

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

Серія “Фізика”

Випуск 32

Серія започаткована 1998 р.

Харків 2020

УДК 530.1/539.8

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

Видання є фаховим виданням у галузі фіз.-мат. наук (фізика) наказ МОН України № 409 від 17.03.2020.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол №3 від 15 травня 2020 р.)

Головний редактор

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

Заступник головного редактора

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

Відповідальний секретар

Коршак В.Ф. - канд. фіз. - мат. наук, доцент, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Технічний редактор

Мозуль К.О. - ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Редакційна колегія

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

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

Лазоренко О.В. - доктор фіз. - мат. наук, доцент, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Пархоменко О.О. - доктор фіз. - мат. наук, с.н.с., ННЦ ХФТІ НАНУ, Україна

Петченко О.М. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ МГ ім. О.М. Бекетова МОН України

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

Рошко С.М. - доктор фізики, професор, Лондонський центр нанотехнологій, Великобританія

Соколенко В.І. - доктор фіз. - мат. наук, с.н.с., ННЦ ХФТІ НАНУ, Україна

Хронеос Олександр - доктор фізики, 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, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

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

ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Ямпольський В.О. - 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, physics.journal@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №21573-11473Р від 20.08.2015

© Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2020

ISSN 2222-5617

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

The journal of V.N. Karazin

Kharkiv

National

University

Series “Physics”

Volume 32

The series has started 1998 p.

Kharkiv 2020

UDC 530.1/539.8

The journal 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.

The publication is a professional Edition in the field of physics and mathematics science (Physics) ordered MES of Ukraine #409 from 17.03.2020.

Approved for publication by the decision of the Academic Council of Kharkiv Karazin National University. (Minutes №3 dated May 15, 2020)

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor-in-Chief

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

Assistant Editor

Korshak V.F. – Ph.D., Assoc. Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Technical Editor

Mozul K.O. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial Board

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 O.S. - Dr. Sci., Prof., Ioffe Institute, Russia

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

Lazorenko O.V. - Dr. Sci., Assoc. Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

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

Petchenko O.M. - Dr. Sci., Prof., O.M.Beketov National University of Urban Economy, Ukraine

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

Rozhko S.M. - 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

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

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

Shklovskij V. A. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

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

Sokolenko V.I. - Dr. Sci., Senior Researcher, NSC KIPT, 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, physics.journal@karazin.ua

All articles reviewed.

Certificate of registration KB number 21573-11473P on 20.08.2015

© V.N. Karazin Kharkiv National University,
design, 2020

ISSN 2222-5617

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

Вестник
Харьковского
Национального
Университета
имени В. Н. Каразина

Серия “Физика”

Выпуск 32

Серия основана 1998 г.

Харьков 2020

УДК 530.1/539.8

Вестник содержит статьи, посвященные современному состоянию теоретических и экспериментальных исследований в области физики. Издание предназначено для ученых, преподавателей, аспирантов и студентов физических специальностей высших учебных заведений и научных организаций.

Издание является профессиональным изданием в области физ.-мат. наук (физика) приказ МОН Украины №409 от 17.03.2020.

Утверждено в печать решением Ученого совета Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина (протокол №3 от 15 мая 2020 г.)

Главный редактор

Вовк Р.В. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Заместитель главного редактора

Пойда В.П. - доктор тех. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Ответственный секретарь

Коршак В.Ф. - канд. физ. - мат. наук, доцент, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Технический редактор

Мозуль К.А. - ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Редакционная коллегия

Бойко Ю.И. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Гуревич Ю.Г. - доктор физ. - мат. наук, профессор, Исследовательский центр, Мексика

Зыман З.З. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Кагановский Ю.С. - доктор физ. - мат. наук, профессор, Бар-Иланский университет, Израиль

Камзин О.С. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ФТИ имени Иоффе, Россия

Кунцевич С.П. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Лазоренко О.В. - доктор физ. - мат. наук, доцент, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Пархоменко О.О. - доктор физ. - мат. наук, с.н.с., ННЦ ХФТИ НАНУ, Украина

Петченко О.М. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ МГ им. О.М. Бекетова МОН Украины

Портной М.Ю. - доктор физики, профессор, университет Эксетера, Великобритания

Рошко С.М. - доктор физики, профессор, Лондонский центр нанотехнологий, Великобритания

Соколенко В.І. - доктор физ. - мат. наук, с.н.с., ННЦ ХФТИ НАНУ, Украина

Хронеос Александр - доктор физики, профессор, Империял колледж, Великобритания

Фегер Александр - доктор физ. - мат. наук, профессор, институт физики университета имени

Шафарика, Кошице, Словакия

Федоров П.М. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Шехтер Роберт - доктор физ. - мат. наук, профессор, Гетеборгский университет, Швеция

Шкловский В.А. - доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Шкуратов Ю.Г. - член-кор. НАН Украины, доктор физ. - мат. наук, профессор,

ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Ямпольский В.О. - член-кор. НАН Украины, доктор физ. - мат. наук, профессор, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Адрес редакции:

Украина, 61022, Харьков, майдан Свободы, 4, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, физический факультет, 057-707-53-83, physics.journal@karazin.ua

Статьи прошли внутреннее и внешнее рецензирование.

Свидетельство о государственной регистрации КВ №21573-11473Р от 20.08.2015

© Харьковский национальный университет
имени В.Н. Каразина, оформление, 2020

Content

<i>Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk</i> Search for new superconducting compounds with a critical transition temperature T_c close to room temperature under pressure	10
<i>V.P. Poyda, D.Ye. Milaya, A.V. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov</i> Mechanisms of cavity formation and development during superplastic deformation of high-strength aluminum alloy 1933 with bimodal grain structure	14
<i>Z.I. Sizova, V.N. Gorbach, K.O. Mozul</i> Magnetic properties and heat expansion of a binary Fe-Ni amorphous alloys	26
<i>Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk, B.V. Grinyov</i> Capillary (Laplace) pressure and superconductivity of nano-sized crystalline particles of semimetals	34
<i>T.V. Hryhorova, S.E. Shumilin, Yu.O. Shapovalov, Yu.O. Semerenko, O.D. Tabachnikova, M.A. Tikhonovsky, A.S. Tortika, M.I. Zehetbauer, E. Schafler</i> The low-temperature mechanical properties of the $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ high-entropy alloy, the ductility of which is induced by twinning	41
<i>P.P. Trokhimchuck</i> Some problems of modeling laser-induced filaments	49
<i>Yu.O. Shapovalov, E.D. Tabachnikova, M.A. Tikhonovsky, A.V. Levenets, M.J. Zehetbauer, E. Schafler</i> Effect of Temperature of Severe Plastic Deformation on Mechanical Properties of High Entropy Alloy CoCrFeNiMn	59
<i>A. Herus, A. Pospelov, A. Savytskyi, Yu. Doronin, V. Vakula, E. Faulques, G. Kamarchuk</i> Quantum sensor of new generation	65
<i>M.Yu. Kovalevsky, A.A. Rozhkov</i> Hydrodynamics and proper vibrations of quantum liquids with conformational degrees of freedom	71

Зміст

<i>Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк</i> Пошук нових надпровідних з'єднань з критичною температурою переходу T_c близькою до кімнатної температури в умовах дії тиску	10
<i>В.П. Пойда, Д.Є. Мила, А.В. Пойда, В.В. Брюховецький, С.І. Петрушенко, С.В. Дукаров</i> Механізми утворення та розвитку пор у ході надпластичної деформації високоміцного алюмінієвого сплаву 1933 із бімодальною зерною структурою	14
<i>З.І. Сизова, В.М. Горбач, К.О. Мозуль</i> Магнітні властивості та теплове розширення бінарних Fe-Ni аморфних сплавів	26
<i>Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Б.В. Гриньов</i> Капілярний (лапласівський) тиск і надпровідність нано-розмірних кристалічних частинок напівметалів	34
<i>Т.В. Григорова, С.Е. Шумілін, Ю.О. Шаповалов, Ю.О. Семеренко, О.Д. Табачнікова, М.А. Тихоновський, О.С. Тортіка, М.І. Цехетбауер, Е. Шафлер</i> Низькотемпературні механічні властивості високоентропійного сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, пластичність якого індукована двійникуванням	41
<i>П.П. Трохимчук</i> Деякі проблеми моделювання лазерно-індукованих філаментів	49
<i>Ю.О. Шаповалов, О.Д. Табачнікова, М.А. Тихоновський, А.В. Левенець, М. Цехетбауер, Е. Шафлер</i> Вплив температури інтенсивної пластичної деформації на механічні властивості високоентропійного сплаву CoCrFeNiMn	59
<i>А.О. Герус, А.В. Савицький, О.П. Поспелов, Ю.С. Доронін, В.Л. Вакула, Е. Faulques, Г.В. Камарчук</i> Квантовий сенсор нового покоління	65
<i>М.Ю. Ковалевський, О.А. Рожков</i> Гідродинаміка і власні коливання квантових рідин з конформаційними ступенями свободи	71

Содержание

<i>Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк</i> Поиск новых сверхпроводящих соединений с критической температурой перехода T_c близкой к комнатной температуре в условиях действия давления	10
<i>В.П. Пойда, Д.Е. Милая, А.В. Пойда, В.В. Брюховецкий, С.И. Петрушенко, С.В. Дукаров</i> Механизмы образования и развития пор в ходе сверхпластической деформации высокопрочного алюминиевого сплава 1933 с бимодальной зеренной структурой	14
<i>З.И. Сизова, В.Н. Горбач, К.А. Мозуль</i> Магнитные свойства и тепловое расширение бинарных Fe-Ni аморфных сплавов	26
<i>Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Б.В. Гринёв</i> Капиллярное (лапласовское) давление и сверхпроводимость нано-размерных кристаллических частиц полуметаллов	34
<i>Т.В. Григорова, С.Э. Шумилин, Ю.А. Шаповалов, Ю.А. Семеренко, Е.Д. Табачникова, М.А. Тихоновский, А.С. Тортика, М.И. Цехетбауер, Э. Шафлер</i> Низкотемпературные механические свойства высокоэнтропийного сплава $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$, пластичность которого индуцирована двойникованием	41
<i>П.П. Трохимчук</i> Некоторые проблемы моделирования лазерно-индуцированных филаментов	49
<i>Ю.А. Шаповалов, Е.Д. Табачникова, М.А. Тихоновский, А.В. Левенец, М. Цехетбауер, Э. Шафлер</i> Влияние температуры интенсивной пластической деформации на механические свойства высокоэнтропийного сплава $CoCrFeNiMn$	59
<i>А.О. Герус, А.В. Савицкий, О.П. Поспелов, Ю.С. Доронин, В.Л. Вакула, Е. Faulques, Г.В. Камарчук</i> Квантовый сенсор нового поколения	65
<i>М.Ю. Ковалевский, А.А. Рожков</i> Гидродинамика и собственные колебания квантовых жидкостей с конформационными степенями свободы	71

PACS: 74.90.+n, 74.62.Fj

UDC: 538.945

Search for new superconducting compounds with a critical transition temperature T_c close to room temperature under pressure

Yu. I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk

V. N. Karazin Kharkiv National University, Faculty of Physics, 4 Svobody Sq., Kharkiv 61022, Ukraine

bogdanov@karazin.ua

ORCID: 0000-0001-9243-724X, 0000-0003-2634-3549, 0000-0002-9008-6252

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-01

A new chemical composition of superconducting compounds formed on the basis of elements of the fifth group (semimetals) is proposed within the framework of the quantum Bardin-Cooper-Schrieffer quantum theory of superconductivity (BCS-theory) using physical chemistry methods for analyzing equilibrium crystal structures. These compounds satisfy all the conditions for transition to the superconducting state at temperatures close to room temperature and a pressure of $\approx 10^7$ Pa.

As initial chemical elements from which superconducting compounds can be synthesized under pressure, in addition to hydrides, substances that allow the "collectivization" of electrons can be used. The most suitable substances in this sense are the elements of the fifth group of the periodic system or the so-called semimetals, which include Bi, Sb, As, graphite, etc. These elements, by their electrical properties, occupy an intermediate position between metals and semiconductors. They are characterized by a slight overlap of the valence and conduction zones, which leads, on one hand, to the fact that they remain good conductors of electricity up to absolute zero temperature, and on the other hand, they have a significantly lower carrier density compared to metals charge. Moreover, in these substances in a wide temperature range at atmospheric pressure, the stability of the solid phase is maintained and, very importantly, a partial "collectivization" of valence electrons inherent in metals is already realized in the initial state.

It is shown that, under the action of pressure $p \approx 10^7$ Pa, semimetals can turn into metals characterized by a specific energy spectrum of electrons. A change in the semimetals structure and in parameters of the electronic subsystem energy spectrum is accompanied by an increase in the electron pairing constant and by the density of electronic states at the Fermi level. In turn, an increase in these parameters makes it possible to transfer semimetals to the superconducting state at temperature ≈ 300 K.

Keywords: High-Temperature Superconductivity (HTSC), semimetals, percolation effect.

Пошук нових надпровідних з'єднань з критичною температурою переходу T_c близькою до кімнатної температури в умовах дії тиску

Ю. І. Бойко, В. В. Богданов, Р. В. Вовк

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна

В рамках квантової теорії надпровідності Бардіна-Купера-Шриффера (BCS-теорії) з використанням методів фіз-хімії аналізу рівноважних кристалічних структур пропонується новий хімічний склад надпровідних сполук, що утворюються на основі елементів п'ятої групи (напівметалів), які задовольняють всім умовам для переходу в надпровідний стан за температур, близьких до кімнатних і тиску $\approx 10^7$ Па.

В якості вихідних хімічних елементів, з яких можна синтезувати надпровідні сполуки в умовах дії тиску, крім гідридів, можна використовувати речовини, що допускають "колективізацію" електронів. Найбільш придатними речовинами в цьому сенсі є елементи п'ятої групи періодичної системи або, так звані, напівметали, до яких відносяться Bi, Sb, As, графіт і ін. Ці елементи, за своїми електричними властивостями, займають проміжне положення між металами і напівпровідниками. Для них характерним є незначне перекриття валентної зони і зони провідності, що призводить, з одного боку, до того, що вони залишаються хорошими провідниками електрики аж до абсолютного нуля температури, а з іншого боку, мають значно меншу, в порівнянні з металами, густину носіїв заряду. При цьому в цих речовинах в широкому інтервалі температур при атмосферному тиску зберігається стабільність твердої фази і, що дуже важливо, вже в початковому стані реалізується часткова "колективізація" валентних електронів, притаманна металам.

Показано, що під дією тиску $p \approx 10^7$ Па напівметали можуть перетворюватися на метали, які характеризуються специфічним енергетичним спектром електронів. Зміна структури і параметрів енергетичного спектра електронної підсистеми полуметаллов супроводжується збільшенням константи спарювання електронів і щільності електронних станів на рівні Фермі. У свою чергу, збільшення зазначених параметрів обумовлює можливість переходу полуметаллов в надпровідний стан при температурі ≈ 300 K.

Ключові слова: Високотемпературна надпровідність (ВТНП), напівметали, ефект перколяції.

Поиск новых сверхпроводящих соединений с критической температурой перехода T_c близкой к комнатной температуре в условиях действия давления

Ю. И. Бойко, В. В. Богданов, Р. В. Вовк

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

В рамках квантовой теории сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (BCS-теории) с использованием методов физ-химии анализа равновесных кристаллических структур предлагается новый химический состав сверхпроводящих соединений, образующихся на основе элементов пятой группы (полуметаллов), который удовлетворяет всем условиям для перехода в сверхпроводящее состояние при температурах, близких к комнатным и давлении $\approx 10^7$ Па.

В качестве исходных химических элементов, из которых можно синтезировать сверхпроводящие соединения в условиях действия давления, кроме гидридов, можно использовать вещества, допускающие "коллективизацию" электронов. Наиболее подходящими веществами в этом смысле являются элементы пятой группы периодической системы или, так называемые, полуметаллы, к которым относятся Bi, Sb, As, графит и др. Эти элементы, по своим электрическим свойствам, занимают промежуточное положение между металлами и полупроводниками. Для них характерным является незначительное перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, что приводит, с одной стороны, к тому, что они остаются хорошими проводниками электричества вплоть до абсолютного нуля температуры, а с другой стороны, обладают значительно меньшей, по сравнению с металлами, плотностью носителей заряда. При этом в этих веществах в широком интервале температур при атмосферном давлении сохраняется стабильность твердой фазы и, что очень важно, уже в исходном состоянии реализуется частичная "коллективизация" валентных электронов, присущая металлам.

Показано, что под действием давления $p \approx 10^7$ Па полуметаллы могут превращаться в металлы, характеризующиеся специфическим энергетическим спектром электронов. Изменение структуры и параметров энергетического спектра электронной подсистемы полуметаллов сопровождается увеличением константы спаривания электронов и плотности электронных состояний на уровне Ферми. В свою очередь, увеличение указанных параметров обуславливает возможность перехода полуметаллов в сверхпроводящее состояние при температуре ≈ 300 К.

Ключевые слова: Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП), полуметаллы, эффект перколяции.

Introduction

The problem of synthesis of new polycomponent compounds with zero electrical resistance (superconductivity) at room temperatures (≈ 300 K), arose immediately after the discovery of the so-called high-temperature metal-oxide superconductors, characterized by a transition temperature $77 \text{ K} \leq T_c \leq 164 \text{ K}$ [1, 2]. However, in the future, despite the efforts of a great number of researchers, it was not possible to find new compounds that would have a higher temperature T_c for a long time.

An important successful breakthrough in this situation, which served as the beginning of a new stage in the search for superconducting compounds with an elevated transition temperature, was the discovery of superconductivity in hydrogen compounds (hydrides) [3 - 5]. At the same time, it turned out that a prerequisite for the transition of hydrides to the superconducting state at $T_c \geq 200$ K is the need for very high pressure. So, for example, it was found that the LaH10 compound becomes a superconductor at a temperature of $T_c \approx 250$ K under pressure $P \approx 170$ GPa [4, 5]. In this case, with a decrease in pressure, the stability of this compound is violated and its superconductivity is vanish.

The need to apply such a high pressure for the transition of hydrogen compounds to the superconducting state is primarily associated with the process of "collectivization" (association) of valence electrons, which is realized in these compounds under pressure. The "collectivization" of

electrons leads to an increase in the density of states in the energy spectrum, which contributes to the phonon pairing of electrons, that is, the appearance of quantum particles - bosons that carry an electric charge without resistance [6]. In addition to the "collectivization" of electrons process under the pressure, the formation of a specific crystal structure is very important for the hydrogen compounds superconductivity (clathrate-like structure), for which the presence of a direction with the smallest possible distance between the nearest neighboring atoms is characteristic. This circumstance, as well as the minimum mass of hydrogen atoms contributes to the formation of high-frequency phonons, which, in turn, leads to an increase in the binding energy in bosons. Both of the above reasons determine the stability of hydrogen compounds and their transition to the superconducting state at a higher temperature than is observed in metal-oxide superconductors. Herewith, as already indicated, this is realized only under pressure $P \geq 10^2$ GPa.

The need to apply so much pressure practically eliminates the use of these compounds for technological purposes. In this regard, the synthesis of new superconducting compounds, which are characterized by a rather high transition temperature $T_c \approx 300$ K, has become very urgent. However, it is very important that this transition is realized under the action of a significantly lower pressure.

In this paper, we propose a new chemical composition of superconducting compounds formed on the basis of

elements of the fifth group (semimetals), which, according to the authors, can satisfy the specified requirements.

2. Substantiation of the possibility of using elements of the fifth group (semimetals) for the synthesis of superconducting compounds under pressure

Experimental studies of the superconductivity of substances containing hydrogen (hydrides), as well as the considerations described in the previous section regarding the role of the valence electrons "collectivization" in the formation of hydrogen compounds, indicate that the stability boundary and superconductivity of these compounds are shifted toward lower pressures if we move up the periodic table. In this regard, the idea arose that as the initial chemical elements from which superconducting compounds can be synthesized under pressure, in addition to hydrides, you can use other substances that assume the "collectivization" of electrons.

The most suitable substances in this sense are the elements of the fifth group of the periodic system or the so-called semimetals, which include Bi, Sb, As, graphite and others [7, 8]. These elements, in their electrical properties, occupy an intermediate position between metals and semiconductors. They are characterized by a slight overlap of the valence and conduction zones, which leads, on the one hand, to the fact that they remain good conductors of electricity right up to the absolute zero temperature, and on the other hand, they have much lower charge carrier density than metals. For example, at atmospheric pressure and room temperature in bismuth (Bi), the electron density is $n \approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$, and in antimony (Sb) $n \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$ [9]. In addition, the electrical conductivity of semimetals increases with temperature.

These features of the electrical properties of semimetals make them close to semiconductors. Moreover, in these substances in a wide temperature range at atmospheric pressure, the stability of the solid phase is maintained and, very importantly, already in the initial state, partial "collectivization" of valence electrons inherent in metals is realized.

Let us estimate the pressure value under the influence of which complete "collectivization" of electrons in semimetals can be achieved, i.e., the pressure at which the semimetal – metal transition can occur. For the sake of concreteness, we will carry out further discussion and evaluations in relation to semimetals Bi and Sb.

In the general case, the pressure P , under the action of which the process of "collectivization" of electrons in a solid crystalline substance is realized, is described using the following relation

$$P \approx 0,1 \cdot h^2 n / m r^2. \quad (1)$$

Here h is the Planck constant, m is the mass of the electron, r is the size of the potential "well" characterizing the localization of valence electrons in the initial state before they are united, n is the density of "collectivized" electrons, that is, the number of charge carriers contained in a unit volume of the formed substance [10]. In the physical sense, for a multi-electron atom, r is the radius of the orbit of the valence electron, i.e. $r \approx (1 - 5)a$, where a is the Bohr radius of the hydrogen atom $a \approx 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Specifically for atoms Bi $r \approx 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, and for Sb $r \approx 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [9]. Substituting the numerical values of the constants h , m and the corresponding values of n and r in formula (1), we have for Bi and Sb $P \approx 10^6 \text{ Pa} = 10 \text{ bar}$ (bismuth) and $P \approx 10^7 \text{ Pa} = 100 \text{ bar}$ (antimony). This pressure range is much easier to technically implement and therefore, at this pressure, the experimental verification of a possible transition to the superconducting state of compounds formed on the basis of semimetals is simplified significantly, and also makes it easier to use these compounds in practice.

We emphasize that the "collectivization" of electrons is only one of the necessary conditions for the superconductivity of matter display. Another important condition for the realization of the superconducting state is the formation of a special phonon spectrum, characterized by the presence of high frequency phonons (see part 1).

We show that this condition can also be satisfied, if, for the manifestation of superconductivity under pressure, solid solutions based on semimetals are used (e.g., compound $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$; here x is a parameter characterizing the stoichiometric composition of the compound).

3. Substantiation of the possibility of using semimetals solutions for the synthesis of a compound characterized by a phonon spectrum containing high-frequency phonons

In addition to the features of electrons "collectivization" process described above, semimetals also have other specific properties, which are very important for the formation of a superconducting compound based on them. So, for example, the elements Bi and Sb are characterized by a very small difference in atomic radii ($\approx 7,5 \%$) and therefore, the replacement of these atoms by one another in the crystal lattice during the formation of solutions (two-component compounds) is not associated with a noticeable lattice deformation. Therefore, Bi and Sb form a continuous series of solid solutions, and the phase diagram has the form of a cigar [12]. Investigation of compounds based on this pair of elements ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) by varying the stoichiometry parameter x , it was shown that jump-like changes in such physical properties as electrical conductivity, heat capacity, thermal conductivity, etc. [13]. The close

relationship between the changes occurring with the indicated physical properties and the stoichiometric composition of the compound indicates that an abnormally strong electron-phonon interaction is realized in the substance under discussion. This is due to the formation of high-frequency phonons in solid solutions of Bi and Sb elements, which, as already mentioned, should also contribute to the transition of this compound to the superconducting state under certain conditions (temperature and pressure).

Let us pay attention to some more features of Bi and Sb elements, as well as solid solutions based on them. The Bi and Sb atoms separately crystallize into a rhombohedral lattice of the α -As type (R $\bar{3}2/m$ spatial group). Atoms in the crystal lattice of this symmetry type are located in two parallel planes so that an atom located in one plane has three nearest neighbors located in another plane. Such a specific spatial arrangement of atoms in the substance sets its crystal lattice closer to the type of an ordinary face-centered "pseudo-cubic" lattice. This type of crystal lattice in the Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ compound remains unchanged upon variation of the parameter x , however, it is accompanied by a significant decrease in the lattice parameters a and c for certain values of the parameter x [13, 14].

The indicated features of a change in the crystal lattice parameters with variations in the stoichiometric composition of the Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ are associated with the special nature of its formation (percolation effect) [15]. In this case, when the stoichiometry parameter x changes during the formation of the solution, the following significant changes in the crystal lattice occur: a) for small values of the parameter $x \leq 0.05$, clusters (complexes of atoms) arise, the structure of which differs significantly from the structure of the main substance, b) with an increase in x , a superstructure is formed with a long-range ordered distribution of heterogeneous atoms in the structure of the base substance. These structural changes are naturally accompanied by a change in the phonon spectrum of the substance, including the formation of high frequency phonons. This circumstance should contribute to the possible transition of the Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ compound to the superconducting state.

