевое состояние в бездвойниковых монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // ФНТ. -2007. -Т.33, №8. -С. 931-934.
3. Van Dover R.B., Schneemeyer L.F., Waszczak J.V. Extraordinary effect of aluminum substitution on the upper critical field of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Phys Rev. B – 1989. – Vol.39. – P. 2932-2935.
4. Lutgemeier H., Schmenn S., Meuffels P., Storz O., Schollhorn R., Niedermayer Ch., Heinmaa I., Baikov Yu. A different type of oxygen order in $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HT_c superconductors with different Re ionic radii // Physica C. - 1996. - Vol.267. - P.191-203.
5. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников // Под редакцией Д.М. Гинзберга. - М.: Мир, 1990. – 285 с.
6. Jorgencen J.D., Shiyou Pei, Lightfoot P., Shi H., Paulikas A.P., Veal B.M.W. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$ // Physica C. -1990. -Vol.167, №3,4. -P.571-578.
7. Lacaye G., Hermann R., Kaestener G. Twin to tweed transition in YBaCuO by substitution of Cu // Physica C. -1992. -Vol.192. - P.207-214.
8. Мошалков В.В., Муттик И.Г., Самарин Н.А. Сверхпроводимость и локализация в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // ФНТ. - 1988. - Т.14, №9. -С.988-992.

DEFECT STRUCTURE, TWEEN BOUNDARIES MORPHOLOGY AND RESISTIVE PROPERTIES OF HTSC 1-2-3 SINGLE CRYSTALS IN A NORMAL STATE

¹A.A. Zavgorodniy, ¹M.A. Obolenskii, ¹R.V. Vovk, ¹I.L. Gulatis, ¹A.V. Samoylov, ²A.V. Bondarenko

V.N. Karazin Kharkov National University

4, Svoboda sq., 61077, Kharkiv, Ukraine

e-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

²*Ukrainian State Academies of Railway Transport*

7, Feyerbaha sq., 61050, Kharkiv, Ukraine

In present work of the structural and electroresistive parameters of HTSC 1-2-3 single crystals at replacement of yttrium on holmium and weak (to 5 %) aluminium dope are investigated. It is shown that, as well as in the case of pure samples, the structure of crystals, after growing from solution-fusion, has a structure near to tetragonal. In the process of additional saturation oxygen is segnetoelastic transition to the orthorhombic phase, that is accompanied by formation of domain tween boundaries structure. The scopes of twins and admixtures of aluminium are the effective centers of dispersion of normal carriers. Tweed structure during concentration of aluminium in $y \leq 0.5$ does not appear.

KEY WORDS: HTSC, $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, tween boundaries, dope, normal carriers