Finally, a change in the energy spectrum of the electrons of these compounds can also play an important role for the possible display of superconducting properties in solid solutions based on semimetals under pressure, also observed upon variation of the x parameter. Detailed studies of the dependences of the electrical conductivity σ (x), thermoelectric properties (Seebeck coefficient S (x)), and the galvanomagnetic properties of the Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ compound indicate that when the values of the parameter x are varied, the semimetal – metal, semimetal – semiconductor transformations are observed [14].

Conclusions.

Based on the analysis, we can conclude that alloys based on semimetals, in particular alloys of Bi and Sb elements, can be transferred to a state with a high degree of "collectivization" of valence electrons by applying a pressure of $\approx 10^2$ bar. "Collectivization" of valence electrons is one of the necessary conditions for the display of multicomponent compounds superconductivity.

Due to the specific nature of the process of formation of a solid solution based on these elements at critical values of the parameter $x \geq x_c$ (x_c percolation threshold) a crystalline structure can be formed, characterized by the presence of high-frequency phonons, which, in turn, should facilitate the phonon pairing of electrons and, accordingly, the transition of this compound to the superconducting state. x_c percolation thresholds for solutions Bi $_{1-x}$ Sb $_x$ are $\approx 0,25$ (Bi base element) and $\approx 0,6$ (Sb base element).

The increase in electron pairing energy due to the formation of high-frequency phonons in solutions of semimetals, should also lead to an increase in the critical transition temperature T_c up to room temperature.

References/Literature

1. J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys.*, **B 64**, p. 189, (1986).
2. A. Schiling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature*, **363**, 56, (1993).
3. A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shilin, *Nature*, **525**, p. 73, (2015).
4. M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, p. 027001, (2019).
5. A. P. Drozdov, P. P. Kong, et al., *Nature*, **569**, p. 528, (2019).
6. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, p. 1175, (1957).
7. N.B. Brandt, N.I. Ginsburg, *JETF*, V. 39, N. 6, p. 1554, (1960).
8. N.B. Brandt, E.A. Sviotova, R.G. Valeev, *JETF*, V. 55, N. 2(8), p. 469, (1968).
9. J. P. Issi, *Australian J. Phys.*, **32**, p. 585, (1979).
10. Ya. I. Frenkel, *Introduction to Metal Theory*, (GТИ, Moscow, 1950), 368 pp. (Я.И. Френкель, Введение в теорию металлов, (ГТИ, Москва) [in Russian])
11. R. Evans, *Introduction to Crystal Chemistry* (Goschemizdat, Moscow, 1948), 367 pp. (Р. Эванс, Введение в кристаллохимию (Госхимиздат, Москва) [in Russian])
12. Ya. A. Ugaj, *Phase equilibria between phosphorus, arsenic, antimony and bismuth*, (Наука, Moscow, 1989), 233 pp. Я.А. Угай, Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом, (Наука, Москва) [in Russian]
13. K. Malik, D. Das, D. Mondal, D. Chattopadhyay, A. K. Deb, S. Bandyopadhyay, A. Banerjee, *J. Appl. Phys.*, **112**, 083706, (2012).
14. A. N. Doroshenko, Thesis, Kharkov, 184 pp, (2019).
15. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, (Taylor and Francis, Washington, 1992), 127 p.

Механізми утворення та розвитку пор у ході надпластичної деформації високоміцного алюмінієвого сплаву 1933 із бімодальною зерновою структурою

В.П. Пойда¹, Д.Є. Мила^{2,1}, А.В. Пойда², В.В. Брюховецький², С.І. Петрушенко¹,
С.В. Дукаров¹

1 Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна

*2 Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, вул. Чернишевського 28, 61002, Харків, Україна
vppoyda@ukr.net*

ORCID: 0000-0001-7970-7145, 0000-0002-0558-5939, 0000-0002-2255-8473, 0000-0002-7727-9527,
0000-0002-3527-3661

DOI: 10.26565/2222-5617-2020-32-02

Розглянуто механізми утворення та росту пор у ході високотемпературної надпластичної деформації високоміцного алюмінієвого сплаву 1933 із бімодальною зерновою структурою. Надпластичне деформування зразків було проведене при температурі $T = 520^\circ\text{C}$, напруженні плин $\sigma = 5,5$ МПа, швидкості істинної деформації $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Зразки сплаву 1933, надпластично продеформовані у таких умовах до моменту зруйнування, накопичують деформацію, відносний ступінь якої складає 230%. Показано, що в надпластично продеформованих зразках сплаву 1933 зерногранична пористість зароджується внаслідок утворення клиновидних тріщин на багатокутових та на малокутових границях зерен, перпендикулярних напрямку розтягування зразків, а також завдяки виникненню тонких продовгуватих мікротріщин на малокутових границях зерен, паралельних напрямку розтягування. Встановлено, що пори утворюються і ростуть переважно внаслідок розвитку зернограничного проковзування. Воно відбувається як на багатокутових, так і на малокутових границях зерен, які є твердими, або ж містять осередки в'язкої рідкої фази, що утворилася завдяки часткового плавлення сплаву, нагрітого до високої гомологічної температури. В ході зміни форми та росту зернограничних пор на окрайках зерен та на границях тих зерен, які містять локальні осередки рідкої фази, що утворилася внаслідок часткового плавлення сплаву 1933 при нагріванні його зразків до температури випробувань, внаслідок в'язкого плин осередків в'язкої рідкої фази виникають і ростуть волокнисті структури. Встановлено, що за зовнішнім виглядом усі волокнисті структури, які утворилися в зразках сплаву 1933 у ході надпластичної деформації, умовно можна поділити на такі три типи: 1-й тип – тонкі циліндричні волокна; 2-й тип – конусоподібні волокна; 3-й тип – волокна, які мають стрічкоподібний вигляд. Показано, що локалізація пластичного плин у ультрадрібних та в крупних зернах, із яких складаються перетинки між несущільностями у найбільш послабленому внаслідок накопичення пористості мікрооб'ємі зразка, приводить до їх зруйнування. Внаслідок цього відбувається об'єднання зернограничних пор та тонких продовгуватих мікротріщин у магістральну тріщину, розвиток якої в робочій частині зразка сплаву 1933 у напрямку, перпендикулярному до напрямку його розтягування, приводить до його зруйнування.

Ключові слова: надпластична деформація, сплав 1933, зернова структура

Mechanisms of cavity formation and development during superplastic deformation of high-strength aluminum alloy 1933 with bimodal grain structure

V.P. Poyda, D.Ye. Milaya, A.V. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, S.I. Petrusenko,
S.V. Dukarov

1 V. N. Karazin Kharkiv National University, Faculty of Physics, 4 Svobody Sq., Kharkiv 61022, Ukraine

*2 Institute of Electrophysics & Radiation Technologies, National Academy of Sciences of Ukraine, 28 Chernyshevsky st., 61002
Kharkiv, Ukraine*

The mechanisms of cavity formation and growth during high-temperature superplastic deformation of high-strength aluminum alloy 1933 with bimodal grain structure are considered. Superplastic deformation of the samples was performed at a temperature $T = 520^\circ\text{C}$, flow stress $\sigma = 5,5$ MPa, true strain rate $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Samples of alloy 1933, superplastically deformed under such conditions, by the time of fracture, accumulate deformation, the relative degree of which is 230%. It is shown that, in superplastically deformed samples of alloy 1933, grain-boundary cavities originate due to the formation of wedge-shaped cracks at high-angle and low-angle grain boundaries perpendicular to the fracture direction of samples, as well as due to the appearance of thin elongated microcracks

© Пойда В.П., Мила Д.Є., Пойда А.В., Брюховецький В.В., Петрушенко С.І.,
Дукаров С.В., 2020

at low-angle grain boundaries parallel to tension direction. It is revealed that cavities form and grow mainly due to the development of grain boundary sliding. It takes place both at high-angle and low-angle grain boundaries, which are solid, or contain areas of viscous liquid phase, which was formed as a result of partial melting of an alloy heated to a high homologous temperature. During the shape changing and growth of grain-boundary cavities at the solid grain boundaries and at the boundaries of those grains that contain local foci of the liquid phase formed as a result of partial melting of the 1933 alloy upon heating of its samples to the test temperature, fibrous structures arise and grow due to the viscous flow of foci of the liquid phase. It has been revealed that all fibrous structures that were formed in samples of the 1933 alloy during superplastic deformation can be conditionally divided into three types: type 1 – thin cylindrical fibers; 2nd type – cone-shaped fibers; type 3 – fibers that have a ribbon-like view. It is shown that the localization of plastic flow in ultrafine and coarse grains, of which the bridges between discontinuities in the microvolume of the sample, from which is consist the most weakened due to the accumulation of cavities, lead to their failure. As a result, grain-boundary cavities and thin elongated microcracks combine into a main crack, the development of which in the working part of the 1933 alloy sample in the direction perpendicular to the tension direction leads to its destruction.

Keywords: superplastic deformation, alloy 1933, grain structure

Механизмы образования и развития пор в ходе сверхпластической деформации высокопрочного алюминиевого сплава 1933 с бимодальной зеренной структурой

В.П. Пойда, Д.Е. Милая, А.В. Пойда, В.В. Брюховецкий, С.И. Петрушенко, С.В. Дукаров

1 Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

2 Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины, ул. Чернишевского 28, 61002, Харьков, Украина

Рассмотрены механизмы образования и роста пор в ходе высокотемпературной сверхпластической деформации высокопрочного алюминиевого сплава 1933 с бимодальной зеренной структурой. Сверхпластичное деформирование образцов было проведено при температуре $T = 520^\circ\text{C}$, напряжении течения $\sigma = 5,5$ МПа, скорости истинной деформации $\dot{\epsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Образцы сплава 1933, сверхпластично продеформированные в таких условиях, к моменту разрушения, накапливают деформацию, относительная степень которой составляет 230%. Показано, что в сверхпластично продеформированных образцах сплава 1933 зернограничная пористость зарождается вследствие образования клиновидных трещин на большеугловых и на малоугловых границах зерен, перпендикулярных направлению разрушения образцов, а также вследствие возникновения тонких вытянутых микротрещин на малоугловых границах зерен, параллельных направлению растяжения. Установлено, что поры образуются и растут преимущественно вследствие развития зернограничного проскальзывания. Оно осуществляется как на большеугловых, так и на малоугловых границах зерен, которые являются твердыми, или же содержат очаги вязкой жидкой фазы, которая образовалась вследствие частичного плавления сплава, нагретого до высокой гомологической температуры. В ходе изменения формы и роста зернограничных пор на краях зерен и на границах тех зерен, которые содержат локальные очаги жидкой фазы, образовавшейся вследствие частичного плавления сплава 1933 при нагревании его образцов до температуры испытаний, вследствие вязкого течения очагов жидкой фазы возникают и растут волокнистые структуры. Установлено, что по внешнему виду все волокнистые структуры, которые образовались в образцах сплава 1933 в ходе сверхпластической деформации, условно можно поделить на такие три типа: 1-й тип – тонкие цилиндрические волокна; 2-й тип – конусообразные волокна; 3-й тип – волокна, которые имеют лентообразный вид. Показано, что локализация пластического течения в ультрамелких и в крупных зернах, из которых состоят перемишки между несплошностями в наиболее ослабленном вследствие накопления пористости микрообъеме образца, приводит к их разрушению. Вследствие этого осуществляется объединение зернограничных пор и тонких продолговатых микротрещин в магистральную трещину, развитие которой в рабочей части образца сплава 1933 в направлении, перпендикулярном к направлению его растяжения, приводит к его разрушению.

Ключевые слова: сверхпластической деформация, сплав 1933, зерновая структура

Вступ

Високоміцні алюмінієві сплави системи Al-Zn-Mg-Cu, які у порівнянні із звичайними конструкційними алюмінієвими сплавами мають підвищену міцність [1-3], широко використовуються у літакобудуванні та в інших галузях промислового виробництва. Так як ці сплави мають низьку технологічну пластичність, то для виготовлення з них деталей, які мають складну форму, виробники застосовують сучасні технології обробки матеріалів тиском, що ґрунтуються на використанні ефекту надпластичності (НП) [4].

Встановлено, що у ході надпластичної деформації (НПД) зразків високоміцних алюмінієвих сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu відбувається низка структурних змін [5-20]. В них, зокрема, утворюється та накопичується пористість. Механізми утворення пор та їх росту, особливості зруйнування зразків у ході НПД ще остаточно не встановлені, тому дослідження з даної тематики важливі як для встановлення взаємозв'язку між морфологічними характеристиками зернової та пористої структур багатоконпонентних алюмінієвих сплавів, так і для подальшого поглиблення знань про механізми НПД і процеси, які приводять до руйнування цих матеріалів в умовах

проявлення ними НП. Також потребує подальших досліджень процес утворення і розвитку в приповерхневих порах і тріщинах волокнистих структур. Цей процес має назву мікронадпластичності і є характерним для багатьох алюмінієвих сплавів, що проявляють надпластичність при високих гомологічних температурах [8-10,16-20]. Такі дослідження є важливими, оскільки поки що немає повного розуміння взаємозв'язку між процесом мікронадпластичності та механізмами утворення і розвитку пористості під час надпластичної деформації.

Метою досліджень, результати яких описані в цій статті, було вивчення морфологічних особливостей пористої структури, яка утворюється у ході високотемпературної НПД зразків високоміцного алюмінієвого сплаву 1933, а також встановлення деформаційних механізмів, розвиток яких приводить до накопичення пор, що мають різну морфологію.

Методика експерименту

Сплав 1933 має такий хімічний склад: 1,6 – 2,2% Mg; 0,8 – 1,2% Cu; 0,1% Mn; 0,66 – 0,15% Fe; 0,1% Si; 6,35 – 7,2% Zn; 0,03 – 0,06% Ti; 0,05% Cr; 0,10 – 0,18% Zr; 0,0001 – 0,02% V; основа Al, % масові [2].

Механічні випробування зразків сплаву 1933 одночасним розтягуванням були виконані на повітрі. Розтягування зразків здійснене у режимі повзучості при сталому напруженні плину за методикою, що була описана в [18]. Надпластичне деформування зразків було проведене в умовах, які, як було встановлено в [21], є оптимальними для проявлення цим сплавом ефекту високотемпературної НП, а саме: при температурі $T = 520^{\circ}\text{C}$, напруженні плину $\sigma = 5,5 \text{ МПа}$, швидкості істинної деформації $\dot{\varepsilon} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Зразки сплаву 1933, надпластично продеформовані у таких умовах до моменту зруйнування, накопичують деформацію, відносний ступінь якої складає 230%.

Мікроструктуру вихідних зразків, які були виготовлені з промислових напівфабрикатів сплаву 1933, а також зразків цього сплаву, що були надпластично продеформовані до певних ступенів деформації та до зруйнування, досліджували з використанням світлової мікроскопії (мікроскоп МИМ-6, оснащений цифровою камерою Pro-MicroScan) та растрової електронної мікроскопії (растрові електронні мікроскопи: JEOL JSM-840, Tescan VEGA 3 LMH). Морфологію зеренної та пористої структури, а також кінетику розвитку пор і волокнистих структур досліджували на різних етапах

НПД зразків із використанням методів кількісної металографії [22,23].

Поверхню робочої частини зразків шліфували, а потім механічно полірували з використанням алмазної пасти. Границі зерен, а також скупчення інтерметалідних фаз виявляли з використанням хімічного травлення. Для цього використовували універсальний травник такого складу: 17 мл HNO_3 , 5 мл HF , 78 мл H_2O [24].

Середній розмір зерна $\langle d \rangle$ визначали методом випадкових січних [22,23] за даними, які були одержані шляхом опрацювання світлин мікроструктури сплаву.

Фазовий склад вихідних зразків сплаву 1933 досліджували за методом дифрактометричного аналізу. Його провели з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4. Дифрактограми були отримані з використанням фільтрованого $\text{CuK}\alpha$ - випромінювання при напрузі на рентгенівській трубці $U = 40 \text{ кВ}$ і силі струму $I = 10 \text{ мА}$. Їх аналіз був проведений з використанням даних щодо фазового складу сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu, які містяться в книгах [1-3,25-27] та статтях [4-14].

Хімічний склад локальних ділянок зерен і волокнистих структур був проведений з використанням растрового електронного мікроскопа Tescan VEGA 3 LMH, оснащеного приставкою для проведення енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу «Bruker XFlash 5010».

Деформаційний рельєф, який утворюється на поверхні робочої частини зразка у ході НПД за рахунок здійснення зернограничного проковзування (ЗГП), отримували завдяки використанню такої методики. На поверхню робочої частини зразків, яка була попередньо відполірована з використанням алмазної пасти зернистістю 1/0, перпендикулярно напрямку їх розтягування або під кутом 45° до нього з використанням алмазної пасти зернистістю 10/7 наносили маркерні риси. Після нанесення рисок зразки надпластично деформували до необхідного ступеня деформації або ж до зруйнування.

Відносний об'єм пористості у зразках сплаву 1933, надпластично продеформованих до зруйнування, розраховували за даними, одержаними у результаті проведення металографічного аналізу шляхом опрацювання світлин мікроструктури сплаву, використовуючи для цього варіант нерухомого шліфа [22,23]. Проведення вимірювань не менше ніж 100 лінійних відрізків на мікросвітлинах, отриманих від різних ділянок робочої частини зразка, дало

можливість визначити об'ємний склад пористості у зразках з абсолютною похибкою $\pm 2\%$.

Результати та їх обговорення

У результаті проведення металографічних досліджень встановлено, що вихідна зернова структура зразків сплаву 1933, виготовлених із промислового напівфабрикату, є бімодальною (рис.1) і має середній розмір зерна $\langle d \rangle = 15 \pm 1$ мкм. У ній є ультрадрібні зерна, середній розмір зерна яких $\langle d \rangle = 7 \pm 1$ мкм та крупні полігонізовані зерна із середнім розміром зерна $\langle d \rangle = 50 \pm 1$ мкм.

Раніше у працях [19,20] у результаті проведення EBSD аналізу було встановлено що у вихідних зразках сплаву 1933 границі ультрадрібних зерен є багатокутковими, а границі крупних зерен – малокутовими. Було визначено, що у вихідних зразках сплаву 1933, виготовлених із промислового напівфабрикату, питома доля малокутових границь зерен, які мають розорієнтацію, нижче 10° , складає 65,5%, а питома доля багатокуткових границь зерен, які мають розорієнтацію вище 10° , складає 35,5% [19,20]. Було також показано, що вихідна структура зразків сплаву 1933, підготовлених до проведення механічних випробувань, не повністю рекристалізована, оскільки в ній є розвинута субструктура, яка зосереджена в крупних полігонізованих зернах [20].

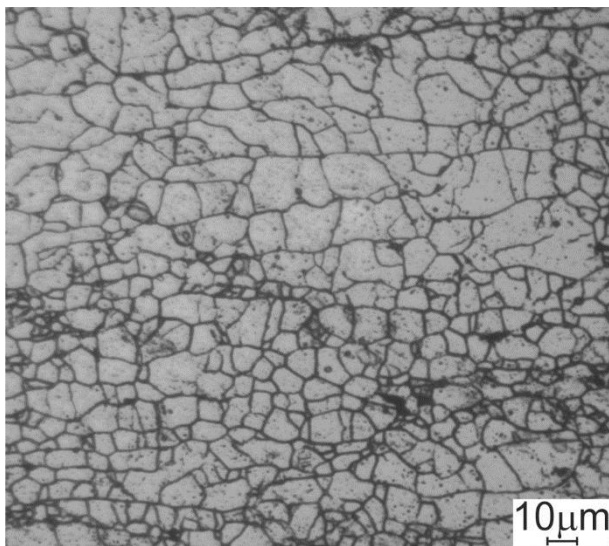


Рис. 1. Характерний вигляд вихідної мікроструктури зразків сплаву 1933.

У праці [19] у результаті проведення дослідження хімічного складу характерних ділянок поверхні робочої частини зразків сплаву 1933, підготовлених до проведення механічних випробувань, виконаних з

використанням методу енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу, було встановлено, що атоми легуючих елементів (Mg, Zn) знаходяться переважно в твердому розчині на основі алюмінію (α_{Al} -фаза). Вони, в основному, рівномірно розміщені як в серцевині, так і в приграничній області зерен. Підвищена ж концентрація атомів магнію була виявлена лише в так званих «зонах підвищеного травлення», які, зазвичай утворюються при хімічному травленні алюмінієвих сплавів, легованих магнієм [28-30]. Ці зони на шліфах виглядають у вигляді темних скупчень (див. рис.1), які, вірогідно, складаються з оксидів магнію та інтерметалідних частинок, що містять магній [28-30]. Встановлено, що ділянки, які містять підвищену концентрацію атомів магнію, знаходяться на окремих ділянках малокутових і багатокуткових границь зерен та в серцевині деяких зерен.

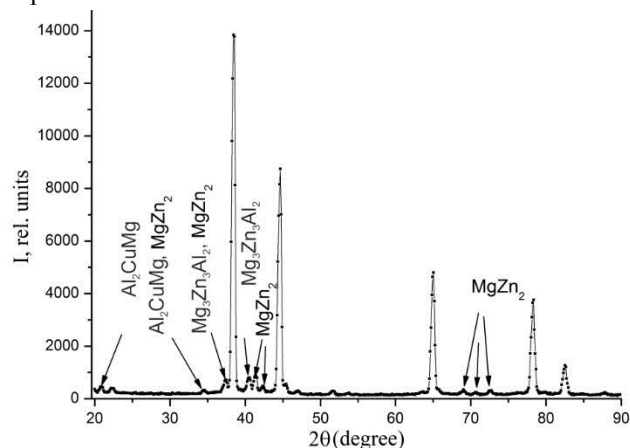


Рис. 2. Фрагменти дифрактограми вихідного зразка сплаву 1933.

На рис.2 наведений фрагмент дифрактограми вихідного зразка сплаву 1933, яка була отримана у результаті проведення дифрактометричних досліджень. Встановлено, що інтенсивні дифракційні піки на дифрактограмі відповідають твердому розчину на основі алюмінію (α_{Al} -фази). На ній також є малоінтенсивні дифракційні піки, які відповідають η -фазі ($MgZn_2$), T-фазі ($Mg_3Zn_3Al_2$) та S-фазі (Al_2CuMg). Низку малоінтенсивних піків на дифрактограмі ідентифікувати не вдалося. Можна завбачити, що деякі з них відповідають фазі Al_3Zr .

Як відомо [1,3], в структурі напівфабрикатів сплаву 1933, які пройшли термомеханічну обробку, завжди присутні нерівноважні евтектичні складові, якими є квазібінарні, потрійні та четвірні евтектики. Вони складаються із суміші кристалів твердого розчину на основі алюмінію (α_{Al}) та інтерметалідних частинок S-фази, T-фази та η -фази.

На рис.3 і 4 показані характерні види деформаційного рельєфу поверхні робочої частини зразків сплаву 1933, які були надпластично продеформовані до певних ступенів деформації та до зруйнування в оптимальних температурно-швидкісних умовах.

Вивчення деталей деформаційного рельєфу дає можливість розглянути кінетику утворення та розвитку пористості в ході НПД зразків досліджуваного сплаву 1933.

Можна зробити висновок про те, що НПД зразків сплаву 1933 при температурі $T = 520^{\circ}\text{C}$ відбувається за наявності на границях окремих зерен осередків метастабільної в'язкої рідкої фази, яка утворилася у результаті часткового плавлення сплаву. Побічним свідченням цього, як було встановлено у працях [6-11,15-20], є наявність у робочій частині та на поверхні зламів продеформованих до зруйнування зразків

характерних волокнистих структур, які зосереджені в порах та тріщинах (див. рис.5).

На деформаційному рельєфі, який утворився на поверхні робочої частини зразків сплаву 1933 можна також побачити зерна, які мають оплавлені крайки (див. рис.3, d, рис.4, a, c, d та рис.6). Деякі із цих зерен мають краплевидну форму. На крайках оплавлених зерен, які орієнтовані перпендикулярно до напрямку розтягування зразка, є невеликі волокна і бахрома. Це свідчить про те, що крайки зерен, їх «мантія» перебуваючи у рідко-твердому стані, в'язко деформувалися. Схожий вигляд мали зерна сплавів 1420 та 7475, які теж проявили НП за наявності у їх робочих частинах деякої кількості осередків метастабільної рідкої фази [14,31-33].

У результаті визначення хімічного складу матеріалу, з якого складається волокно, зображене на рис.5, d, проведеного за методом енергодисперсійного

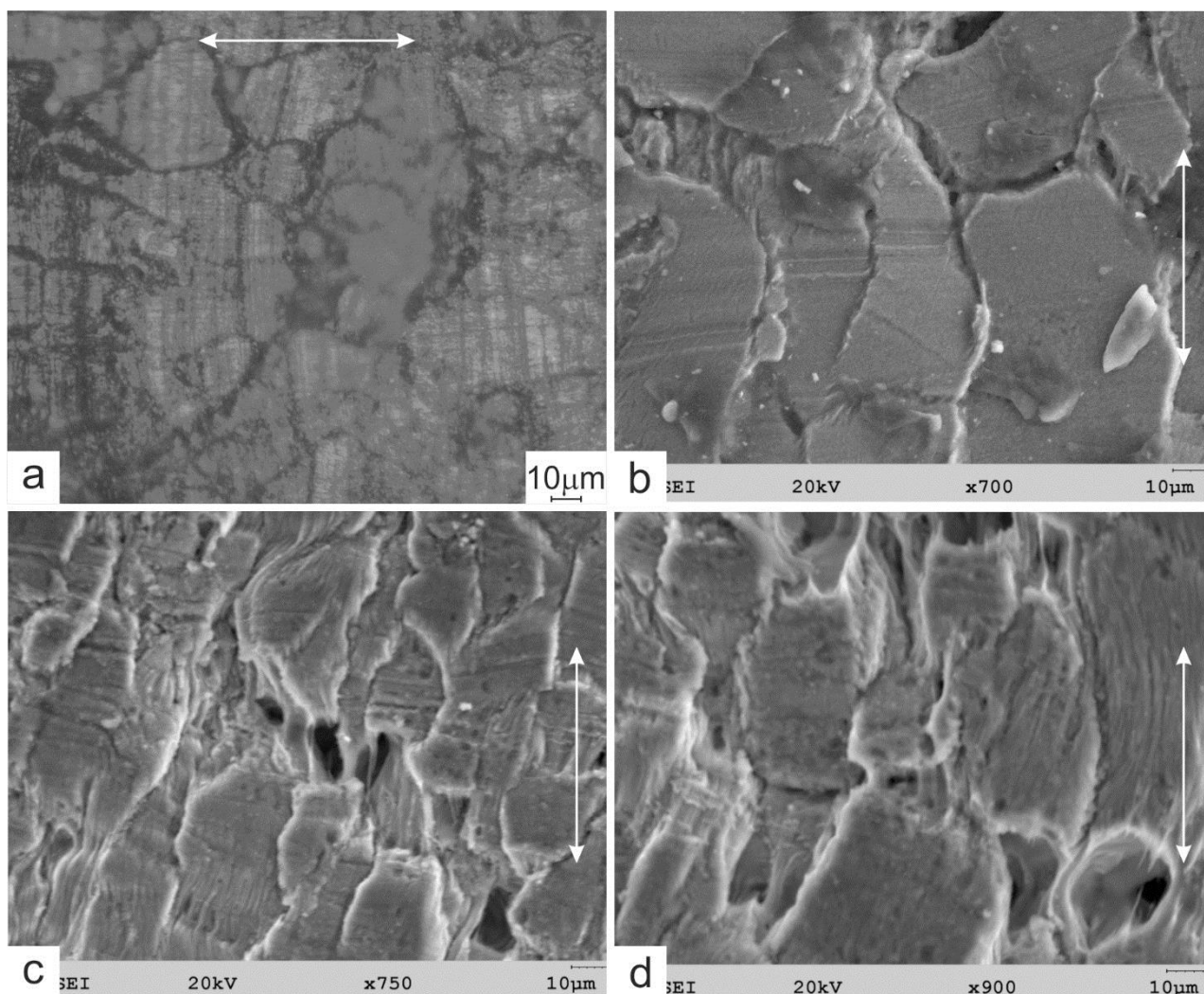


Рис. 3. Характерні види деформаційного рельєфу, який утворився на поверхні робочої частини зразків сплаву 1933, продеформованих на 50% (а) та до зруйнування в оптимальних умовах СНП (b, c, d). Напрямок розтягування зразків вказаний стрілками. а – світлова мікроскопія; b, c, d – растрова електронна мікроскопія.

рентгенівського мікроаналізу, було встановлено (див. Таблицю 1), що концентрація магнію у середній частині волокна (у ділянці, позначеній цифрою 1) та біля основи волокна (у ділянці, позначеній цифрою 2), підвищена у порівнянні з його середньою концентрацією у сплаві і дорівнює 10,06 мас.% та 6,60 мас.%, відповідно.

Таблиця 1

Хімічний елемент	Масова частка, %	
	Точка №1	Точка №2
Алюміній	89,79	87,71
Магній	6,56	8,6
Мідь	0,88	0,55
Цинк	3,50	3,13

Таблиця 2

Хімічний елемент	Масова частка, %	
	Точка №3	Точка №4
Алюміній	89,79	
Магній	6,56	
Мідь	0,39	
Цинк	3,26	

Підвищену концентрацію магнію у порівнянні із середньою концентрацією атомів магнію у сплаві (див. таблицю 2) містить також і ділянка оплавленого крайка зерна, яка позначена на рис.6 цифрою 3.

Таким чином, у результаті дослідження хімічного складу локальних ділянок волокнистих структур та крайків зерен, з якими вони з'єднані, встановлено, що вони містять підвищену концентрацію атомів магнію,

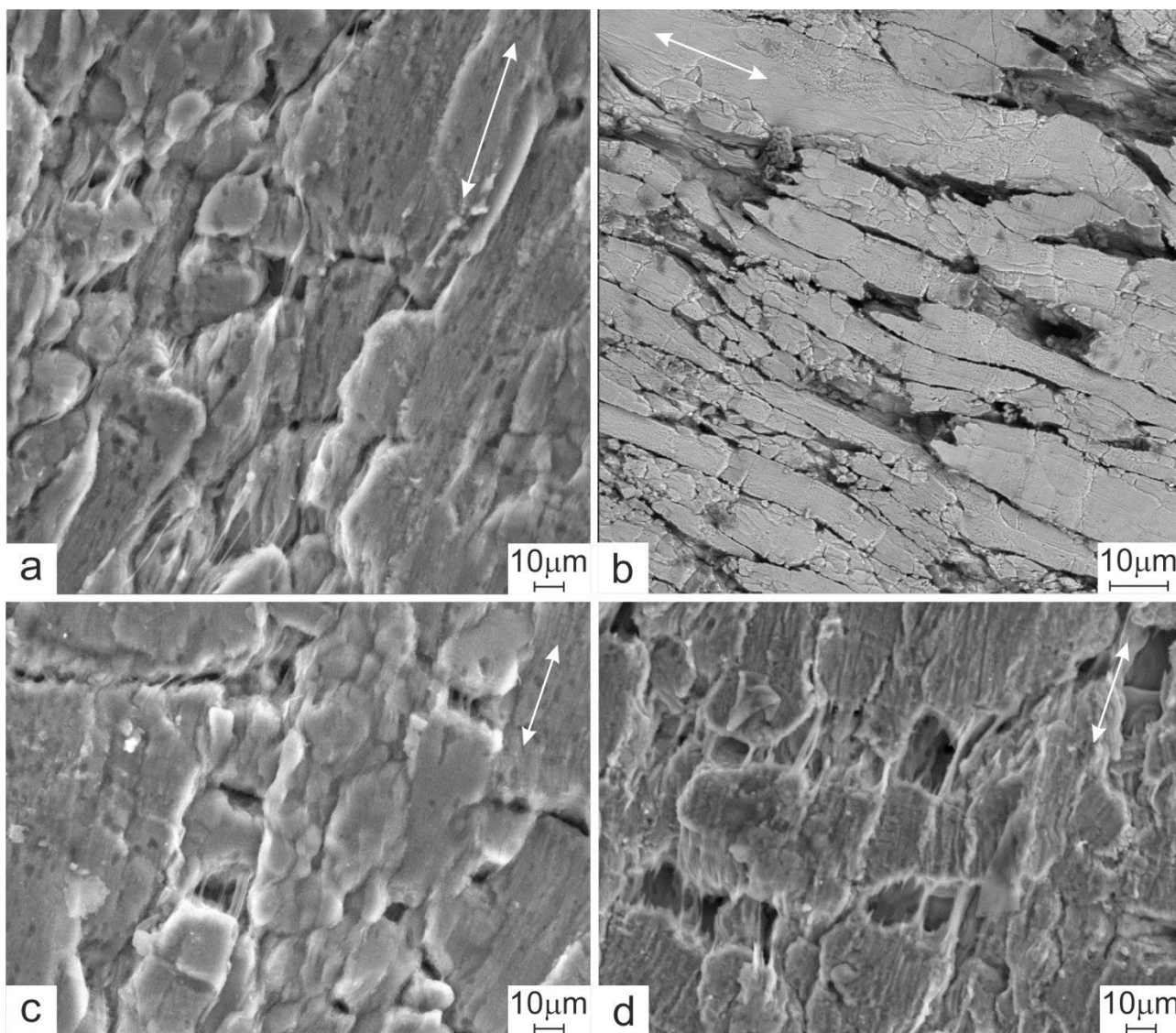


Рис. 4. Характерні види деформаційного рельєфу, який утворився на поверхні робочої частини зразків сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Напрямок розтягування зразків вказаний стрілками. Растрова електронна мікроскопія.

наявність яких знижує температуру плавлення твердого розчину на основі алюмінію [31-33]. Це може бути однією з причин часткового плавлення сплаву 1933, зразки якого нагріті до температури випробувань 520°C, при якій відбувається його НПД. Рідка фаза у сплаві може також утворитись і внаслідок плавлення нерівноважних евтектичних складових при нагріванні зразків до температури випробувань [34]. Як відомо [9,31-33], наслідком часткового плавлення багатокомпонентних алюмінієвих сплавів, що містять у своєму складі магній, є утворення в робочій частині їх зразків, нагрітих до високих гомологічних температур, при яких вони проявляють ефект високотемпературної НП, а саме в локальних ділянках багатокутових та малокутових границь зерен, а також

в приграничних ділянках зерен (в їх окрайках) осередків рідкої фази.

Детальне вивчення поверхні робочої частини надпластично продеформованих зразків сплаву 1933, і, зокрема, поверхонь волокнистих структур, а також поверхонь і окрайків зерен, показує що вони покриті пухкою оксидною плівкою, яка, як було встановлено в працях [35-37], складається із оксидів MgO і Al_2MgO_4 . Можна завбачити, що рідка фаза, яка утворилась у результаті часткового плавлення сплаву 1933, є в'язкою, оскільки вона, вірогідно, є суспензією, яка складається із розплавленого твердого розчину на основі алюмінію, що містить мікроскопічні шматочки оксидів магнію та алюмінію, наявність яких у розплаві, як вказано в [38], суттєво підвищує його в'язкість.

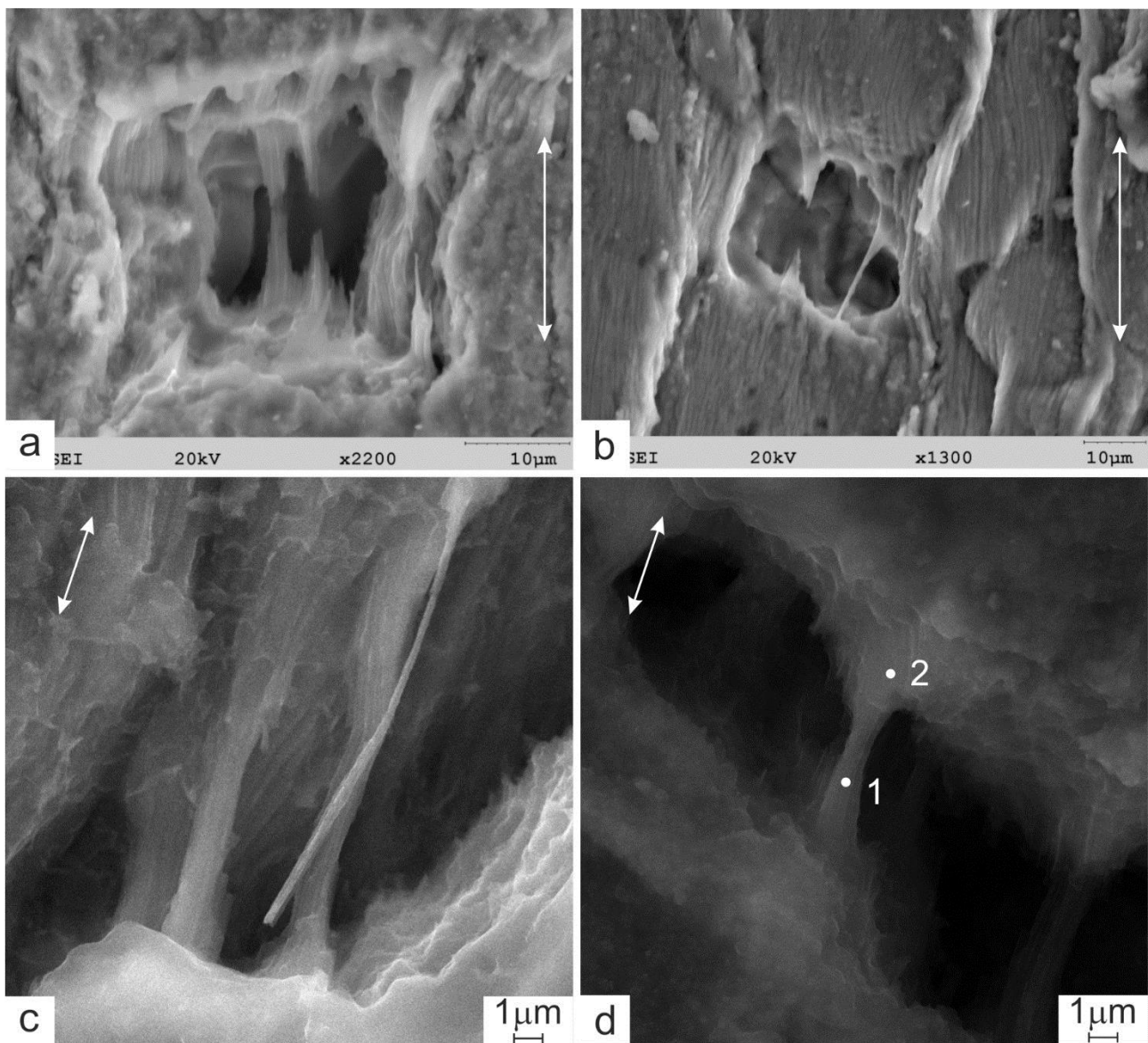


Рис. 5. Характерні види волокнистих структур, що утворилися в робочій частині зразків сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Стрілками вказано напрямки розтягнення зразків. Цифрами 1 і 2 на рис. 5 d позначені ділянки, в яких визначався хімічний склад волокна.

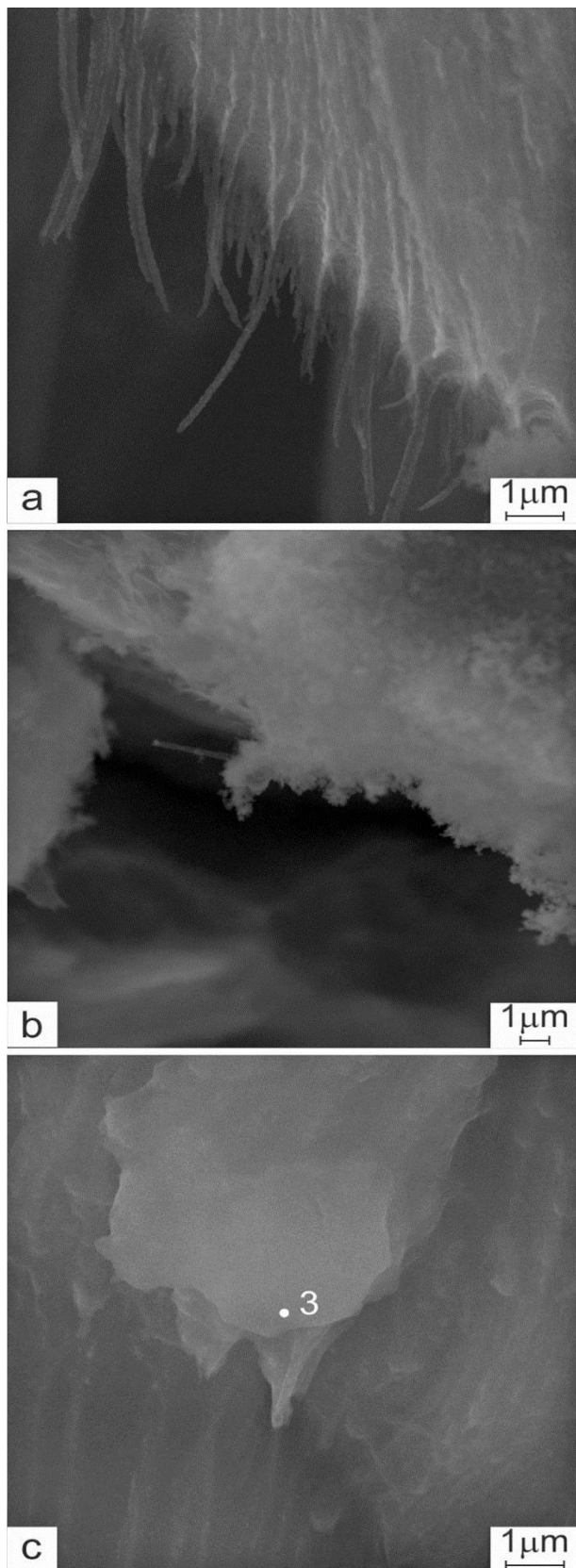


Рис. 6. Характерний вигляд деталей мікроструктури робочої частини зразків сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Цифрою 3 на рис.6 с позначена ділянка, в якій визначався хімічний склад зерна.

Вплив наявності рідкої фази на розвиток деформаційних та акомодативних процесів у ході НПД зразків сплаву 1933 з вихідною бімодальною структурою на якісному рівні був розглянутий в працях [17-21].

Було показано що у ході НПД зразків сплаву 1933 одночасно та самоузгоджено діють такі основні механізми деформації: ЗГП, яке інтенсивно розвивається на границях зерен, що складаються з ділянок, зайнятих твердою та рідкою фазами, ковзання та переповерхання граткових дислокацій, а також дифузійна повзучість.

У працях [17-21] було встановлено, що інтенсивне проковзування в робочій частині зразків сплаву 1933 у ході НПД здійснюють не лише ультрадрібні зерна, але й крупні полігонізовані зерна, які мають малокутові границі зерен, орієнтовані паралельно осі розтягування зразка.

Вказані вище особливості механізмів НПД зразків сплаву 1933 визначають механізми утворення та розвитку в них пористості в ході надпластичного плинину.

Можна завбачити що потрійні стики зерен та частинки інтерметалідних фаз, які знаходяться на границях зерен, є концентраторами напружень, що виникають під час взаємного проковзування зерен у ході надпластичного плинину зразків сплаву 1933. Релаксація цих напружень приводить до утворення у потрійних стиках зерен осередків руйнування у вигляді клиновидних тріщин, які поширюються по границях ультрадрібних і крупних зерен, перпендикулярних до напрямку розтягування зразка (див. рис.3 і рис.4). У ході НПД клиновидні тріщини в результаті переміщення зерен за механізмом, описаним у праці [39], перетворюються в зернограничні пори. Про те, що ЗГП та спричинені ним повороти зерен дають визначальний внесок у механізм розвитку цих пор, свідчить наявність у маркерних рисок, які проходять через серцевину та границі зерен, що оточують пори, розривів та значних зсувів, які утворилися внаслідок взаємного проковзування зерен (див. рис.3).

При розкритті клиновидних тріщин і зернограничних пор розпочинається утворення і розвиток волокнистих структур внаслідок в'язкого плинину осередків в'язкої рідкої фази, що утворилася в результаті часткового плавлення на крайках зерен, перпендикулярних осі розтягування зразка.

Встановлено, що за зовнішнім виглядом (за морфологією) всі волокнисті структури, які утворилися в зразках сплаву 1933 у ході НПД (див. рис.5), умовно можна поділити на такі три типи: 1-й

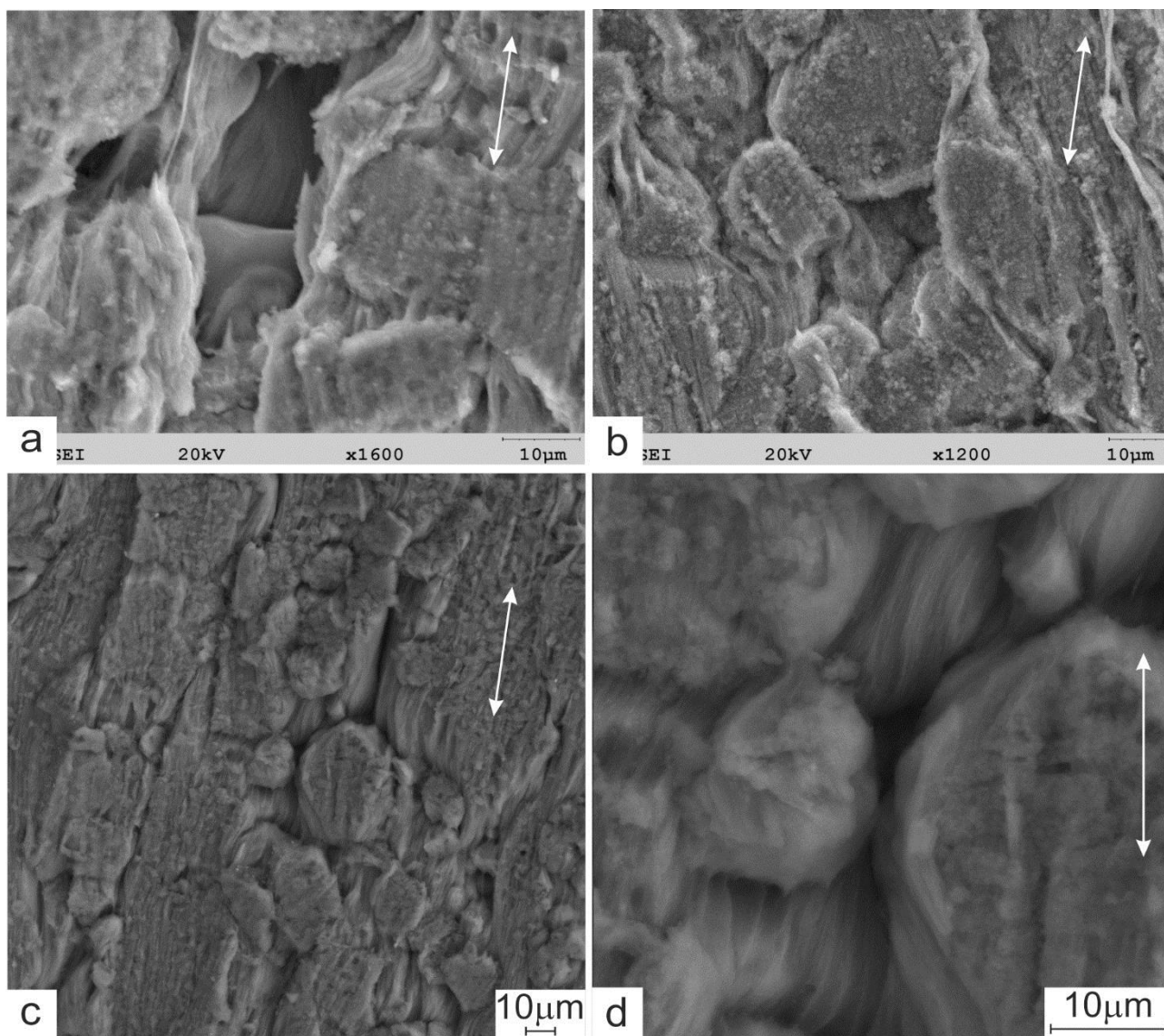


Рис. 7. Характерний вигляд мікроструктури робочої частини зразків сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Напрямок розтягування зразків вказаний стрілками.

тип – тонкі циліндричні волокна; 2-й тип – конусоподібні волокна; 3-й тип – волокна, які мають стрічкоподібний вигляд. Особливості механізму утворення волокнистих структур з різною морфологією були розглянуті у працях [40-42].

На рис.7 і 8, а також на рис.9 представлені характерні види пористої структури, що утворилася в зразках сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Можна завбачити, що морфологія зернограничних пор, які утворюються та розвиваються за описаним вище механізмом, визначається морфологією проковзуючих зерен, з якими межують ці пори. Встановлено що пори, які утворилися на границях ультрадрібних рівновісних зерен, мають приблизно однакові розміри як у напрямку паралельному, так і в напрямку, перпендикулярному до осі розтягування зразка. Ті ж

пори, що утворилися на границях крупних зерен, перпендикулярних до напрямку розтягування зразка, мають, як і ці зерна, переважно витягнуту форму.

Металографічні дослідження показали, що на малокутових границях, які розділяють крупні зерна, орієнтовані паралельно напрямку розтягування зразка, локалізовані тонкі продовгуваті мікротріщини (див. рис.7 с, d та рис.9, с), які, вірогідно, виникли внаслідок відриву зерен при їх взаємному проковзуванні під дією напружень зсуву за рахунок відносного зміщення шарів в'язкої рідко-твёрдої фази. Ця фаза, вірогідно, розташована у вигляді несучільних плівок на малокутових границях зернах між крупними кристалітами.

Локалізація пластичного плину в ультрадрібних та в крупних зернах, із яких складаються перетинки між несучільностями у найбільш послабленому внаслідок

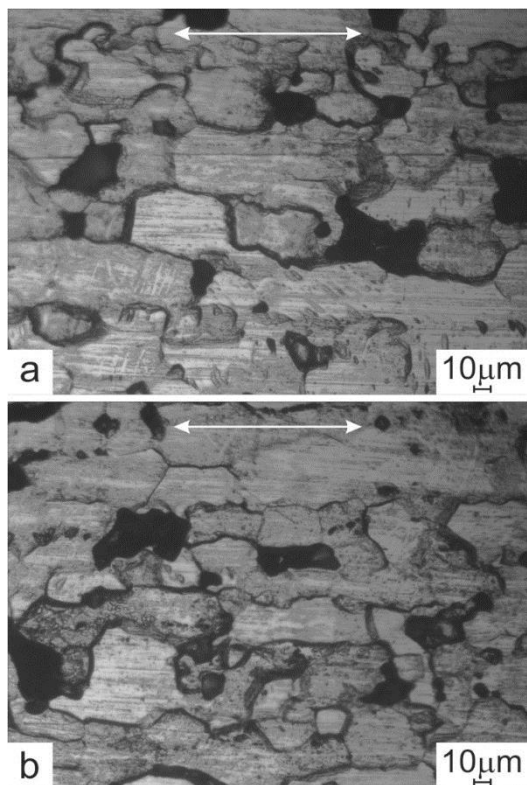


Рис. 8. Характерні види пористої структури в зразках сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Напрямок розтягування зразків горизонтальний.

накопичення пористості мікрооб'ємі зразка, приводить до їх зруйнування. Наслідком цього є об'єднання зернограничних пор та тонких мікротріщин у магістральну тріщину (див. рис.9, d), поширення якої в напрямку, перпендикулярному до напрямку розтягування зразка сплаву 1933, приводить до його зруйнування.

Встановлено, що зруйнування зразків сплаву 1933, продеформованих у температурно-швидкісних умовах, які є оптимальними для проявлення ними високотемпературної НПД, здійснюється при накопиченні в них відносного об'єму пористості, який складає $6 \pm 2\%$.

Висновки

1. Встановлені морфологічні особливості пористої структури, яка утворюється у ході високотемпературної НПД зразків високоміцного алюмінієвого сплаву 1933 системи Al-Zn-Mg-Cu.

2. Встановлено, що в надпластично продеформованих зразках сплаву 1933, які мають вихідну бімодальну структуру, пористість зароджується внаслідок утворення клиновидних тріщин на багатокутових та на малокутових границях зерен, перпендикулярних напрямку

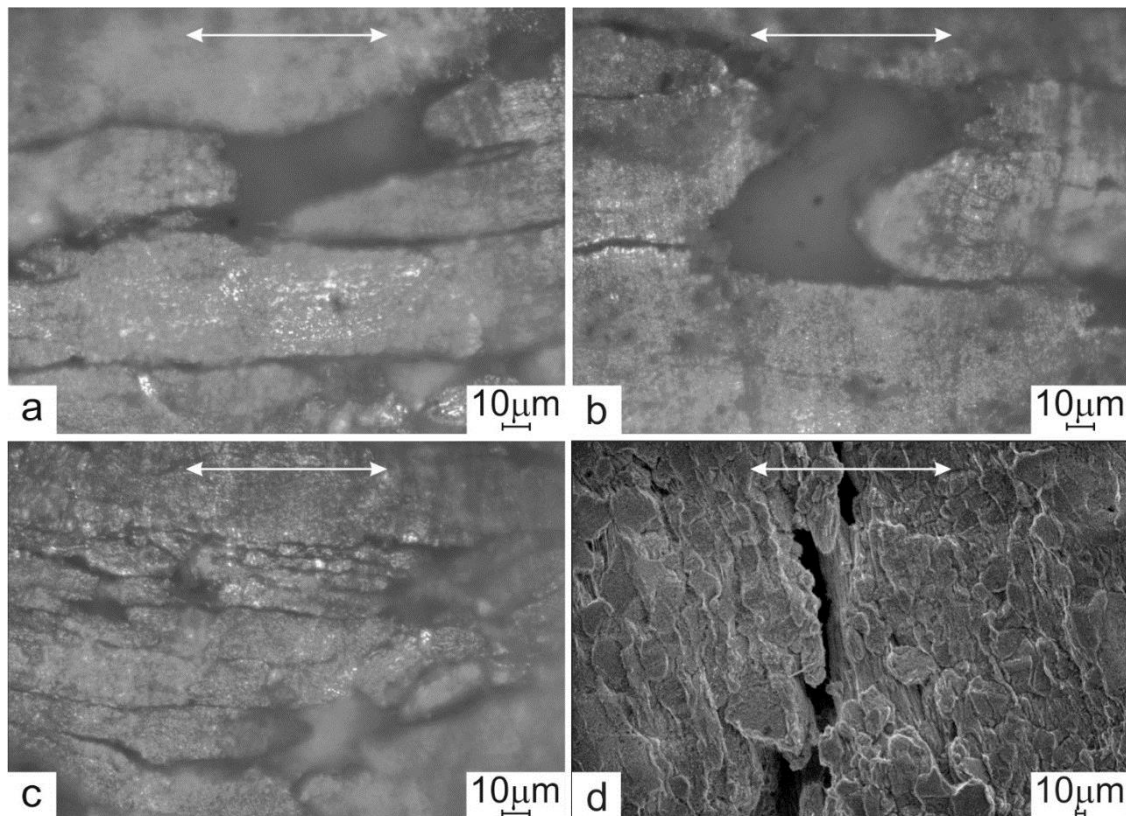


Рис. 9. Характерні види пористої структури (рис. 9, a, b, c) та магістральної тріщини (рис.9, d), що утворилися в робочій частині зразків сплаву 1933, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Напрямок розтягування зразків вказаний стрілками. Рис. 9, a, b, c – світлова мікроскопія; рис.9, d – растрова електронна мікроскопія.

розтягування зразків, а також завдяки виникненню тонких продовгуватих мікротріщин на малокутових границях зерен, паралельних напрямку розтягування.

3. Показано, що внаслідок розвитку ЗГП у ході НПД зразків сплаву 1933 клиновидні тріщини перетворюються у зернограничні пори, розміри яких корелюють із розмірами зерен, які з ними межують.

4. Встановлено, що у ході зміни форми та росту зернограничних пор, яке відбувається завдяки здійсненню ЗГП, на крайках та на границях тих зерен, що містять локальні осередки рідкої фази, які утворилися внаслідок часткового плавлення сплаву 1933 при нагріванні його зразків до температури випробувань, виникають та розвиваються волокнисті структури з різною морфологією.

5. Локалізація пластичного плину в ультрадрібних та в крупних зернах, із яких складаються перетинки між несучільностями у найбільш послабленому внаслідок накопичення пористості мікрооб'ємі зразка, приводить до об'єднання зернограничних пор та тонких мікротріщин у магістральну тріщину, поширення якої в напрямку, перпендикулярному до напрямку розтягування зразка сплаву 1933, приводить до його зруйнування.

References

1. V.I. Elagin, V.V. Zakharov, M.M. Drits. *Structure and properties of alloys of the Al-Zn-Mg system*, (Metallurgy, Moscow, 1982), 224p. [In Russian]
2. V.M. Beletsky, G.A. Krivov. *Aluminum alloys (composition, properties, technology, application)* (Коминтех, Kiev, 2005), 315p. [In Russian]
3. A.M. Zakharov. *Industrial alloys of non-ferrous metals*. (Metallurgy, Moscow, 1980), 256p. [In Russian]
4. K.A. Padmanabhan, R.A. Vasin, F.U. Enikeev. Springer Science & Business Media, 359 (2012).
5. Dong H. Shin, Kyung-Tae Park. *Materials Science and Engineering*. **A268**, 55 (1999).
6. H. Conrad, W.D. Cao, X.P. Lu, A.F. Sprecher. *Materials Science and Engineering*. **A138**, 247 (1991).
7. Jiang Xinggang, Cui Jianzhong, Ma Longxiang. *Materials Science and Engineering*. **A157**, 37 (1992).
8. M.G. Zelin, S. Guillard, *Materials Science and Technology*, **Vol.15**, 309 (1999).
9. C.L. Chen, M.J. Tan, *Materials Science and Engineering*, **A298**, 235 (2001).
10. C.L. Chen, M.J. Tan. *Materials Science and Engineering*, **A338**, 243 (2002).
11. Guangyu Li, Hua Ding, Jian Wang, Wenjing Zhang, Ning Zhang, Hongliang Hou. *Materials Science And Technology*, **35**, 8, 939 (2019) 10.1080/02670836.2019.1597485.
12. M. Wang, H.Z. Guo, Y.J. Liu, *Materials Science Forum*, **551-552**, 645 (2007).
13. Dong H. Shin, Kyung-Tae Park, *Materials Science and Engineering*, **A268**, 55 (1999).
14. Jiang Xinggang, Cui Jianzhong, Ma Longxiang, *Materials Science and Engineering*, **A157**, 37 (1992).
15. D.E. Pedun, V.P. Poyda, T.F. Sukhova, A.P. Samsonik, V.V. Litvinenko, E.L. Spiridonov, Visnik KhNU seria "Fizika", **1019**, **16** 63 (2012). [In Russian]
16. D.E. Pedun, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetsky, A.V. Poyda, A.P. Kryshstal, T.F. Sukhova, A.L. Samsonik, V.V. Litvinenko, E.A. Spiridonov, *Metallophysics and advanced technologies*, **34**, **10**, 1397 (2012). [In Russian]
17. V.P. Poyda, D.Ye. Pedun, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda, R.V. Sukhov, A.L. Samsonik, V.V. Litvinenko. *Fizika metallov i metallovedeniye*, **114**, **9**, 848 (2013) [In Russian]
18. A.V. Poyda, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, D.E. Mila, A.V. Zavdovev, *Metallophysics and advanced technologies*. **39**, **10**, 1345 (2017). [In Russian]
19. V.V. Bryukhovetsky, A.V. Poyda, V.P. Poyda, D.E. Milaya, *Problems of atomic science and technology, Series "Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science"*, **№2**, 94 (2018).
20. A.V. Poida, A.V. Zavdoveev, V.P. Poida, V.V. Bryukhovetskiy, D.E. Mylaya, *Reports of the NAS of Ukraine*, **2** 54 (2016). [in Ukrainian]
21. V.P. Poyda, *Metallophysics and advanced technologies*, **12**, **1**, 44 (1990). [in Russian]
22. S.A. Saltykov. *Stereometric metallography*. (Metallurgy, Moscow, 1976), 272 p. [in Russian]
23. A.M. Wasserman, W.A. Danilkin, O.S. Korobov et al. *Methods of control and research of light alloys: Handbook*. (Metallurgy, Moscow, 1985), 510p. [in Russian]
24. M. Beckert, H. Klemm. *Methods of metallographic etching: Ref. ed.* (Metallurgy, Moscow, 1988), 400p. [in Russian]
25. M.E. Dritz, N.R. Bochvar, E.S. Kander et al. *State diagrams of systems based on aluminum and magnesium. Directory*. (Science, Moscow, 1977), 226p. [in Russian]
26. L.F. Mondolfo. *Structure and properties of aluminum alloys*. (Metallurgy, Moscow, 1979), 640p. [in Russian]
27. L.I. Mirkin. *Handbook of X-ray diffraction analysis of polycrystals* (St. Publ. House of Phys. and Math. Literature, Moscow, 1963), 864p. [in Russian]
28. I.I. Novikov, V.S. Zolotarevskyy. *Dendritic liquation in alloys*. (Science, Moscow, 1966), 155p. [in Russian]
29. V.S. Zolotarevskyy, *Structure and strength of cast aluminum alloys*. (Metallurgy, Moscow, 1981), 192p. [in Russian]
30. N.S. Gerchikova. *Fine structure and stress corrosion cracking of aluminum alloys* (Metallurgy, Moscow, 1982), 128p. [in Russian]
31. Y. Takayama, T. Tozawa, H. Kato, *Acta Mater*, **47**, **4**, 1263 (1999).
32. M. Mabuchi, H.G. Jeong, K. Hiraga, K. Higashi, *Interface Sci*, **4**, **3-4**, 357 (1996).
33. V.P. Poyda, D.Ye. Milaya, A.V. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, R.V. Sukhov. *Problems of atomic science and technology, Series "Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science"*, **4** (**92**), 139 (2014).
34. I.I. Novikov. *Hot brittleness of non-ferrous metals and alloys*. (Science, Moscow, 1966), 299p. [in Russian]
35. M.V. Maltsev, Yu.D. Chistyakov, M.I. Tsynging. *DAN USSR*, **49**, **5**, 813 (1954).
36. V.I. Dobotkin, R.M. Gabidullin, B.A. Kolachev, G.S. Makarov. *Gases and oxides in wrought aluminum alloys*. (Metallurgy, Moscow, 1976), 264p. [in Russian]
37. D.E. Myla, V.V. Bryukhovetsky, V.V. Lytvynenko, V.P. Poyda, A.V. Poyda, V.F. Klepikov, V.T. Uvarov,

- Yu.F. Lonin, A.G. Ponomarev, *Problems of Atomic Science and Technology*, **2** (126), 33 (2020).
38. А.М. Korolkov. Casting properties of metals and alloys. (Science, Moscow, 1967), 199p. [in Russian]
 39. R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetskiy, V.P. Poyda, T.F. Sukhova, *Metallophysics and advanced technologies*, **17**, **8**, 64 (1995). [in Russian]
 40. V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, R.I. Kuznetsova, A.V. Poyda, V.F. Klepikov, *Metallophysics and advanced technologies*, **25**, **1**, 117 (2003). [in Russian]
 41. V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda, R.I. Kuznetsova, V.F. Klepikov, D.L. Voronov, *Physics of Metals and Metallography*, **103**, **4**, 433 (2007). [in Russian]
 42. D.Ye. Pedun, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda, R.V. Sukhov, A.P. Kryshstal'. *Visnik KhNU seria "Fizika"*, **1075**, **18**, 55 (2013).
- Literature**
1. В.И. Елагин, В.В. Захаров, М.М. Дриц. *Структура и свойства сплавов системы Al-Zn-Mg*. (Металлургия, Москва, 1982) 224с.
 2. В.М. Белецкий, Г.А. Кривов. *Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) справочник / Под общей редакцией академика РАН И.Н. Фридляндера* (Коминтех, Киев, 2005), 315с.
 3. А.М. Захаров. *Промышленные сплавы цветных металлов*. (Металлургия, Москва, 1980), 256с.
 4. K.A. Padmanabhan, R.A. Vasin, F.U. Enikeev. *Springer Science & Business Media*, 359, (2012)
 5. Dong H. Shin, Kyung-Tae Park. *Materials Science and Engineering*. **A268**, 55 (1999).
 6. H. Conrad, W.D. Cao, X.P. Lu, A.F. Sprecher. *Materials Science and Engineering*, **A138**, 247 (1991).
 7. Jiang Xinggang, Cui Jianzhong, Ma Longxiang. *Materials Science and Engineering*, **A157**, 37 (1992).
 8. M.G. Zelin, S. Guillard, *Materials Science and Technology*, **15**, 309 (1999).
 9. C.L. Chen, M.J. Tan, *Materials Science and Engineering*, **A298**, 235 (2001).
 10. C.L. Chen, M.J. Tan. *Materials Science and Engineering*, **A338**, 243 (2002).
 11. Guangyu Li, Hua Ding, Jian Wang, Wenjing Zhang, Ning Zhang, Hongliang Hou. *Materials Science And Technology*, **35**, **8**, 939 (2019) DOI:10.1080/02670836.2019.1597485.
 12. M. Wang, H.Z. Guo, Y.J. Liu, *Materials Science Forum*, **551-552**, 645 (2007).
 13. Dong H. Shin, Kyung-Tae Park, *Materials Science and Engineering*, **A268**, 55 (1999).
 14. Jiang Xinggang, Cui Jianzhong, Ma Longxiang, *Materials Science and Engineering*, **A157**, 37 (1992).
 15. Д.Е. Педун, В.П. Пойда, Т.Ф. Сухова, А.П. Самсоник, В.В. Литвиненко, Е.І. Спиридонов, *Вісник ХНУ серія «Фізика»*, **1019**, **16**, 63 (2012).
 16. Д.Е. Педун, В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда, А.П. Крышталь, Т.Ф. Сухова, А.Л. Самсоник, В.В. Литвиненко, Е.А. Спиридонов, *Металлофизика и новейшие технологии*, **34**, **10**, 1397 (2012).
 17. В.П. Пойда, Д.Е. Педун, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда, Р.В. Сухов, А.Л. Самсоник, В.В. Литвиненко. *Физика металлов и металловедение*, **114**, **9**, 848 (2013).
 18. А.В. Пойда, В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, Д.С. Мила, А.В. Завдовеев, *Металлофиз. новейшие технол.* **39**, **10**, 1345 (2017).
 19. V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda, V.P. Poyda, D.E. Milaya, *Problems of Atomic Science and*, серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение», **2**, 94 (2018).
 20. А.В. Пойда, А.В. Завдовеев, В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, Д.Е. Милая, *Доповіді НАН України*, **2** 54 (2016).
 21. В.П. Пойда, *Металлофизика*, **12**, **1**, 44 (1990).
 22. С.А. Салтыков. *Стереометрическая металлография*. (Металлургия, Москва, 1976), 272 с.
 23. А.М. Вассерман, В.А. Данилкин, О.С. Коробов и др. *Методы контроля и исследования легких сплавов: Справочник*. (Металлургия, Москва, 1985), 510с.
 24. М. Беккерт, Х. Клемм. *Способы металлографического травления: Справ. изд. / Пер. с нем.* (Металлургия, Москва, 1988), 400с.
 25. М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Э.С. Кандер и др. *Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния. Справочник. / Под. ред. Н.А. Абрикосова*. (Наука, Москва, 1977), 226с.
 26. Л.Ф. Мондольфо. *Структура и свойства алюминиевых сплавов. Пер. с англ.* (Металлургия, Москва, 1979), 640с.
 27. Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. (Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1963), 864с.
 28. И.И. Новиков, В.С. Золотаревский. *Дендритная ликвация в сплавах*. (Наука, Москва, 1966), 155с.
 29. В.С. Золотаревский, *Структура и прочность литых алюминиевых сплавов*. (Металлургия, Москва, 1981), 192с.
 30. Н.С. Герчикова. *Тонкая структура и коррозионное растрескивание алюминиевых сплавов*. (Металлургия, Москва, 1982), 128с.
 31. Y. Takayama, T. Tozawa, H. Kato, *Acta Mater*, **47**, **4**, 1263 (1999).
 32. M. Mabuchi, H.G. Jeong, K. Hiraga, K. Higashi, *Interface Sci*, **4**, **3-4**, 357 (1996).
 33. В.П. Пойда, Д.Е. Милая, А.В. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.В. Сухов. *Вопросы атомной науки и техники, серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, **4** (92), 139 (2014).
 34. И.И. Новиков. *Горячеломкость цветных металлов и сплавов*. (Наука, Москва, 1966), 299с.
 35. М.В. Мальцев, Ю.Д. Чистяков, М.И. Цыпин. *ДАН СССР*, **Т.49**, **№5**, 813 (1954).
 36. В.И. Добаткин, Р.М. Габидуллин, Б.А. Колачев, Г.С. Макаров. *Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах* (Металлургия, Москва, 1976), 264с.
 37. Д.Е. Мила, V.V. Bryukhovetskiy, V.V. Lytvynenko, V.P. Poyda, A.V. Poyda, V.F. Klepikov, V.T. Uvarov, Yu.F. Lonin, A.G. Ponomarev, *Problems of Atomic Science and Technology*, **2** (126), 33 (2020).
 38. А.М. Корольков. *Литейные свойства металлов и сплавов*. (Наука, Москва, 1967), 199с.
 39. Р.И. Кузнецова, В.В. Брюховецкий, В.П. Пойда, Т.Ф. Сухова, *Металлофизика и новейшие технологии*, **17**, **8**, 64 (1995).
 40. В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.И. Кузнецова, А.В. Пойда, В.Ф. Клепиков, *Металлофизика и новейшие технологии*, **25**, **1**, 117 (2003).
 41. В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда, Р.И. Кузнецова, В.Ф. Клепиков, Д.Л. Воронов, *Физика металлов и металловедение*, **103**, **4**, 433 (2007).
 42. Д.Е. Педун, В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда, Р.В. Сухов, А.П. Крышталь. *Вісник ХНУ, серія «Фізика»*, **1075**, **18**, 55 (2013).

Magnetic properties and heat expansion of a binary Fe-Ni amorphous alloys

Z.I. Sizova, V.N. Gorbach, K.O. Mozul

*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine
mozul@karazin.ua*

ORCID: 0000-0003-3373-8821

DOI: 10.26565/2222-5617-2020-32-03

A comprehensive study of the magnetic properties (magnetostriction, magnetic susceptibility, Curie temperature) and thermal expansion of amorphous alloys of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ system of five compositions was carried out.

The samples were cut from a strip 30 μm thick and had a rectangular shape. Two variants of orientation of the long side of the sample were used: along and across the tape (longitudinal and transverse samples). Measurements of magnetization and thermal expansion were carried out in the temperature range 90 – 300 K in fields up to 6.5 kOe. To determine the change in the length of the sample under the influence of a magnetic field or in connection with a change in temperature, we used the method of wire constant strain gauges connected according to the DC bridge circuit. The sensitivity of the setup to the relative change in the length of the sample was $8 \cdot 10^{-7}$. The basis for determining the Curie temperature was the temperature dependence of the initial magnetic susceptibility obtained by the induction method.

It is shown that the linear magnetostriction constant and the Curie temperature decrease with increasing nickel concentration. The nonlinear character of the $T_c(x)$ dependence indicates an active participation of Ni atoms in the exchange interaction in alloys containing boron, in contrast to alloys with phosphorus. The volume (forced) magnetostriction was detected and estimated from the linear portions of the curves $\delta l/l(H)$ in fields above the saturation field. Bulk magnetostriction, like linear, is positive and also decreases with increasing nickel content in the alloy.

Measurements of the dependence $\delta l/l(H)$ at different temperatures showed that the character of the curves does not qualitatively change, the saturation magnetostriction increases with decreasing temperature in the range 300 – 100 K. The independence of the character of the curves $(\delta l/l)_s(T)$ on x indicates that the predominance of the single-ion mechanism of the formation of magnetostriction in Ni-substituted iron-based alloys of the studied compositions is preserved.

Thermal expansion curves recorded in the range 90 – 300 K do not show anomalies, the linear expansion coefficient monotonically increases with increasing nickel concentration, which correlates with a decrease in volume magnetostriction.

Keywords: amorphous alloy, magnetostriction, Curie temperature, thermal expansion.

Магнітні властивості та теплове розширення бінарних Fe-Ni аморфних сплавів

З.І. Сизова, В.М. Горбач, К.О. Мозуль

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна

Проведено комплексне дослідження магнітних властивостей (магнітострикції, магнітної сприйнятливості, температури Кюрі) і теплового розширення аморфних сплавів системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ п'яти складів.

Зразки вирізалися з стрічки товщиною 30 мкм і мали прямокутну форму. Використовувалися два варіанти орієнтації довгої сторони зразка: уздовж і поперек стрічки (поздовжні і поперечні зразки). Вимірювання намагніченості і теплового розширення проводилися в температурному інтервалі 90 – 300 К в полях до 6.5 кЕ. Для визначення зміни довжини зразка під дією магнітного поля або в зв'язку зі зміною температури використовувався метод дротяних константових тензодатчиків, включених за схемою моста постійного струму. Чутливість установки до відносної зміни довжини зразка становила $8 \cdot 10^{-7}$. Основою для визначення температури Кюрі служила температурна залежність початкової магнітної сприйнятливості, отримана індукційним методом.

Показано, що константа лінійної магнітострикції і температура Кюрі зменшуються зі збільшенням концентрації нікелю. Нелінійний характер залежності $T_c(x)$ свідчить про активну участь атомів Ni в обмінній взаємодії в сплавах, що містять бор, на відміну від сплавів з фосфором. Виявлена і оцінена з лінійних ділянок кривих $\delta l/l(H)$ в полях вище поля насичення об'ємна (вимушена) магнітострикція. Об'ємна магнітострикція, як і лінійна, позитивна і також зменшується зі збільшенням вмісту нікелю в сплаві.

Вимірювання залежності $\delta l/l(H)$ при різних температурах показало, що характер кривих якісно не змінюється, магнітострикція насичення зростає з пониженням температури в інтервалі 300 – 100 К. Незалежність характеру кривих $(\delta l/l)_s(T)$ від x вказує на те, що переважання одноіонного механізму формування магнітострикції в Ni-заміщених сплавах на основі заліза досліджених складів зберігається.

Криві теплового розширення, зняті в інтервалі 90 - 300 К, не виявляють аномалій, коефіцієнт лінійного розширення монотонно збільшується зі збільшенням концентрації нікелю, що корелює зі зменшенням об'ємної магнітострикції.

Ключові слова: аморфний сплав, магнітострикція, температура Кюрі, теплове розширення.

Магнитные свойства и тепловое расширение бинарных Fe-Ni аморфных сплавов

З.И. Сизова, В.Н. Горбач, К.А. Мозуль

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

Проведено комплексное исследование магнитных свойств (магнитострикции, магнитной восприимчивости, температуры Кюри) и теплового расширения аморфных сплавов системы $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ пяти составов.

Образцы вырезались из ленты толщиной 30 мкм и имели прямоугольную форму. Использовались два варианта ориентации длинной стороны образца: вдоль и поперек ленты (продольные и поперечные образцы). Измерения намагниченности и теплового расширения проводились в температурном интервале 90 – 300 К в полях до 6.5 кЭ. Для определения изменения длины образца под действием магнитного поля или в связи с изменением температуры использовался метод проволочных константановых тензодатчиков, включенных по схеме моста постоянного тока. Чувствительность установки к относительному изменению длины образца составляла $8 \cdot 10^{-7}$. Основой для определения температуры Кюри служила температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости, полученная индукционным методом.

Показано, что константа линейной магнитострикции и температура Кюри убывают с увеличением концентрации никеля. Нелинейный характер зависимости $T_c(x)$ свидетельствует об активном участии атомов Ni в обменном взаимодействии в сплавах, содержащих бор, в отличие от сплавов с фосфором. Обнаружена и оценена из линейных участков кривых $\delta l/l(H)$ в полях выше поля насыщения объемная (вынужденная) магнитострикция. Объемная магнитострикция, как и линейная, положительна и также уменьшается с увеличением содержания никеля в сплаве.

Измерение зависимости $\delta l/l(H)$ при различных температурах показало, что характер кривых качественно не изменяется, магнитострикция насыщения возрастает с понижением температуры в интервале 300 – 100 К. Независимость характера кривых $(\delta l/l)_s(T)$ от x указывает на то, что преобладание одноіонного механизма формирования магнитострикції в Ni-замещенных сплавах на основе железа исследованных составов сохраняется.

Кривые теплового расширения, снятые в интервале 90 – 300 К, не обнаруживают аномалий, коэффициент линейного расширения монотонно увеличивается с увеличением концентрации никеля, что коррелирует с уменьшением объемной магнитострикції.

Ключевые слова: аморфный сплав, магнитострикция, температура Кюри, тепловое расширение.

Introduction

One of the most important amorphous materials for techniques is transition metal-metalloid (T-M) type alloys. As transition metals, commonly used are Fe, Ni, Co, and combinations thereof. The magnetic properties of these alloys also depend on the quantitative and qualitative metalloid composition. In Ref. [1] results of studies investigations of induction B , coercive force H_c , magnetic permeability μ in low fields, and Curie temperature T_c of an amorphous alloy based on Fe-Ni composition $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.78}\text{Si}_y\text{B}_{0.22-y}$, where $x = 0.0 \div 0.70$, $y = 0.04 \div 0.11$ are reported. It was shown that H_c varies from 0.02 to 0.04 Oe almost independently of the nickel content. The saturation induction B_s and, accordingly, residual induction of B_r decrease with increasing nickel

content, the maximum permeability $\mu_{max} = \frac{B_r}{H_c}$ has the same tendency as B_r . The crystallization temperatures T_x for alloys containing Si and B was found to be 40-70 °C

higher than for alloys with P, B and Al. Such alloys also have the highest values of T_c . These factors are useful for many practical applications.

The purpose of this work was to study several properties and characteristics (linear and volume magnetostriction, magnetic susceptibility, Curie temperature, thermal expansion) of amorphous alloys with the composition $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

1. Samples

In the work, amorphous metal ribbons of the composition $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ with a nickel content of $x = 0.0; 0.104; 0.208; 0.263; 0.416$ were investigated. The ribbons had a thickness of 30 microns and a width of 16 mm. To measure magnetostriction, the samples were cut from the ribbons in two directions: along and across its length (Fig. 1). Sample sizes were: 10 mm in length and 5 mm in width.

When measuring the magnetic susceptibility, a piece of tape was wound on the end of a ceramic straw in which there were wires of a thermocouple.

2. Experimental technique

2.1. Magnetostriction and thermal expansion

To measure magnetostriction and thermal expansion, we used the method of wire strain gauges connected by a bridge circuit. The working sensor R was glued to the sample under investigation, the compensating R_k – to a quartz plate. Constantan sensors with equivalent parameters – $R = R_k = 100 \pm 0.3 \Omega$ were used. The relative change in the length of the sample, equal to the relative change in the length of the wire strain gauge, is calculated by the formula:

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{1}{C} \cdot \frac{\Delta R}{R}, \quad (1)$$

where C is the strain gauge (strain gauge sensitivity to deformation), R is the resistance of the working sensor, ΔR – is the change in the resistance of the working sensor, which is determined by the deviation of the zero pointer from the relation:

$$\Delta R = \frac{10^{-2}}{\alpha_{stand}} \alpha \quad (2)$$

where α_{stand} is the deviation when the resistance of the magazine connected in series with the working sensor changes by 0.01Ω , α is the deviation when the resistance of the working sensor changes by ΔR .

The sensitivity of the mount to relative deformation was $8 \cdot 10^{-7}$.

The temperature dependence of the linear deformation was studied in the temperature range from 90 K to 300 K. The sample temperature was measured with a copper-constantan thermocouple.

The magnetic field was created by an electromagnet. The maximum field in a gap of 108 mm was 6.5 kOe. The sample was located in a plane parallel to the magnetic field.

2.2. Magnetic susceptibility. Curie temperature

Measurement of the susceptibility of the sample was carried out in an alternating magnetic field created by a solenoid. The solenoid serves as the primary winding of the air transformer. The secondary winding consists of two coils: a measuring coil, into which the sample under study is placed, and a compensation coil.

Without the sample, the signal from the measuring coil is compensated by the compensation coil, for which the following relationship must be satisfied:

$$W_1 S_1 = W_2 S_2. \quad (3)$$

Here W_1, W_2 are the number of turns of the measuring and compensation coils, respectively, S_1, S_2 are their cross sections.

The final balancing is carried out by selecting the number of turns of the compensation coil and choosing its position in the non-uniform magnetic field of the solenoid.

When a sample is placed in a measuring coil, a signal appears that is proportional to the magnetic permeability (susceptibility) of the sample. The signal is amplified, detected and fed into the "y" input of the two-coordinate self-recording potentiometer. Thermo-e.m.f. of thermocouple, which is in thermal contact with the sample, is fed to the "x" input. The sample temperature is changed by the furnace. The furnace is wound bifilar, its mode of operation is chosen experimentally.

3. The discussion of the results

3.1 Magnetostriction

In amorphous magnetic materials, where magnetocrystalline anisotropy is absent, magnetostriction plays a very important role in magnetization processes. Due to magnetostriction, in the presence of internal mechanical stresses, magnetoelastic anisotropy occurs. As a result, such parameters as the initial susceptibility χ_0 , the saturation field H_s , the coercive force H_c become depend on the magnetostriction.

In this work, measurements of magnetostriction were performed for four variants of the geometry of the experiment, which are shown in Table. 1. The x axis is directed along length of ribbon, and the y axis is across.

Table. 1.

The geometry of the experiment

Orientation of samples	The field direction	The measuring direction
Longitudinal	x	x
	y	x
Transverse	x	y
	y	y

At room temperature, the longitudinal and transverse isotherms of magnetostriction relative to the applied field were measured. At other temperatures, only longitudinal magnetostriction was measured. In both type of samples, cut along the ribbon and across the ribbon, the longitudinal magnetostriction was found to be positive, and the transverse was found to be negative. In fig. 1 $\frac{\delta l}{l}(H)$

curves for longitudinal samples of compositions $x = 0.0; 0.104$ at room temperature are shown. The dependences

$\frac{\delta l}{l}(H)$ are similar for transverse and longitudinal samples.

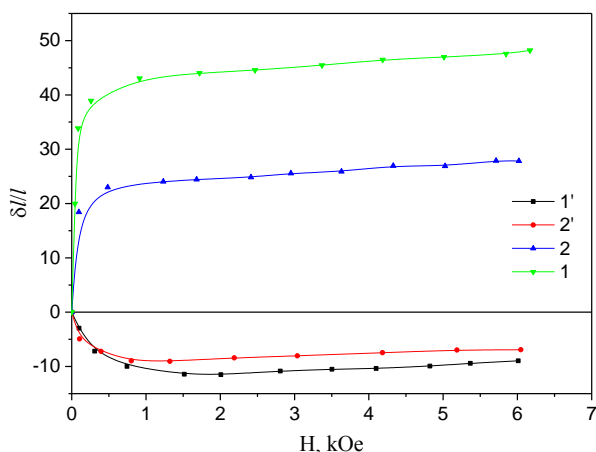


Fig. 1. Field dependences of longitudinal (1, 2) and transverse (1', 2') magnetostriction; T = 290 K:
 1, 1' - x = 0,0
 2, 2' - x = 0.104

For samples cut along the ribbon, at T = 290 K, saturation is observed in the fields of strength 770 ÷ 330 Oe, depending on the composition. The saturation field decreases with increasing nickel content (Fig. 2). For samples cut across the ribbon, saturation occurs in fields of strength 400 ÷ 340 Oe.

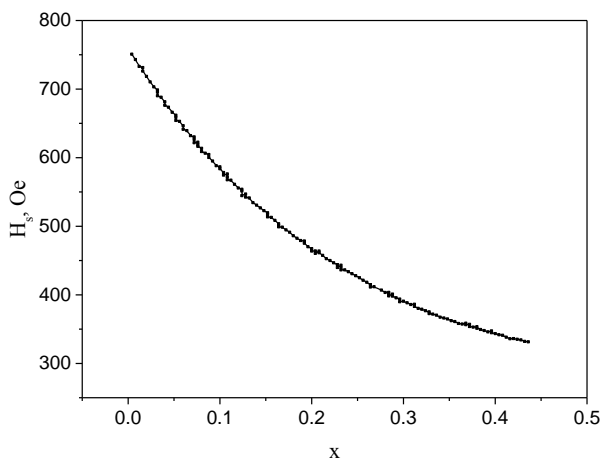


Fig. 2. The dependence of saturation field from nickel content (longitudinal samples, T = 290 K)

To calculate the magnetostriction constant λ_s , we used the formula valid for isotropic materials [2]:

$$\frac{\delta l(\theta)}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s (\cos^2 \theta - \cos^2 \theta_0), \quad (4)$$

where θ and θ_0 are the angles between the direction of deformation measurement and the direction of the magnetization vectors \vec{I}_s in a multi-domain sample in the final and initial magnetic states. At saturation, the angle θ

is the same for all \vec{I}_s (they are oriented along the field) and the formula has the form

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s = \frac{3}{2} \lambda_s (\cos^2 \theta - \cos^2 \theta_0). \quad (5)$$

For longitudinal saturation magnetostriction $\theta = 0$ and

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s^{\parallel} = \frac{3}{2} \lambda_s (1 - \cos^2 \theta_0). \quad (6)$$

For transverse saturation magnetostriction $\theta = \pi/2$ and

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s^{\perp} = \frac{3}{2} \lambda_s (0 - \cos^2 \theta_0). \quad (7)$$

From (6) and (7) follows:

$$\lambda_s = \frac{2}{3} \left[\left(\frac{\delta l}{l}\right)_s^{\parallel} - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_s^{\perp} \right]. \quad (8)$$

Figure 3 presents the dependence of λ_s on the composition at room temperature. With an increase in the nickel content, the magnetostriction decreases. The dependence $\lambda_s(x)$ is non-linear.

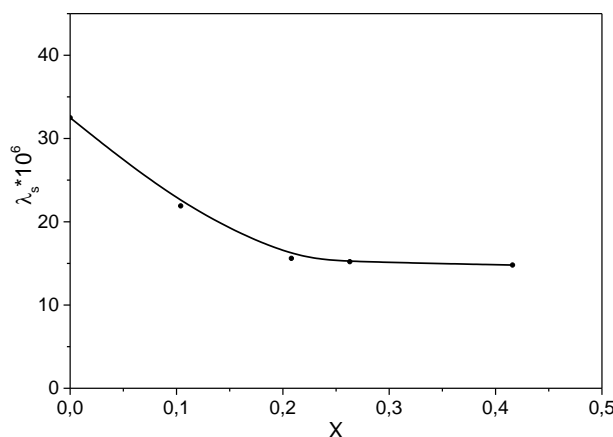


Fig. 3. The dependence of magnetostriction constant from nickel content

The review in Ref. [3] presents the dependence of magnetostriction on the composition for the system $(\text{Fe, Co, Ni})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ at room temperature. The value of λ_s in this system (with a higher boron content) is somewhat higher than in the system under study. This difference is associated with a change in the ratio of the number of Si and B atoms. Although for alloys with a high content of cobalt, the type of metalloid atoms does not have a

noticeable effect on the magnitude of magnetostriction, for iron-based alloys, the situation is different. Therefore, as a result of varying the ratio of the percentage of phosphorus to the boron content from 4 to 2.3 λ_s varies from $2.6 \cdot 10^{-6}$ to $16 \cdot 10^{-6}$. In the system under study $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ the silicon-boron ratio is 0.69, which is 1.2 times less than in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ – this causes a lower value of λ_s . The percentage decrease in λ_s (43%) in the same nickel concentration range practically coincides with that observed in this work.

Study of the temperature dependence of magnetostriction allows one to obtain information about the microscopic nature of anisotropy, since magnetostriction is determined by the derivative of the magnetic anisotropy energy with respect to strain and, therefore, is a reflection of the same microscopic mechanisms that lead to magnetic anisotropy.

To study of the temperature dependence of magnetostriction $\frac{\delta l}{l}(H)$ curves were taken at various temperatures. With a change in temperature, the shape of the curves does not change qualitatively, as can be seen from Fig. 4 for a transverse sample of composition $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. Figure 5 presents $\frac{\delta l}{l}(T)$ for a series of samples cut across the ribbon. With decreasing temperature, an increase in magnetostriction is observed.

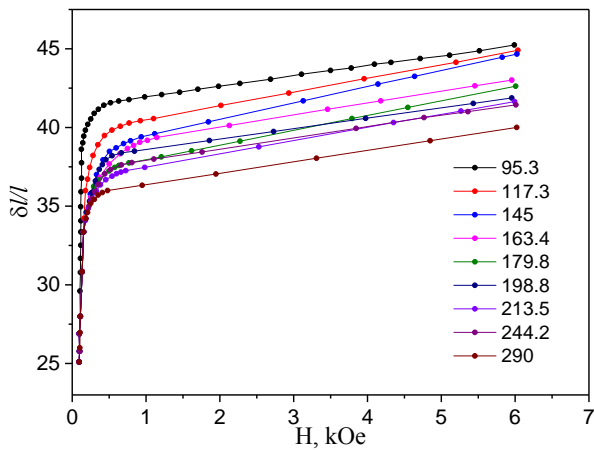


Fig. 4. Isotherms of the field dependence of the longitudinal magnetostriction of a transverse sample of composition $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

In amorphous alloys, two mechanisms of magnetostriction (and microscopic anisotropy) are possible: single-ion and two-ion [4]. It has been established that, for iron-based alloys, the single-ion mechanism predominates, which is caused by magneto-ion being acted

upon non-uniform electric field in their local environment [5].

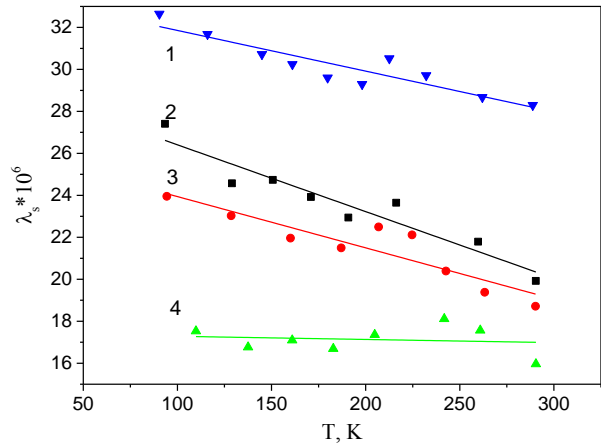


Fig. 5. Dependence of linear magnetostriction constant of $\text{Fe}_{78-x}\text{Ni}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy from temperature, x: 1 – 0.0; 2 – 0.104; 3 – 0.208; 4 – 0.416.

The fact that the character of the temperature dependence of magnetostriction observed in our samples does not change noticeably with an increase in the nickel content (Fig. 5) indicates the preservation of the single-ion nature of microscopic magnetic anisotropy.

The observed dependencies $\frac{\delta l}{l}(H)$ have a characteristic paraprocess region: after reaching saturation, the magnetostriction will increase linearly with increasing field. The growth of magnetostriction is caused by the so-called forced magnetostriction, which is due to the fact that a sufficiently strong external magnetic field orients the spins in one direction, overcoming their thermal misorientation [6]. Forced magnetostriction is volumetric in nature – $d\omega/dH = (1/V)(dV/dH)$ by definition, and is isotropic, as can be seen in Fig.1.

The volume magnetostriction was determined from the slope of the curves $\frac{\delta l}{l}(H)$ above saturation:

$$\frac{d\omega_s}{dH} = h_{||} + 2h_{\perp} \quad (9)$$

where $h_{||}$ and h_{\perp} are the tangents of the angle of inclination of the linear sections for longitudinal and transverse magnetostriction. The obtained values of $\frac{d\omega_s}{dH}$ are of the order of $10^{-10} \div 10^{-9} \text{ Oe}^{-1}$, which is consistent with the literature data for other amorphous alloys [7-9].

3.2. Magnetic susceptibility. Curie temperature.

The behavior of the initial magnetic susceptibility as a function of temperature was investigated. With an increase in temperature in the range of 180–610 °C, the susceptibility practically remains constant. With a further increase it grows rapidly, and then drops sharply as the sample reaches the Curie temperature. Upon subsequent cooling, the course of the heating curve is reproduced until the maximum is reached, below that point the curve $\chi(T)$ is significantly higher than during heating: susceptibility increases about 2.5 times for all samples (Fig. 6). The observed increase in susceptibility is due to a decrease in internal stresses in the sample with nickel content in the alloy. The nonlinear character of the dependence $T_c(x)$ is associated with the participation of nickel atoms in the exchange interaction in alloys containing boron. The initial magnetic susceptibility increases after heating to temperatures $T > 350$ °C due to a decrease in internal stresses in the sample and the associated magnetoelastic anisotropy.

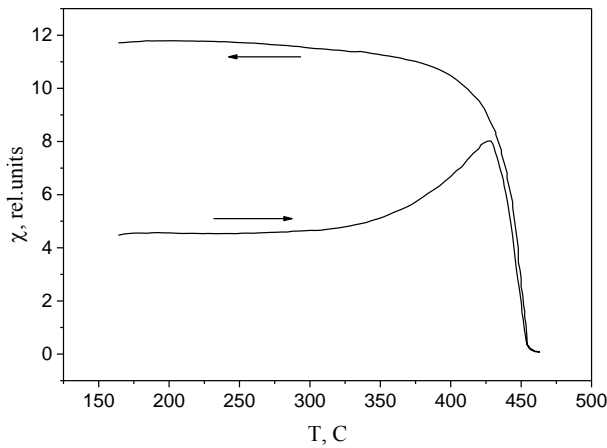


Fig. 6. Temperature dependence of initial magnetic susceptibility of $\text{Fe}_{78}\text{Ni}_8\text{Si}_9\text{B}_{13}$

The thermal expansion curves $\delta\ell/\ell(T)$ show no anomalies in heating to T_c , since the initial susceptibility is inversely related to them:

$$\chi_0 = C_1 \frac{I_s^2}{\lambda_s \sigma + C_2 K_1 + C_3}, \quad (10)$$

where σ is the stress, K_1 is the anisotropy constant.

To determine the temperature above which internal stresses are effectively removed, the sample with the maximum nickel content ($x = 0.416$) was subjected to heat-cooling thermal treatment with a constantly increasing maximum cycle temperature. T_{\max} equaled 150, 200, 250, 300, 350, 370, 400°C. The non-reversibility of the curve χ

(t) was observed starting from $T_{\max} 350$ °C becoming more pronounced with further growth of T_{\max} .

It should be noted that heating to T_c , carried out 3–4 times, led to an embrittlement of samples, which is an indicator of possible partial crystallization processes. The observed susceptibility behavior is consistent with the results given in Ref. [10].

From the dependencies of $\chi(T)$ T_c was determined for all compositions. The obtained values are presented in and in Fig. 7.

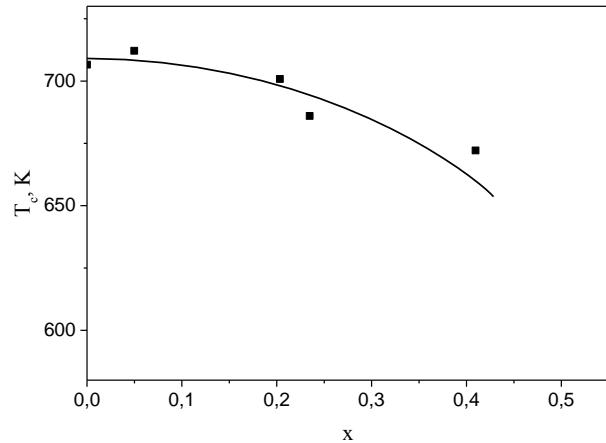


Fig. 7. Curie temperature dependence of composition

As reported in literature [3], the dependence of the Curie temperature of amorphous alloys on the concentration of (3d + 4s) electrons is similar to the dependence of the magnetic moment, but it is more sensitive to the composition of the transition metals contained in them. Thus, the magnetic moment of the alloy $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{M}_{20}$ is almost identical to the magnetic moment of $\text{Co}_{80}\text{M}_{20}$, and T_c for $\text{Co}_{80}\text{M}_{20}$, significantly higher than for $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{80}\text{M}_{20}$. Fe-Ni based alloys are one of the most intensively studied systems. However, the exchange interactions in this system are complex, as indicated by the character of the dependence of T_c on the composition [11].

In this work, the introduction of nickel atoms instead of iron atoms leads to a decrease in T_c from 706 K for $x = 0.0$ to 683 K for $x = 0.416$. The dependence of $T_c(x)$ is nonlinear, which indicates that nickel atoms are actively involved in the exchange interaction. Moreover, the magnetic activity of nickel atoms depends on the metalloid composition: in alloys containing boron, nickel atoms are more magnetically active than in alloys containing phosphorus. Cluster calculations show [5, 3] that boron expands the d-zone of Ni much more than phosphorus does, and in $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ in the place occupied by nickel, there

is a small magnetic moment antiparallel to the moment of iron, while in $\text{Ni}_2\text{Fe}_2\text{P}$ magnetic moment of nickel is almost zero.

It is assumed that in $(\text{Fe,Ni})_{80}\text{B}_{20}$ alloys, two types of exchange interactions contribute to T_c : direct exchange Fe-Fe, describing that part of T_c , which is similar to the value T_c of the alloy $(\text{Fe,Ni})_{80}\text{P}_{20}$, and indirect Fe-Ni-Fe exchange.

Another feature observed in this work should be noted: with an increase in the nickel content, the susceptibility decreases (Fig. 8).

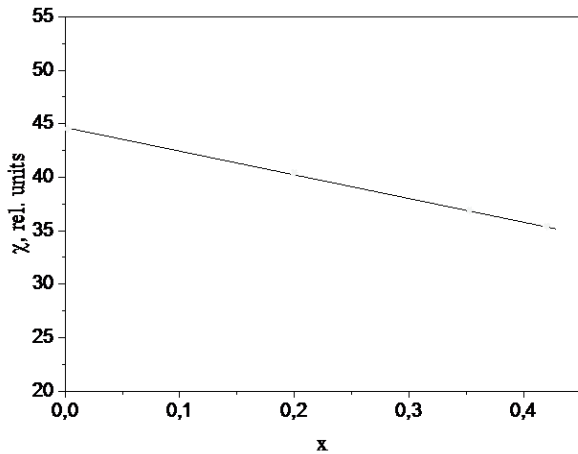


Fig. 8. Dependence of initial magnetic susceptibility from nickel content

3.3. Thermal expansion

It is known [12] that for crystalline Fe – Ni alloys, a complex dependence of the temperature coefficient of linear expansion (TCLE) on the nickel content is observed. TCLE varies non-monotonously and for most of the compositions of this system has the value of $(9 \div 13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. The sharp minimum ($\alpha \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) corresponds to the technically important invar structure containing 36% at% of Ni. The invar effect is caused by the temperature dependence of the bulk magnetostriction, which has a maximum ($\frac{d\omega}{dH} \sim 2.86 \cdot 10^{-8} \text{ Oe}^{-1}$) near 30 at% Ni in the field of $H = 1050 \text{ Oe}$.

In this work, the dependences of the relative elongation on temperature were measured for samples cut along the ribbon.

For all samples a monotonic change in the relative elongation with temperature was observed in the range of 90 ÷ 300 K. In fig. 9 $\frac{\delta l}{l}(T)$ is plotted for a sample with a concentration of Ni $x = 0.104$. The values of the linear

expansion coefficient near $T = 270 \text{ K}$ are found in the range $(7 \div 11.5)10^{-6} \text{ K}^{-1}$, depending on the composition. With an increase in nickel concentration, the linear expansion coefficient increases (Fig. 10).

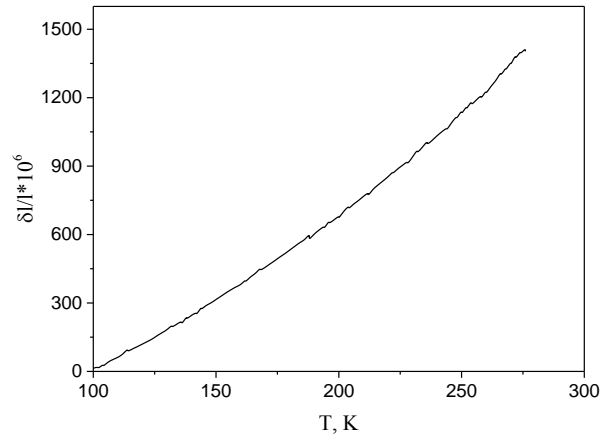


Fig. 9. Dependence of relative extension from temperature

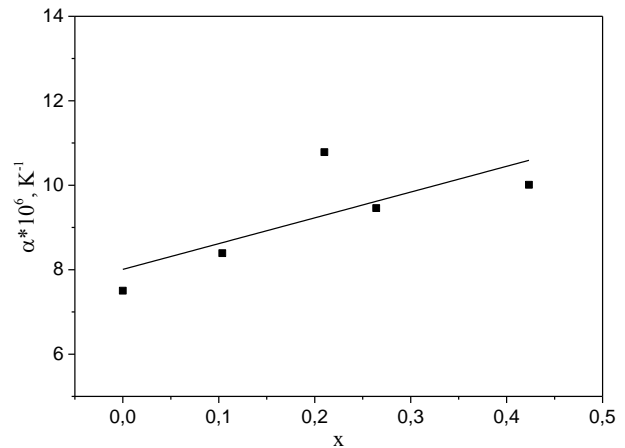


Fig. 10. Dependence of linear extension coefficient from nickel content, $T = 270 \text{ K}$

TCLE depends on volumetric magnetostriction as [12]:

$$\alpha_H = \alpha_l - \frac{1}{3} \left(\frac{d\omega}{dH} \right)_T \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)_l, \quad (11)$$

where α_H is TKLE at a constant field strength; α_l is TCLE which the material would have if its magnetization were kept constant; $\left(\frac{dH}{dT} \right)_l$ describes variation of the field required to maintain a constant value of the saturation magnetization with temperature, it tends to decrease with temperature; $\left(\frac{dH}{dT} \right)_l > 0$, therefore, if $\left(\frac{d\omega}{dH} \right)_T > 0$, as in

our case, $\alpha_H < \alpha_I$. The observed increase in $\alpha(x)$ correlates with a decrease in $\frac{d\omega}{dH}(x)$ – see fig.11.

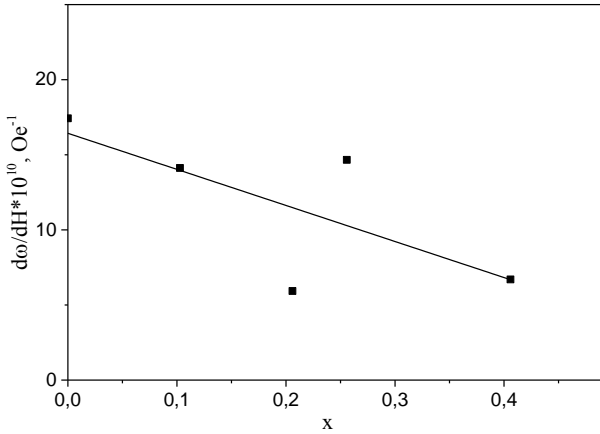


Fig. 11. Dependence of volume magnetostriction from nickel content, T = 270 K

Conclusion

Our studies of the magnetic properties and thermal expansion of amorphous alloys of the $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ system ($0.0 \leq x \leq 0.416$) revealed:

1. Linear magnetostriction is positive. At room temperature, the constant linear magnetostriction λ_s decreases nonlinearly with increasing nickel content.

2. As the temperature decreases, the saturation magnetostriction increases. The similar character of the dependence $(\frac{\delta\ell}{\ell})_s(T)$ for samples with different nickel contents indicates the predominance of the single-ion magnetostriction mechanism in the entire investigated range of compositions.

3. In fields of intensities $H > (330 \div 770 \text{ Oe})$, a linear change in $\frac{\delta\ell}{\ell}$ is observed, due to the forced volume magnetostriction. The volume magnetostriction is positive, has the value of $\frac{d\omega}{dH} \sim 10^{-9} \text{ Oe}^{-1}$ and decreases with increasing x.

4. The Curie temperature decreases with increasing nickel content in the alloy. The nonlinear character of the dependence $T_c(x)$ is associated with the participation of nickel atoms in the exchange interaction in alloys containing boron.

5. The initial magnetic susceptibility increases after heating to temperatures $T > 350^\circ \text{C}$ due to a decrease in

internal stresses in the sample and the associated magnetoelastic anisotropy.

6. The thermal expansion curves $\frac{\delta l}{l}(T)$ show no anomalies. The linear expansion coefficient α has a value $7 \div 11.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and varies depending on the composition monotonically. The dependence $\alpha(x)$ correlates with the dependence $\frac{d\omega}{dH}(x)$.

References/Literature

1. T. Masumoto, K. Watanabe, M. Miter, S. Onuma. *Magnetism of amorphous systems*. (Metallurgy, Moscow, 1981) 448p. (Т. Масумото, К. Ватанабе, М. Митр, С. Онума. *Магнетизм аморфных систем*. (Металлургия, Москва)) [in Russian]
2. К.Р. Belov. *Elastic, thermal and electrical phenomena in ferromagnets*. (Gostekhizdat, Moscow, 1957) 279 p. (К.Р. Белов. *Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках*. (Гостехиздат, Москва)) [in Russian]
3. T. Egami. Rept. Progr. Phys., **47**, **12**, 1601 (1984).
4. H. Lachowicz, H. Szymczak. J. Magn. Magn. Mater. **41**, 327 (1984)
5. Ed. F. E. Lyuborsky *Amorphous metal alloys*. (Metallurgy, Moscow, 1987) 583p. (*Аморфные металлические сплавы*. Ред. Ф.Е. Люборский (Металлургия, Москва)) [in Russian]
6. S. Tikazumi. *Physics of ferromagnetism and practical applications*. (Mir, Moscow, 1987) 420p. (С. Тиказуми. *Физика ферромагнетизма и практические применения*. (Мир, Москва)) [in Russian]
7. N. Tsuya, K. I. Arai, Y. Shiraga, M. Yamada, T. Masumoto. Phys. Stat. Solidi (a), **31**, **2**, 551 (1975).
8. N. Tsuya, K. I. Arai, Y. Shiraga, M. Yamada, T. Masumoto. Phys. Lett., **51 A**, **2**, 121 (1975).
9. T. Yagelinsky. J. Appl. Phys. **50**, **11**, II, 7588 (1979).
10. S. Hiroshi, K. Takahiro, I. Yo. IEEE Trans. Mag., **21**, **1-6**, 49 (1985).
11. K. Suzuki, H. Fujimori, K. Hamimoto. *Amorphous metals*. (Metallurgy, Moscow, 1987) 328p. (К. Судзуки, Х. Фухимори, К. Хамимото. *Аморфные металлы*. (Металлургия, Москва)) [in Russian]
12. R. Vozort. *Ferromagnetism*. (ИЛ, Moscow, 1956) 784p. (Р. Бозорт. *Ферромагнетизм*. (ИЛ, Москва)) [in Russian]

PACS: 74.25.-q

UDC: 538.945.92

Capillary (Laplace) pressure and superconductivity of nano-sized crystalline particles of semimetals

Yu.I. Boyko¹, V.V. Bogdanov¹, R.V. Vovk¹, B.V. Grinyov²

1 V. N. Karazin Kharkiv National University, Faculty of Physics, 4 Svobody Sq., Kharkiv 61022, Ukraine

*2 Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauki Ave., Kharkiv 61072, Ukraine
bogdanov@karazin.ua*

ORCID: 0000-0001-9243-724X, 0000-0003-2634-3549, 0000-0002-9008-6252, 0000-0002-3299-9985

DOI: 10.26565/2222-5617-2020-32-04

The possibility to the superconducting state transition at temperatures close to room temperature for nanoscale crystals of bismuth and antimony semimetals, as well as their alloys is discussed. All physical reasoning, as well as the estimates given in the paper, are based on the classical thermodynamics laws, as well as on the quantum theory of superconductivity (BCS theory) conclusions, which is based on the idea of electrons "pairing" (the Cooper pairs formation) as a result of electron-phonon interaction.

It is shown that in nanocrystalline particles internal capillary compressive stresses act, the magnitude of which is sufficient for the transformation of semimetals into metals. This transition is accompanied by a change in the energy spectrum of electrons: "non-degenerate" semiconductors become metals in which the gas of "degenerate" electrons is characterized by a low Fermi energy. The latter circumstance causes an increase in the density of electronic states and enhances the electron-phonon interaction in metallized semimetals.

As the initial chemical elements from which superconducting compounds can be synthesized under pressure, substances that allow the "collectivization" of electrons can be used. The most suitable substances for this are elements of the fifth group of the periodic system Bi, Sb, As, graphite, etc. They are characterized by a slight overlap of the valence and conduction zones, which leads, on the one hand, to the fact that they remain high conductors of electricity up to the absolute zero temperature, and on the other hand, they have a significantly lower density of charge carriers compared to metals.

In addition, a specific structural state is formed in bismuth and antimony alloys at certain concentrations, which leads to a change in the nature of the phonon spectrum (the number of high-frequency phonons increases), which also enhances the electron-phonon interaction.

All these changes in the energy spectrum and structural state of semimetals make it possible for nanocrystals to transition to the superconducting state at a temperature of ≈ 300 K.

Keywords: High-temperature superconductivity (HTSC), BCS theory, semimetals, capillary pressures, nanocrystals.

Капілярний (лапласівський) тиск і надпровідність нано-розмірних кристалічних частинок напівметалів

Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Б.В. Гриньов

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр-т Науки, 60, Харків 61072, Україна*

Обговорюється можливість переходу в надпровідний стан за температур, близьких до кімнатних, нано-розмірних кристалів напівметалів вісмуту і сурми, а також їх сплавів. Всі фізичні міркування, а також оцінки, наведені в роботі, засновані на законах класичної термодинаміки, а також на висновках квантової теорії надпровідності (теорії BCS), в основу якої покладено ідею "спарювання" електронів (формування куперовських пар) в результаті електрон-фононої взаємодії.

Показано, що в нано-кристалічних частинках діють внутрішні стискаючі напруги капілярного походження, величина яких достатня для перетворення напівметалів на метали. Цей перехід супроводжується зміною енергетичного спектра електронів: «невироджені» напівпровідники стають металами, в яких газ «вироджених» електронів характеризується низьким значенням енергії Фермі. Остання обставина обумовлює збільшення щільності електронних станів і підсилює електрон-фононну взаємодію в металізованих напівметалах.

Як вихідні хімічні елементи, з яких можна синтезувати надпровідні сполуки в умовах дії тиску, можна використовувати речовини, що допускають "колективізацію" електронів. Найбільш придатними для цього речовинами є елементи п'ятої групи періодичної системи Bi, Sb, As, графіт і ін. Для них характерним є незначне перекриття валентної зони і зони провідності, що призводить, з одного боку, до того, що вони залишаються гарними провідниками електрики аж до абсолютного нуля температури, а з іншого боку, мають значно меншу, в порівнянні з металами, густину носіїв заряду.

Крім того, в сплавах вісмуту і сурми за певних концентрацій формується специфічний структурний стан, що приводить до зміни характеру фононного спектра (збільшується кількість високочастотних фононів), що також підсилює електрон-фононну взаємодію.

Всі зазначені зміни енергетичного спектру і структурного стану напівметалів обумовлюють можливість переходу нано-кристалів в надпровідний стан при температурі ≈ 300 К.

Ключові слова: Високотемпературна надпровідність (ВТНП), Теорія BCS, напівметали, капілярний тиск, нано-кристали.

Капиллярное (лапласовское) давление и сверхпроводимость нано-размерных кристаллических частиц полуметаллов

Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Б.В. Гринёв

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина
Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, пр. Науки, 60, Харьков 61072, Украина*

Обсуждается возможность перехода в сверхпроводящее состояние при температурах, близких к комнатным, нано-размерных кристаллов полуметаллов висмута и сурьмы, а также их сплавов. Все физические рассуждения, а также оценки, приведенные в работе, основаны на законах классической термодинамики, а также на выводах квантовой теории сверхпроводимости (теории BCS), в основу которой заложена идея "спаривания" электронов (формирование Куперовских пар) в результате электрон-фононного взаимодействия.

Показано, что в нано-кристаллических частицах действуют внутренние сжимающие напряжения капиллярного происхождения, величина которых достаточна для превращения полуметаллов в металлы. Этот переход сопровождается изменением энергетического спектра электронов: «невыврожденные» полупроводники становятся металлами, в которых газ «вырожденных» электронов характеризуется низким значением энергии Ферми. Последнее обстоятельство обуславливает увеличение плотности электронных состояний и усиливает электрон-фононное взаимодействие в металлизированных полуметаллах.

В качестве исходных химических элементов, из которых можно синтезировать сверхпроводящие соединения в условиях действия давления, можно использовать вещества, допускающие "колективізацію" електронів. Наиболее подходящими для этого вещества являются элементы пятой группы периодической системы Bi, Sb, As, графит и др. Для них характерным является незначительное перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, что приводит, с одной стороны, к тому, что они остаются хорошими проводниками электричества вплоть до абсолютного нуля температуры, а с другой стороны, обладают значительно меньшей, по сравнению с металами, плотностью носителей заряда. Кроме того, в сплавах висмута и сурьмы при определенных концентрациях формируется специфическое структурное состояние, приводящее к изменению характера фононного спектра (увеличивается число высокочастотных фононов), что также усиливает электрон-фононное взаимодействие.

Все указанные изменения энергетического спектра и структурного состояния полуметаллов обуславливают возможность перехода нано-кристаллов в сверхпроводящее состояние при температуре ≈ 300 К.

Ключевые слова: Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП), Теория BCS, полуметаллы, капиллярные давления, нано-кристаллы.

Introduction

It has now been reliably established that low-dimensional crystalline particles, the size of which is characterized by an interval of values $R \approx 10-100$ nm (nano crystals), possess physical properties that are fundamentally different from the properties of their bulk analogues.

The main reasons for the uniqueness of nano-crystals properties include the following:

1) change in the structural and electronic states in the surface layer of a nano-crystal;

2) coincidence of the size of the crystalline particle R with the size of the characteristic parameter that determines the physical property of the material (the mean free path of phonons or electrons l , the coherence length ξ , the de Broglie wavelength of quantum particles λ);

3) significant contribution of surface energy to the total energy balance of the crystal [1–4].

An important factor directly related to an increase in the contribution of surface energy is the effect of internal (capillary) pressure in low-dimensional crystals. The magnitude of this pressure and, accordingly, the

effectiveness of its action increase with decreasing crystal size and in the above-mentioned size range R for metals reaches the value $P \approx 10^7 - 10^8 \text{ Pa}$ [5]. Such pressure for some materials can significantly change the nature and the main parameters of their electronic energy spectrum, which in turn can cause a change in their electrical properties, in particular, cause the transition of low-dimensional crystals to the superconducting state [6].

This work is devoted to discussing the possibility of realizing such a mechanism of superconductivity using the example of nanocrystals of the fifth group of the periodic system elements (semimetals).

The entire physical backgrounds, as well as the estimates given in this paper, are based on the laws of classical thermodynamics, as well as on the conclusions of the superconductivity quantum theory (BCS theory [7]), which is based on the idea of electrons "pairing" (the appearance of Cooper pairs) as a result of electron-phonon interaction.

Note that in recent years, superconductivity has been actively studied in other low-dimensional objects (in atomic complexes) that differ from nanocrystals: clusters, films, interfaces, etc. [8–11]. In these objects, usually containing only a few tens of atoms, a special (shell) structure of the energy spectrum of electrons is found, which, ultimately, determines the specific superconductivity of these formations. The physical nature of such a mechanism of superconductivity differs from the mechanism discussed in this paper and is associated with the effect of the so-called "dimensional" quantization (topological superconductivity) [11].

2. The nature of capillary pressure and its value in the case of nano-sized crystals

For the first time, the term "capillary pressure" and the formula describing the magnitude of this pressure (Laplace formula) appeared in [12] when describing the thermodynamic equilibrium at the boundary of two phases separated by a curved (non-flat) surface. Obviously, the displacement of the curved boundary between two different phases is accompanied by a change in the free energy of the system. This is due to a change in the surface area of the interface, which is characterized by a certain value of the unit surface energy. Therefore, the presence of a curved boundary between two different phases determines the action of a certain force and, correspondingly, internal pressure on the surface separating the phases. This pressure is the pressure difference acting on the interface from the side of coexisting phases

$$\Delta P = P_1 - P_2. \quad (1)$$

Under equilibrium conditions, the pressure is compensated by the surface tension of the interface. In order to find a quantitative relationship between the magnitude of this pressure and surface tension at the phase boundary, Laplace examined the fulfillment of the necessary conditions for establishing thermodynamic equilibrium in the system. As already indicated, this state does not imply equality of pressure on the part of both phases and is established provided that the total volume of the phases is changeless, the temperature on both sides of the interface is the same, and the chemical potentials of the phases are equal. Under these conditions, the ΔP value is determined from the requirement of minimum of thermodynamic potential of the system Φ written with account of boundary energy

$$\Phi = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \gamma S. \quad (2)$$

Here V_1 and V_2 – the volumes of neighboring phases, S – interface area between phases, γ – the unit surface energy at the phase boundary (surface tension). A necessary condition for a minimum of Φ is the vanish of its total differential $d\Phi = 0$ at $T_1 = T_2$ and $V_1 + V_2 = \text{const.}$ (T_1 and T_2 – phase temperatures). From this condition it follows that

$$P_1 - P_2 = \gamma (dS/dV). \quad (3)$$

If we now take into account that at any point on the curved interphase boundary surface the equality is fairly

$$dS/dV = 1/R_1 + 1/R_2, \quad (4)$$

were R_1 and R_2 – are the main radii of curvature, then relation (3) can be written in form:

$$\Delta P = \gamma (1/R_1 + 1/R_2). \quad (5)$$

This ratio is called the Laplace formula, which describes the magnitude of the internal pressure acting on a curved interface. In the particular case of a spherical surface, when $R_1 = R_2 = R$,

$$\Delta P = 2\gamma/R. \quad (6)$$

Formula (6) is fully applicable and its feasibility is confirmed by numerous experimental data in the case of a curved liquid-gas interface. A simple example of this kind of boundary is a drop of water in equilibrium with its own saturated steam. This particular case was considered in [12]. The rationale for the applicability of the Laplace formula in the case of a different nature of the interface between two phases, in particular, the solid-gas boundary, is described in [5]. In this work, it was shown that the

Laplace formula written in the form (6) is also valid for the solid crystalline phase, starting with the size $R_c \approx 10\text{nm}$, i.e., for crystals whose size is characterized by $R > R_c$. For ultra low dimensional objects whose size $R < R_c$ should use a different (generalized) Laplace formula [5]. Note that in some special cases of atomic clusters (clusters, monatomic filaments, etc.) the capillary pressure generally ceases to act, since the very concept of a crystal disappears.

Let us quantify the capillary pressure in the case of nano-crystals, i.e., bulk crystalline particles of arbitrary shape with a characteristic size $10 \leq R < 100\text{nm}$. As applied to metals and metal alloys, the typical value of the constant γ in order of magnitude is $\approx 1\text{J/m}^2$. Accordingly, the desired value of the internal capillary pressure, compressing the crystalline particle of the specified size range, is characterized by the value $\approx 10^8 - 10^7\text{Pa}$. Such pressure can change the energy spectrum of the electronic subsystem in some materials and, thus, cause a significant change in their electrical properties. Such materials, in our opinion, are elements of the fifth group of the periodic system (semimetals) [13]. In particular, under the influence of capillary pressure of the indicated magnitude, transition to the superconducting state can be realized in nano-crystals of semimetals [6].

The discussion of the possibility of display of this effect in the case of nano-sized crystals of semimetals, as well as their solid solutions, is discussed in the next section of this paper.

3. Change in the energy spectrum of the electronic subsystem of nanoscale crystalline particles of semimetals under the action of capillary pressure

The following substances belong to the fifth group of the periodic system of elements: Bi, Sb, As etc. [13]. For concreteness, we consider in more detail two elements:

bismuth (Bi) and antimony (Sb). Under ordinary conditions (at atmospheric pressure and room temperature), the atoms of these substances are characterized by the electronic configuration S^2P^3 , and the crystalline phase being formed, by its electrical properties, occupies an intermediate position between metals and semiconductors. That is why these substances are called semimetals. They are characterized by a slight overlap of the valence and conduction zones (see Fig. 1, b). These leads, on the one hand, to the fact that semimetals are good conductors of electricity, and on the other hand, they are characterized by a much lower density of charge carriers (electrons or holes) in comparison with ordinary metals. So, in bismuth (Bi) the electron density (N/V) at room temperature is $\approx 10^{24}\text{m}^{-3}$, and in antimony (Sb) $\approx 10^{25}\text{m}^{-3}$. In addition, the electrical conductivity of these materials, unlike ordinary metals, increases with increasing temperature. These features of the electrical properties of semimetals make them similar to the so-called "non-degenerate semiconductors" [14]. However, under pressure (external or internal), semimetals can be "metallized" due to a change in the overlap of energy zones and a corresponding change in the nature of filling of energy levels with charge carriers. In this case, the process of "collectivization" of valence electrons is realized with their subsequent "degeneration" – their energy spectrum is described by the Fermi – Dirac quantum statistics [14]. As a result of such a change, semimetals in the structure of the energy spectrum of the electronic subsystem become similar to ordinary metals. However, their electrical properties differ significantly from the electrical properties of classical metals. In particular, metals formed from semimetals are characterized by a relatively low Fermi energy (E_F) and by increased density of energy states directly near the Fermi level. From the BCS theory of

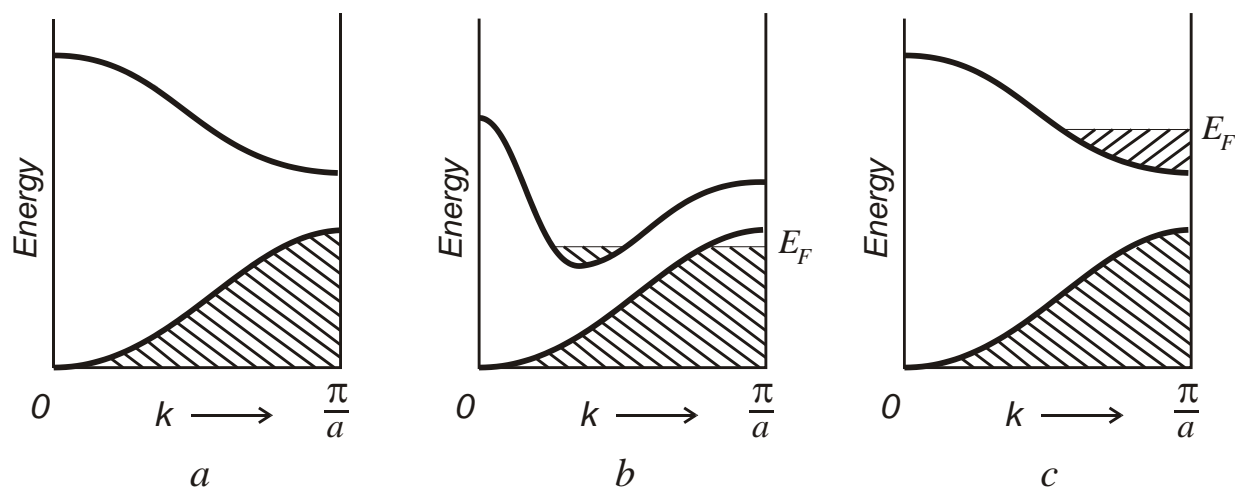


Fig. 1. Occupied states (shaded areas) in various zone energy structures: a) insulator, b) semimetal, c) metal.

superconductivity point of view, it is just this kind of the energy spectrum structure of the electronic subsystem that can cause the transition of a substance to the superconducting state. We will state the main ideas and considerations in this regard, as well as make some quantitative estimates confirming the validity of such a conclusion.

The pressure P , under which the conversion of any solid crystalline substance (dielectric, semiconductor, semimetal) into metal can be realized, is described by the following relation [6]:

$$P = 0,1 (h^2/mr^2)(N/V). \quad (7)$$

Here h – Planck's constant, m – electron mass, (N/V) – the density of electrons to be transferred from the "non-degenerate" state to the "degenerate" inherent in all classical metals [14]. For a multi-electron atom, r is the orbit radius of the electron farthest from the nucleus. Specifically for atoms Bi $r = 1,8 \cdot 10^{-10}$ m, and for atoms Sb $r = 1,6 \cdot 10^{-10}$ m. Substituting in the formula (7) the numerical values of the constants h and m , as well as the values of r and (N/V) , we have, respectively, for Bi and Sb: $P \approx 10^6$ Pa and $P \approx 10^7$ Pa. This estimate indicates that the internal capillary pressure acting on semimetal nano-crystals is sufficient for these objects to “metallize” and to realize specific changes in the structure of the electron energy spectrum.

As already indicated, a very important factor that distinguishes "metallized" semimetals from ordinary metals is the relatively small value of the Fermi energy. If for most ordinary metals that conduct electricity well (Cu, Au, Al, etc.), the Fermi energy is characterized by an interval of values (5–10) eV, then in the case of semimetals with artificially “collectivized” electrons, the average Fermi energy is $\approx 10^{-2}$ eV, i.e. more than two orders of magnitude less. This circumstance is the basis for the validity of the assertion that in the objects under discussion the electron pairing constant λ , which is the determining parameter in the BCS quantum theory of superconductivity, is characterized by $\lambda \gg 1$. Indeed, it follows from the theory

$$\lambda = U n_s^*, \quad (8)$$

where U is the potential characterizing the electron-phonon interaction, causing the "pairing" of electrons, n_s^* is the density of states in a narrow energy range ΔE directly near the Fermi level. It is easy to verify that $n_s^* \sim 1/E_F$ and, therefore, the pairing constant λ in the case of nano-sized semimetal crystals, subject to capillary pressure, can increase by more than two orders of magnitude compared

with the pairing constant characteristic of ordinary classical metals.

Because the experiment shows that for ordinary metal superconductors $\lambda \leq 0.3$, then in the case of nano-sized crystalline particles of semimetals this parameter can reach $\approx 10^2$. Such a significant increase in the pairing constant in the case of nano-sized crystals can lead to their transition to the superconducting state. This transformation can be realized at a critical transition temperature T_c that significantly exceeds the transition temperature to this state of ordinary metal superconductors $T_c \approx (1-40)$ K.

Indeed, according to the theory, for charge carriers characterized by a pairing constant $\lambda \gg 1$, critical temperature T_c is described by the following relation:

$$T_c \approx 0,2 \cdot \lambda^{1/2} \Theta, \quad (9)$$

where Θ is the characteristic temperature (Debye temperature), determined by the maximum frequency ν_m of the vibration of atoms (phonons): $\Theta = (h\nu_m)/k$ (k is the Boltzmann constant). Since the Debye temperature Θ for Bi is $\approx 10^2$ K, and for Sb $\approx 2 \cdot 10^2$ K, then the expected critical temperature of the transition to the superconducting state of the discussed nano-scale particles of semimetals can reach values $T_c \approx (2 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^2)$ K (see (9)), i.e. close enough to room temperature ($\approx 23^0$ C).

We also note that such an important parameter of superconductivity as the coherence length ξ , which is interpreted as the size of the “pairing” (Cooper) electron pairs, in the case of nano-crystals is limited to $\xi \approx 2R \approx 2 \cdot 10^2$ nm, which does not contradict the theoretical concepts.

We emphasize that the maximum value of the critical temperature T_c observed to date is ≈ 250 K for compound LaH₁₀ under external pressure $P \approx 170$ GPa [15]. In the case under discussion, a sufficiently high transition temperature should be observed in the absence of external pressure under the action of internal capillary pressure, the value of which $\approx 10^8$ Pa is more than three orders of magnitude less than the above external pressure. This circumstance greatly simplifies the use of the described superconducting materials for technical purposes.

It should be borne in mind that in addition to the “metallization” effect, a very important factor necessary for the transition to the superconducting state of semimetals is the formation of a special phonon spectrum, characterized by the presence of high-frequency phonons. We show that this condition can be realized, if we use not pure semimetals as a starting material but their solid solutions (alloys). The following paragraph of this paper is devoted to the discussion of this possibility.

4. Formation of additional high-frequency phonons in solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Atoms Bi and Sb are characterized by a very small difference in atomic radii ($\approx 7,5\%$) and therefore form a continuous series of solid solutions. This is evidenced by the phase diagram, which has the form of a cigar [16]. Studies of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys with a variation in the x parameter indicate that at certain values of this parameter, an abrupt change in the electrical conductivity, heat capacity, thermal conductivity, etc. is observed [17, 18]. The close correlation of changes in these properties with the variation of the x parameter indicates that in these alloys, a sufficiently strong electron-phonon interaction is realized. The reason for this is the specific mechanism of the crystal structure formation of the discussed solid solutions, due to the display of the so-called percolation effect [17, 19].

This effect is as follows. The Bi and Sb elements under normal conditions during crystallization form a crystallographic lattice of the type $\alpha\text{-As}$ (A_7) ($R\bar{3}m$ space group). Atoms in this type of lattice are arranged in two parallel planes so that each atom of one plane has three nearest neighbors belonging to another plane. As a result of this specific spatial arrangement of atoms, the crystal lattice is close in its properties to a usual face-centered "pseudo-cubic" lattice. This type of crystal lattice remains the same when forming solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. However, as shown by the results of an x-ray study, in these compounds, when the value of the parameter x varies, processes of additional self-organization of heterogenous atoms with respect to the crystal lattice of base matrix atoms take place (percolation effect) [19]. Upon reaching a certain value of the parameter $x \approx x_c$ (x_c – percolation threshold) at the initial stage of a solid solution forming process, low-dimensional structural elements (clusters) are formed from impurity atoms, characterized by short-range order. As the concentration of heterogenous atoms increases, the process of "crystallization" of clusters occurs, that is, the formation of a "superstructure" characterized by long-range order is occurs.

Naturally, these specific changes in the crystal structure of the compounds $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ must be accompanied by a change in the phonon spectrum with amplification of the high-frequency mode. This is indirectly evidenced by the results of the thermal properties study of the described alloys (heat capacity, thermal conductivity), as well as electrical conductivity [17, 18].

Therefore, there is every reason to believe that the appearance of an ordered "superstructure" in the crystal lattice of semimetal alloys should contribute to the enhancement of the electron-phonon interaction, which ultimately determines superconductivity. Note that the effect of percolation in full occurs after reaching the

threshold value of the parameter x_c , which is $\approx 0,25$ (Bi is the base element) and $\approx 0,6$ (Sb is the base element).

Conclusions

Based on the analysis carried out in this work, as well as the quantitative estimates made, we can draw the following conclusions.

1. Nano-sized (10 – 100 nm) crystalline particles of semimetals can spontaneously transform into a "metallized" state under the influence of internal capillary pressure.

2. The energy spectrum of electrons formed under the capillary pressure in these objects is characterized by the appearance of a "gas" of "degenerate" electrons obeying the Fermi – Dirac quantum statistics. In this case, however, the Fermi energy of the electrons energy spectrum in the crystals under discussion is characterized by the value of $\approx 0,03$ eV, which is two orders of magnitude less than the average Fermi energy of electrons in classical metals.

3. The small Fermi energy in the "metallized" nanocrystalline semimetal particles causes an increase in the pairing constant λ to a value of $\approx 10^2$ i.e., these objects are characterized by strong electron-phonon interaction. Accordingly, an increase in the pairing constant should be accompanied by an increase in the critical temperature of the transition of the described substances to the superconducting state to a value $T_c \approx 300$ K.

4. In solid solutions of semimetals, when certain concentration values (percolation threshold) are exceeded, a "superlattice" of heterogenous atoms is formed. The specific structural state of the crystals being formed in this case causes a change in the nature of the phonon spectrum (an additional number of high-frequency phonons appears). This fact causes an increase in the Debye temperature Θ , and also contributes to an increase in the potential of the electron-phonon interaction. Both of these factors should lead to an increase in the critical temperature T_c of the discussed crystals transition to the superconducting state.

5. Thus, summing up the overall result, it can be argued that nano-sized crystalline particles of semimetals, as well as their alloys, can be superconductors with a critical transition temperature approaching room temperature (≈ 23 °C).

References/Literature

1. S. A. Nepijko, *Fizicheskie svoystva malyh metallicheskih chastic*, (Naukova dumka, Kiev, 1985), 248p. (С. А. Непийко, *Физические свойства маленьких металлических частиц* (Наукова думка, Киев)) [In Russian]
2. I.D. Morohov, L.I. Trusov, V.N. Lapovok, *Fizicheskie yavleniya v ultradispersnyh sredah*, (Energoatomizdat, Moscow, 1984), 224p. (И.Д. Морохов Л.И. Трусов

- В.Н. Лаповок, *Физические явления в ультрадисперсных средах*, (Энергоатомиздат, Москва) [In Russian]
3. R.A. Andrievski, *Jornal of Material Sciencs*, 38, p. 1367, (2003).
 4. Yu. I. Boyko, *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics*, **651, 8**, 23, (2005). (Ю. И. Бойко, *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика»*, **651, 8**, 23, (2005)) [In Russian]
 5. Yu. I. Boyko, *Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics*, **651, 8**, 79, (2005). (Ю. И. Бойко, *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика»*, **651, 8**, 79, (2005)) [In Russian]
 6. Yu. I. Boyko, V.V. Bogdanov, R. V. Vovk, *Low Temperature Physics*, **46, 5**, p. 658, (2020).
 7. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175, (1957).
 8. D. C. Ralh, C. T. Black, M. Tinkham, *Phys. Rev.*, **78**, 4087, (1997).
 9. V. M. Vinokur, T. I. Baturina, M. V. Fistul, A. Yu. Mironov, M. R. Baklanov, C. Strunk, *Nature*, **452**, 613, (2008).
 10. A. Ohtomo, H. Y. Hwang, *Nature*, **427**, 423, (2004).
 11. S.V. Nikolaev, K. N. Yugaj, *GETF*, **129**, 371(2006).
 12. P. S. Laplace, *Celestial Mecyanics*, 4. (Chels. Publ., Bronks, New York, 1966).
 13. М.П. Славинский, *Физико-химические свойства элементов*. (Izd. "Цветной металлургии", Moscow, 1952), 763p. (М.П. Славинский, *Физико-химические свойства элементов*. (Изд. "Цветной металлургии", Москва) [In Russian]
 14. A.S. Davydov, *Teoriya tverdogo tela*, (Nauka, Moscow, 1976), 639p. (А.С. Давыдов, *Теория твердого тела*, (Наука, Москва, 1976)) [In Russian]
 15. M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y.Meng, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 027001, (2019).
 16. Ya.F. Ugaj, *Fazovoe ravnovesie meghdu fosforom, myshyakom, surtoj i vismutom*, (Nauka, Moscow, 1989), 233p. (Я.Ф. Угай, *Фазовое равновесие между фосфором, мышьяком, сурмой и висмутом*, (Наука, Москва)) [In Russian]
 17. A.N. Doroshenko, Thesis, Kharkov, (2019), 184 p. [In Russian]
 18. K. Malik, D. Das et all., *J. Appl. Phys.*, **112**, 083706, (2012).
 19. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, (Taylor and Francis, Washington, 1992), 127p.

PACS: 61.10.Nz, 61.82.Bg, 62.20-x, 62.20.Fe, 62.40.+i, 62.80.+f

UDC: 539.25, 539.26, 539.424, 539.4.011.2

Низькотемпературні механічні властивості високоентропійного сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, пластичність якого індукована двійникуванням

Т.В. Григорова¹, С.Е. Шумілін¹, Ю.О. Шаповалов¹, Ю.О. Семеренко¹,
О.Д. Табачнікова¹, М.А. Тихоновський², О.С. Тортіка², М.І. Цехетбауер³, Е. Шафлер³

1 Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, пр. Науки 47, Харків, 61103, Україна

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

3 University of Vienna, Boltzmannngasse 5, Vienna A-1090, Austria

grigorova@ilt.kharkov.ua

ORCID: 0000-0002-3585-9187, 0000-0002-5664-6228, 0000-0001-9274-7352, 0000-0003-2268-0572,

0000-0002-1866-7941, 0000-0001-5889-0366, 0000-0001-8430-8587

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-05

В роботі проведено дослідження низькотемпературної пластичності, пружних та дисипативних характеристик, а також мікроструктурної еволюції високоентропійного сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ у широкому інтервалі температур 300 – 0,5 К. Отримано температурні залежності межі текучості, деформаційного зміцнення, міцності та пластичності, а також акустичного поглинання та динамічного модуля Юнга. Знайдено, що структура сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ у вихідному стані є однофазною з ГЦК граткою, а у деформованому стані при низьких температурах, стає двофазною за рахунок деформаційно-індукованого фазового переходу. Крім цього, EBSD-аналіз структури сплаву виявив зміну морфології зерен та появу двійникових дислокацій після пластичної деформації при всіх досліджених температурах. Акустичні дослідження показали, що перехід від початкового стану до деформованого змінює характер температурної залежності динамічного модуля Юнга від майже лінійного до ступеневого, та зменшує його абсолютні значення.

Сплав $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ має відмінну міцність і пластичність при високій швидкості деформаційного зміцнення, що пояснюється значним внеском процесу двійникування. При зниженні температури від 300 до 4,2 К спостерігається сильна температурна залежність умовної границі текучості, яка вказує на термоактивований характер пластичної деформації сплаву у всьому дослідженому інтервалі температур.

В інтервалі температур 0,5-4,2 К спостерігалась аномалія межі текучості, а саме зменшення значення межі текучості при зниженні температури від 4,2 К до 0,5 К. Аномальна залежність межі текучості обумовлена зміною механізму подолання дислокаціями локальних бар'єрів від термоактивованого до інерційного, при цьому частина локальних перешкод долається дислокаціями безактиваційно. Це призводить до зменшення межі текучості з пониженням температури. При температурі 4,2 К і нижче, плавний характер пластичної деформації змінюється від плавного на стрибкоподібний. Стрибки починаються відразу після межі текучості і плавно збільшуються від 40 МПа до ~ 160 МПа.

Отримані результати є вкрай корисними і важливими для практичних застосувань високоентропійних сплавів при низьких температурах.

Ключові слова: високоентропійні сплави, пластичність, міцність, криогенні температури.

The low-temperature mechanical properties of the $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy, the ductility of which is induced by twinning

T.V. Hryhorova, S.E. Shumilin, Yu.O. Shapovalov, Yu.O. Semerenko, O.D. Tabachnikova,
M.A. Tikhonovsky, A.S. Tortika, M.I. Zehetbauer, E. Schafler

B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine, 47 Nauki Ave., 61103 Kharkov, Ukraine

National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya St., Kharkiv, 61108, Ukraine

University of Vienna, Boltzmannngasse 5, Vienna A-1090, Austria

In this work, we studied the low-temperature plasticity, elastic and dissipative characteristics, as well as the microstructural evolution of the $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy in a wide temperature range of 300 - 0.5 K. The temperature dependences of yield strength, strain hardening, strength and ductility, as well as acoustic absorption and dynamic Young's modulus are obtained. It was found that the structure of $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ alloy in the initial state is single-phase with fcc lattice, and in the deformed state at low temperatures it becomes two-phase due to the deformation-induced phase transition. In addition, EBSD analysis of the alloy structure revealed a change in grain morphology and the appearance of twin dislocations after plastic deformation at all investigated

© Григорова Т.В., Шумілін С.Е., Шаповалов Ю.О., Семеренко Ю.О.,
Табачнікова О.Д., Тихоновський М.А., Тортіка О.С., Цехетбауер М.І., Шафлер Е.,
2019

temperatures. Acoustic studies showed that the transition from the initial to the deformed state changes the character of the temperature dependence of the dynamic Young's modulus from almost linear to exponential, and reduces the absolute values.

The Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ alloy has excellent strength and ductility at a high strain hardening rate, which is explained by the significant contribution of the twinning process. With a decrease in temperature from 300 to 4.2 K, a strong temperature dependence of the yield strength is observed, which indicates the thermal activation of the nature of the plastic deformation of the alloys in this temperature range.

In the temperature range of 0.5-4.2 K, an anomaly of the yield strength was observed, namely a decrease in the value of the yield strength with decreasing temperature from 4.2 K to 0.5 K. The anomalous dependence of the yield strength is due to a change in the mechanism of overcoming local barriers from thermoactivated to inertial one, when part of the local obstacles is overcome by dislocations without activation. This leads to a decrease in yield strength with decreasing temperature. At a temperature of 4.2 K and below, the smooth nature of the plastic deformation changes from smooth to serrated. The jumps begin immediately after the yield strength and gradually increase from 40 MPa to ~ 160 MPa.

The results obtained are important for practical applications of high-entropy alloys at low temperatures.

Keywords: high-entropy alloy, plasticity, strength, cryogenic temperatures.

Низкотемпературные механические свойства высокоэнтропийного сплава Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀, пластичность которого индуцирована двойникованием

Т.В. Григорова, С.Э. Шумилин, Ю.А. Шаповалов, Ю.А. Семеренко,
Е.Д. Табачникова, М.А. Тихоновский, А.С. Тортика, М.И. Цехетбауер, Э. Шафлер

*Фізико технічний інститут низьких температур ім. Б. Веркина НАН України, пр-т Науки 47, 61103 Харків, Україна
Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина
University of Vienna, Boltzmanngasse 5, Vienna A-1090, Austria*

В работе проведено исследование низкотемпературной пластичности, упругих и диссипативных характеристик, а также микроструктурной эволюции высокоэнтропийного сплава Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ в широком интервале температур 300 - 0,5 К. Получены температурные зависимости предела текучести, деформационного упрочнения, прочности и пластичности, а также акустического поглощения и динамического модуля Юнга. Обнаружено, что структура сплава Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ в исходном состоянии является однофазной с ГЦК решеткой, а в деформированном состоянии при низких температурах, становится двухфазной за счет деформационно-индуцированного фазового перехода. Кроме этого, EBSD-анализ структуры сплава обнаружил изменение морфологии зерен и появление двойниковых дислокаций после пластической деформации при всех исследованных температурах. Акустические исследования показали, что переход от начального состояния к деформированному меняет характер температурной зависимости динамического модуля Юнга от почти линейного к степенному, и уменьшает его абсолютные значения.

Сплав Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ имеет отличную прочность и пластичность при высокой скорости деформационного упрочнения, что объясняется значительным вкладом процесса двойникования. При понижении температуры от 300 до 4,2 К наблюдается сильная температурная зависимость предела текучести, которая указывает на термоактивированный характер пластической деформации сплава во всем исследованном интервале температур.

В интервале температур 0,5-4,2 К наблюдалась аномалия предела текучести, а именно уменьшение значения предела текучести при снижении температуры от 4,2 К до 0,5 К. Аномальная зависимость предела текучести обусловлена изменением механизма преодоления дислокациями локальных барьеров от термоактивированного к инерционному, при этом часть локальных препятствий преодолевается дислокациями безактивационно. Это приводит к уменьшению предела текучести с понижением температуры. При температуре 4,2 К и ниже, плавный характер пластической деформации меняется от плавного на скачкообразный. Скачки начинаются сразу после предела текучести и плавно увеличиваются от 40 МПа до ~ 160 МПа.

Полученные результаты важны для практических применений высокоэнтропийных сплавов при низких температурах.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, пластичность, прочность, криогенные температуры.

Вступ

Новий клас матеріалів – багатоконцентні високоентропійні сплави (ВЕС), які активно досліджуються в останні десятиліття [1-6], мають цілий ряд переваг у порівнянні із традиційними сплавами. Було з'ясовано, що в екстремальних умовах, а саме в області низьких температур, в ВЕСах, поряд з високою міцністю, спостерігається висока пластичність, яка реалізується завдяки активізації процесу двійникування [7]. Вважається [8], що поліпшення фізичних властивостей ВЕС пов'язано з підвищеними, у порівнянні із традиційними багатоконцентними сплавами, значеннями ентропії змішування. Це припущення спирається на уявлення

класичної термодинаміки [9] про те, що ентропія змішування між розчинними компонентами максимальна, коли ці компоненти перебувають в еквіатомній концентрації. Значення ентропії змішування в еквіатомних багатоконцентних сплавах підвищується з ростом числа компонентів, що входять у таку систему, а кристалічна ґратка ВЕС, що складається з атомів різнорідних елементів з різною електронною будовою та різними розмірами, суттєво спотворена в порівнянні з ідеальною ґраткою однорідних атомів, що забезпечує високу міцність ВЕС. У той же час дослідження останніх років показали, що у низки нерівноважних багатофазних ВЕС, структура яких містить концентрацію атомів,

відмінну від еквіатомної [10, 11, 12], теж спостерігаються поліпшені механічні властивості. При цьому, у таких ВЕС, за рахунок активізації в ході деформації додаткових механізмів пластичності, а саме, завдяки пластичності, індукованої двійникуванням (TWIP), у широкому інтервалі температур спостерігається висока пластичність при збереженні високої міцності. Так, в [11] для нееквіатомного ВЕС $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ за рахунок TWIP механізму при 300 К вдалося домогтися поліпшеного співвідношення "міцність - пластичність". Однак, на теперішній час систематичних досліджень у широкому інтервалі температур, особливо в області криогенних температур, впливу TWIP процесу на механічні властивості, на співвідношення "міцність - пластичність" явно недостатньо. Тому метою роботи є дослідження низькотемпературних (в інтервалі температур 300 – 0,5 К) механічних та акустичних властивостей і встановлення мікроефектів пластичної деформації ВЕС $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$.

2. Матеріали та методи досліджень

Нееквіатомний високоентропійний сплав $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ отримували шляхом дугової плавки у атмосфері аргону. Чистота легуючих елементів була вище 99,9 (ат.)%. Після лиття проводився гомогенізаційний відпал в атмосфері аргону при 1000° С протягом 24 годин, після чого злиток прокатувався до товщини $\approx 0,3$ мм з проміжними відпалами в атмосфері аргону при 1000° протягом 1 години після деформації ≈ 50 %. На електроіскровому верстаті вирізалися зразки для випробувань на розтяг розміром $16 \times 3 \times 0,3$ мм, після чого проводився фінальний відпал зразків в атмосфері аргону при 1000° С протягом 10 хв. Такий структурний стан зразків подальше визначати як вихідний стан. Мікроструктура зразків вивчалася методом рентгеноструктурного аналізу за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1 і Ultima IV в монохроматичному Cu-K α випромінюванні та методом трансмісійної електронної мікроскопії у мікроскопі JEM-2100F з роздільним здатністю 0,1 нм. Підкреслимо, що усі структурні дослідження для деформованих зразків здійснювалися у місцях, розташованих поблизу місця руйнування. Виміри механічних характеристик проводили у процесі активної деформації при одноосьовому розтягуванні з постійною швидкістю $1 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ у температурному інтервалі 0,5-300 К. Для отримання криогенних температур використовувався рідкий гелій 3 (T=0,5 К), рідкий гелій 4 (T=4,2 К) і рідкий азот (T=77 К). Проміжні температури в інтервалі 77-300 К

отримували охолодженням зразків парами азоту, а 4,2-77 К – парами гелію. Отримані діаграми «навантаження – час» перераховували в координатах «напруження σ - пластична деформація ϵ » з урахуванням зміни поперечного перерізу зразка. Були визначені значення умовної межі текучості $\sigma_{0,2}$, межі міцності σ_U (максимальної досягнутої напруження) та однорідної пластичної деформації ϵ_U , відповідної до значення σ_U .

Акустичні дослідження проведено методом механічної резонансної спектроскопії. Цей метод базується на вивченні лінійних згинальних коливань консольно закріпленого зразка – тонкої пластини при малих значеннях амплітуди акустичної деформації $\epsilon_0 \sim 10^{-7}$. У зразку збуджувалися змушені коливання пластини під дією циклічної електричної сили з варіюванням її частоти f поблизу першої резонансної частоти пластини f_r , яка реєструється експериментально $f_r = 400$ Гц. Динамічний модуль Юнга E для консольно закріпленого зразка визначається співвідношенням:

$$E = 38,3 \frac{f_r^2 \rho l^4}{h^2} \quad (1)$$

Де h , l та ρ - товщина, довжина та щільність зразка; значення числового коефіцієнту залежить від форми зразка та коефіцієнта Пуассона $\nu \approx 0,3$. Детальний опис методики вимірювання акустичного поглинання $Q^{-1}(T)$ та динамічного модуля Юнга $E(T)$ в цих експериментах наведено в [14-17].

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Опис мікроструктури

На рис. 1 подані дифрактограми мікроструктури сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ як у вихідному стані (а), так і у деформованому стані після руйнування при різних температурах: $T = 295$ К (б), $T = 77$ К (в), $T = 4,2$ К (г).

Видно, що у вихідному стані сплав є однофазним з ГЦК (гранецентрована кубічна) ґраткою. У той же час у деформованому стані з'являються піки другої фази з ГЦП (гексагональне щільне пакування) ґраткою, які зростають при зниженні температури деформації. Отже, при низьких температурах структура сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ стає двофазною за рахунок деформаційно-індукованого фазового переходу.

На рис. 2 наведені електроннографічні (EBSD) зображення мікроструктури сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ у вихідному та деформованому станах.

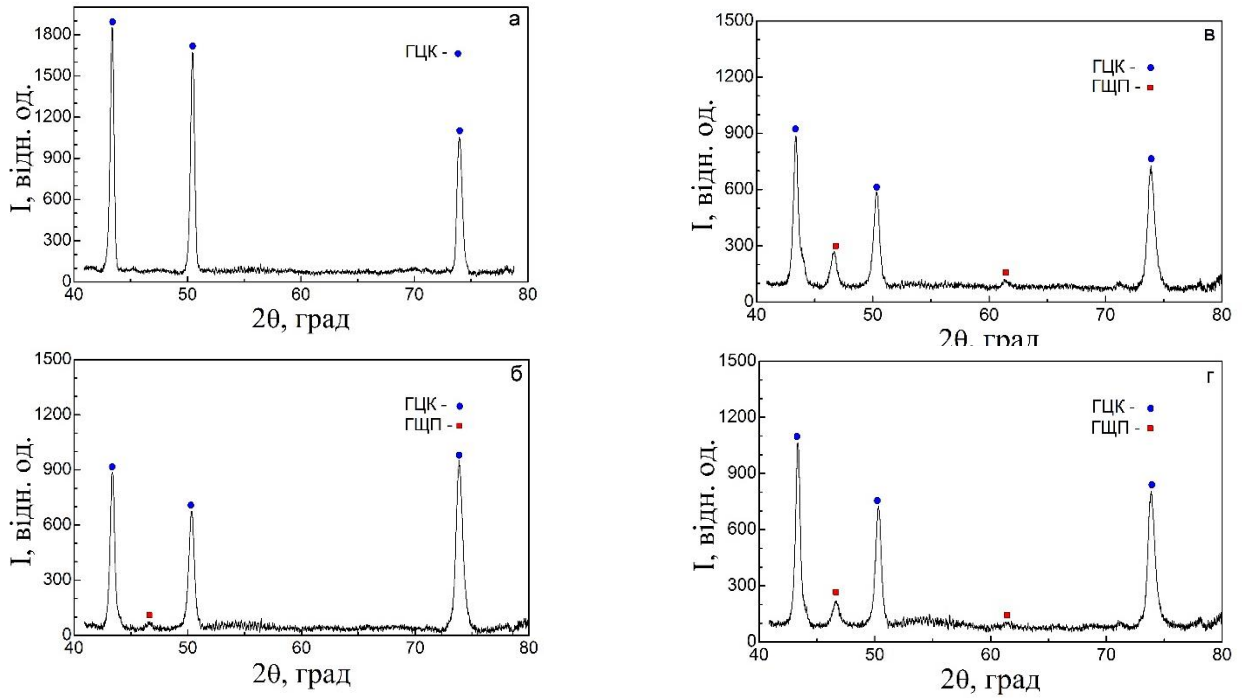


Рис. 1. Розподіл інтенсивності розсіяння рентгенівських променів $I(2\theta)$ в інтервалі кутів $40-80^\circ$ для сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ у різних структурних станах: (а) - вихідний стан; деформований до руйнування при різних температурах: (б) - $T = 295$ К, (в) - $T = 77$ К, (г) - $T = 4,2$ К.

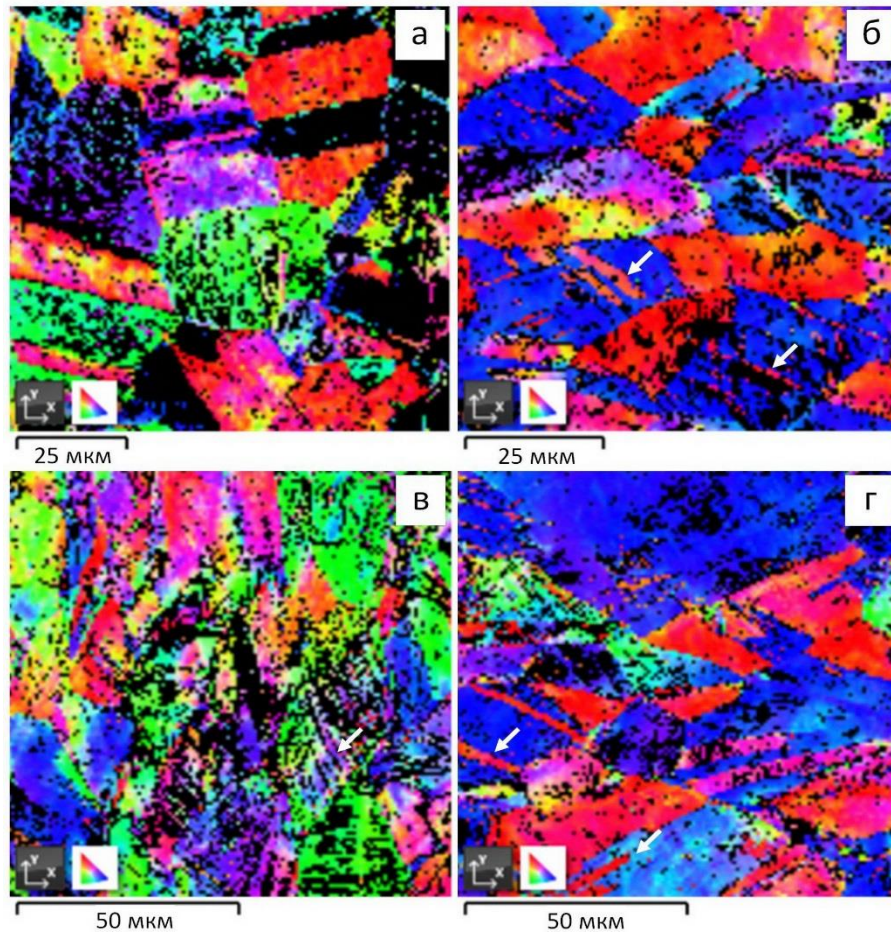


Рис. 2. Електронографічні (EBSD) зображення мікроструктури сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ у різних структурних станах: (а) - вихідний стан; деформований до руйнування при різних температурах: (б) - $T = 295$ К, (в) - $T = 77$ К, (г) - $T = 4,2$ К. Орієнтаційна карта в кольорах обратних полюсних фігур (ОПФ). Білими стрілками позначені двійники.

Видно, що при всіх досліджених температурах деформація приводить до зміни морфології зерен та появи двійникових дислокацій, які на рис. 2 вказані стрілками.

3.2. Деформаційні криві

На рис. 3 наведені деформаційні криві у координатах “напруга σ – деформація ε ”, отримані при одноосовому розтягуванні з постійною швидкістю $1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при температурах 295 К, 150 К, 77 К, 4,2 К та 0,5 К.

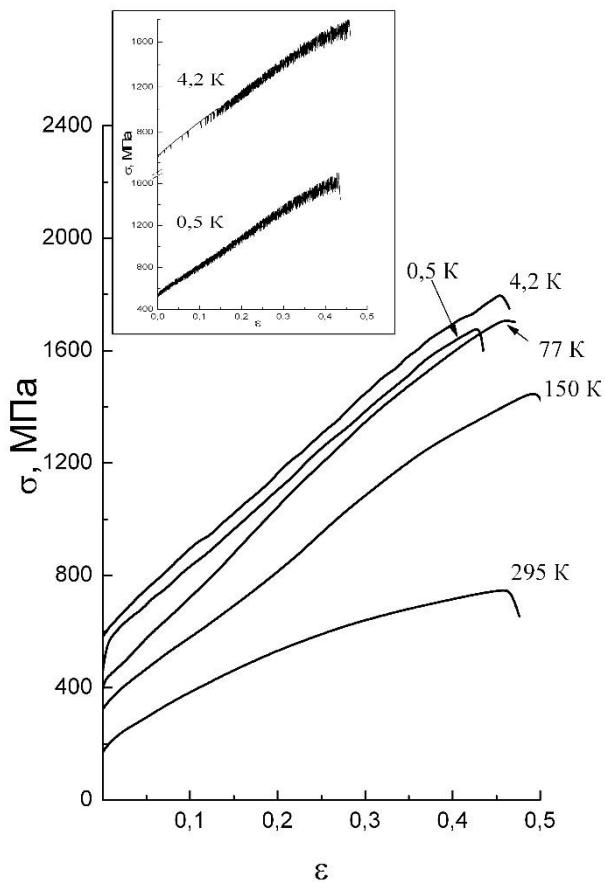


Рис. 3. Деформаційні криві високоентропійного сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ у координатах “напруга σ – деформація ε ”, отримані одноосовим розтягненням при температурах 0,5 К, 4,2 К, 77 К, 150 К та 295 К (при 0,5 К та 4,2 К стрибки напруги на деформаційних кривих не показані). На вставці: деформаційні криві при 0,5 К та 4,2 К зі стрибками напруги.

Видно, що у всьому температурному інтервалі дослідженої сплаву має високий резерв пластичності. Величина однорідної деформації до руйнування ($\sim 0,45$) практично не змінюється при зниженні температури випробування. Також видно (рис. 3, вставка), що при температурі 4,2 К і нижче, плавний характер пластичної деформації змінюється від плавного на стрибкоподібний. Слід зазначити, що

стрибкоподібна деформація при низьких температурах характерна для багатьох ГЦК традиційних металів і сплавів [18], для яких вважається, що природа стрибків визначається спільною дією двох, пов'язаних один з одним: процесів: дислокаційним [19, 20] і тепловим [21-24]. Можна припустити, що і в дослідженому високоентропійному сплаві $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ низькотемпературна стрибкоподібна деформація має таку ж природу. Підкреслимо, що при температурі 0,5 К регулярні стрибки напруги на деформаційній кривій, починаються відразу після межі текучості, тривають уздовж всієї деформаційної кривої, плавно збільшуючись з ростом деформації від ~ 40 МПа до ~ 160 МПа.

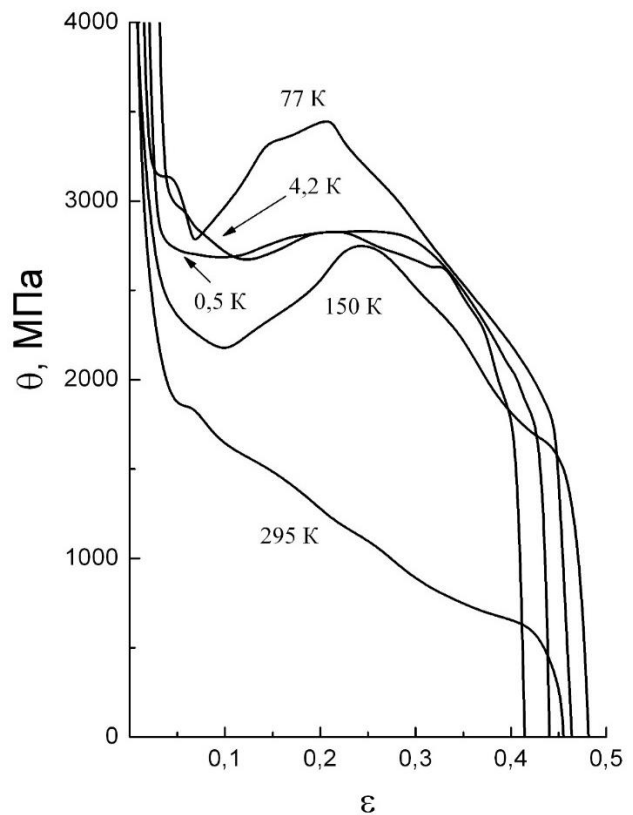


Рис. 4. Залежність коефіцієнтів деформаційного зміцнення θ від деформації ε високоентропійного сплаву $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ при температурах 0,5 К, 4,2 К, 77 К, 150 К та 295 К.

Як видно з рис. 4 при усіх температурах деформування деформаційні криві мають стадійний характер, що вказує на спільність їхніх деформаційних механізмів. На початковій стадії коефіцієнт деформаційного зміцнення $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ швидко зменшується від значень ~ 5000 МПа до ~ 1750 МПа. Таке різке зменшення θ з ростом напруження на початковому етапі деформації обумовлено, як і в традиційних полікристалічних матеріалах, поступовим залученням зерен в процес пластичної деформації

через різну орієнтацію зерен по відношенню до напрямку зовнішньої сили і нерівномірним розподілом в них концентраторів внутрішніх напружень як джерел зародження дислокацій. При 295 К деформаційні криві мали двостадійний характер, з повільним зменшенням на другій стадії у ході деформації величини θ . При зниженні температури випробувань до 77 К і нижче на деформаційних кривих спостерігається три стадії. На другій стадії при 77 та 4,2 К спостерігається ріст θ , а при 0,5 К значення θ на цій стадії практично не змінюються. Така поведінка обумовлена посиленням внеском процесу двійникування при зниженні температури випробувань. Двійники створюють нові ефективні бар'єри для рухливих дислокацій, зменшують довжину їхнього вільного пробігу, створюють додаткові взаємодії із границями двійників і збільшують нагромадження дислокацій усередині зерен [25]. На третій стадії спостерігається подальше повільне зменшення величини θ у ході деформації.

3.3. Температурні залежності межі текучості та міцності

Як видно з рис. 5 в дослідженому ВЕС $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ при зниженні температури випробувань від 300 К до 4,2 К спостерігається значне (майже в 3 рази – від 191 МПа до 579 МПа) збільшення межі текучості, що вказує на термоактивований характер процесу пластичної деформації.

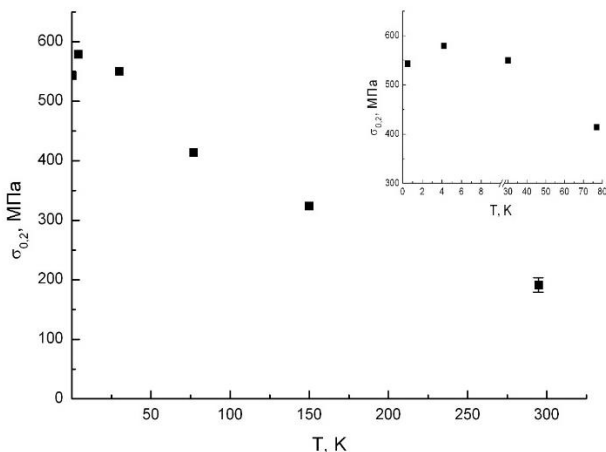


Рис. 5. Температурна залежність умовної межі текучості $\sigma_{0,2}(T)$ високоентропійного сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$. На вставці – у більш крупному масштабі залежність $\sigma_{0,2}(T)$ в інтервалі температур 77- 0,5 К.

Відзначимо, що отримана температурна залежність виглядає сильнішою, ніж в традиційних металах з ГЦК гратками. Спостережувана в дослідженому сплаві залежність $\sigma_{0,2}(T)$ близька до залежностей $\sigma_{0,2}(T)$ для металів з ОЦК (об'ємноцентрована кубічна) або ГЦП решітками, для яких контролюючими механізмами для

руху дислокацій є як бар'єри Пайерлса, так і могутніші домішкові скупчення [26]. Подальше зниження температури до 0,5 К змінює температурний хід $\sigma_{0,2}$. Спостерігається зменшення величини $\sigma_{0,2}$ від 579 МПа (при 4,2 К) до 543 МПа (при 0,5 К), що свідчить про те, що у даному температурному інтервалі залежності $\sigma_{0,2}(T)$ не відповідають термоактивованому характеру пластичності. Такий аномальний хід температурної залежності межі текучості в дослідженому ВЕС, як і в ряді традиційних ГЦК сплавах [20, 25, 27-29], ймовірно може бути пов'язаний зі зміною механізму подолання дислокаціями локальних бар'єрів в результаті посилення інерційних ефектів. При переході від термоактивованого до інерційного механізму подолання дислокаціями локальних бар'єрів частина локальних перешкод долається дислокаціями безактиваційно, що, згідно з [20], призводить до зменшення межі текучості з пониженням температури. Інші характеристики деформаційних кривих при різних температурах, такі як межа міцності σ_U та відповідні їй значення пластичності ϵ_U подані в таблиці 1.

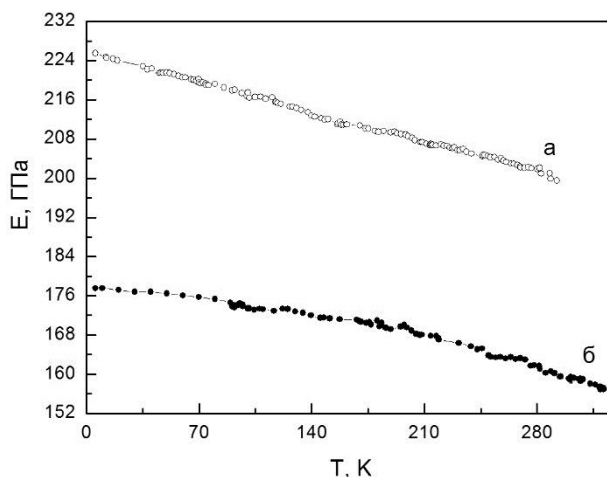
Таблиця 1.
Характеристики криогенної пластичності високоентропійного сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$

T, К	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_U , МПа	ϵ_U
295	191	746	0,46
150	324	1452	0,5
77	414	1710	0,46
30	550	-	-
4,2	579	1805	0,456
0,5	543	1690	0,43

Видно, що температурні залежності $\sigma_{0,2}(T)$ та $\sigma_U(T)$ мають подібний характер - при зниженні температури випробувань від 300 К до 4,2 К спостерігається збільшення межі міцності в порівнянні з її значенням при кімнатній температурі, а при подальшому зниженні температури до 0,5 К межа міцності зменшується. Максимальне значення межі міцності було зафіксовано при температурі 4,2 К, і дорівнювало 1805 МПа (Табл. 1).

3.4. Пружні та дисипативні характеристики досліджуваного сплаву

В широкому інтервалі температур отримано температурні залежності динамічного модуля пружності сплаву у початковому стані та після деформації 50 % при 30 К (рис. 6).



Виявлено, що в інтервалі температур 4,2 - 280 К

Рис. 6. Температурні залежності динамічного модуля пружності сплаву у початковому стані (а) та після деформації 50 % при 30 К (б).

температурні залежності динамічного модуля Юнга сплаву як у початковому, так і в деформованому стані мають монотонний характер: у початковому стані динамічний модуль зменшується на 11% від 225 ГПа при 4,2 К до 200 ГПа при 280 К, а у деформованому стані на 9 % від 177 ГПа при 4,2 К до 160 ГПа при 280 К. При цьому перехід від початкового стану до деформованого змінює характер температурної залежності динамічного модуля Юнга від майже лінійного до ступеневого, та зменшує абсолютні значення модуля приблизно на 20 % у всьому дослідженому інтервалі температур. Таке значне зменшення модуля в деформованому стані не може бути пояснене тільки впливом пластичної деформації і вірогідно пов'язане зі зміною структури сплаву, знайденими структурними методами (рис. 1), а саме появою другої ГЦП фази, індукованої деформацією при 30 К.

Висновки

1. Проведено комплексні експериментальні дослідження механічних властивостей низькотемпературної пластичної деформації та мікроструктури високоентропійного нееквіатомного сплаву $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ в інтервалі температур 300 - 0,5 К.

2. Знайдена температурна залежність фазового структурного стану: при температурах, нижчих ніж 77 К, однофазна ГЦК структура перетворюється в двофазну (з ГЦК та ГЦП фазами).

3. У всьому дослідженому температурному інтервалі спостерігаються високі деформуючі напруження при збереженні великої пластичності. Абсолютні

значення $\sigma_{0,2}$ вищі, а характер їхніх температурних залежностей набагато сильніше, ніж у традиційних ГЦК сплавах. При зниженні температури від 300 до 4,2 К спостерігається сильна температурна залежність умовної межі текучості $\sigma_{0,2}$, яка збільшується на 200 %, (від 191 до 579 МПа).

4. В інтервалі температур 0,5-4,2 К виявлене аномальне явище - зменшення межі текучості при зниженні температури. Висловлено припущення, що аномальна залежність межі текучості обумовлена дією механізму інерційного руху дислокацій.

5. Для різних температур випробувань деформаційні криві $\sigma(\epsilon)$ мають стадійний характер, що вказує на спільність деформаційних механізмів у цих умовах.

6. Для температур 150, 77 та 4,2 К на другій стадії деформаційних кривих визначено зростання коефіцієнта деформаційного зміцнення θ , який обумовлений значним внеском процесу двійникування.

7. Знайдено, що при переході від початкового стану до деформованого зменшуються абсолютні значення динамічного модуля Юнга, а також змінюється характер його температурної залежності від майже лінійного до ступеневого.

Таким чином, у високоентропійному нееквіатомному сплаві $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ в інтервалі температур 300 - 0,5 К проведені комплексні експериментальні дослідження механічних та акустичних властивостей низькотемпературної пластичної деформації та мікроструктури. Встановлено, що в інтервалі температур 300 - 0,5 К у сплаві спостерігається високоміцний стан та висока пластичність. Так, для 4,2 К межа міцності сягає значень ~ 1800 МПа при величинах пластичності ~ 40 %, що дозволяє вважати ці матеріали перспективними для криогенних застосувань.

References/Literature

1. W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang. *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 299 (2004).
2. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. *Mater Sci Eng*, **A 375-377**, 213 (2004).
3. A. Gali, E.P. George. *Intermetallics*, **39**, 74 (2013).
4. F. Otto, A. Dlouhy, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler et al. *Acta Mater.* **61** 5743, (2013).
5. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu. *Progr. Mater. Sci.*, **61**, 1 (2014).
6. A.D. Pogrebnoak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadías, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol. *Mater. Chem. Phys.*, **147**, 1079 (2014).
7. M. Naeem, H. He, F. Zhang et al. *Sci. Adv.*, 2020.
8. B. Gludovatz, E.P. George, R.O. Ritchie. *JOM*, **67**, 2262 (2015).

9. D.A. Porter and K.E. Easterling. (Chapman & Hall, London, 1992).
10. Z. Li, D. Raabe. JOM, **69**, 11 (2017).
11. Z. Wu, H. Bei, G.M. Pharr, E.P. George. Acta Mater., **81**, 428 (2014).
12. G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, J. Hunfeld, G. Eggeler, E.P. George. Acta Mater., **128**, 292 (2017).
13. E.D. Tabachnikova, M.A. Laktionova, Yu.A. Semerenko, S.E. Shumilin, and A.V. Podolskiy. Low Temp. Phys., **43**, 1108 (2017); DOI: 10.1063/1.5004457.
14. Yu.A. Semerenko. Pribory i tekhnika eksperymenta, **48** (3), 162 (2005). (Ю.А. Семеренко. Приборы и техника эксперимента, **48** (3), 162 (2005)) [in Russian]
15. Yu.A. Semerenko. Instruments and Experimental Techniques, **48**, 608 (2005); DOI: 10.1007/s10786-005-0107-x
16. V.D. Natsik, Yu.A. Semerenko. Low Temp. Phys., **45**, 551 (2019); DOI: 10.1063/1.5097366.
17. Yu.A. Semerenko, V.D. Natsik. Low Temp. Phys., **46**, 78 (2020); DOI: 10.1063/10.0000367
18. V.V. Pustovalov. Low Temp. Phys., **34**, 683 (2008).
19. V.V. Pustovalov. Low Temp. Phys. **26**, 375 (2000).
20. V.V. Pustovalov, V.S. Fomenko. (Naukova dumka, Kiev, 2012).
21. B. Obst and A. Nyilas. Mater. Sci. Engin., **A 137**, 141 (1991).
22. B. Skoczen', J. Bielski, S. Sgobba, and D. Marcinek. Intern. J. Plasticity, **26**, 1659 (2010).
23. V.S. Bobrov, M.A. Lebedkin. Physics Of The Solid State, **35**, 1881 (1993).
24. V.S. Bobrov, M.A. Lebedkin. Physics Of The Solid State, **31**, 120 (1989).
25. M. Komarasamy, N. Kumar, Z. Tang, R.S. Mishra & P.K. Liaw. Mater. Res. Lett., **3** (1), 30 (2015).
26. V.I. Trefilov, *Deformation hardening and destruction of polycrystalline metals*, (Naukova dumka, Kiev, 1987).
27. E.F. Dudarev. (TSU, Tomsk, 1988).
28. R. Honicomb. *Plastic deformation* (Mir, Moscow, 1972).
29. S. Asgari, E. El-Danaf, S.R. Kalidindi, R.D. Doherty. Met. Mater Trans A., **28**, 1781 (1997).

PACS: 42.62Cf;42.65

UDC: 53.043:54.01

Some problems of modeling laser-induced filaments

P. P. Trokhimchuck

*Lesya Ukrayinka East European National University, Voly av. 13, 43025, Lutsk, Ukraine
trope1650@gmail.com*

ORCID: 0000-0003-2737-0506

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-06

Experimental data of formation laser-induced filaments in various media (potassium chloride, water, air and silicon carbide) are represented. These phenomena are analyzed as processes of Nonlinear and Relaxed Optics. Problems of modeling the creation the volume laser-induced filaments are investigated. Comparative analysis of plasma, nonlinear optical, diffractive and interference phenomena (including diffractive stratification), shocking processes (including Cherenkov radiation) and physical-chemical processes (including cascade model of excitation the proper chemical bonds in the regime of saturation the excitation), methods and models are represented and discussed. The optical breakdown for various matters has various natures: from shock ionization of gas to disruption of all chemical bonds for solid in the region of interaction light and matter or from nonequilibrium radiated processes in gas and liquid to irreversible phase transformations in solid. For diffraction stratification the modified models of Rayleigh rings was used. We show that this model allow to explain the experimental data for silicon carbide more effectively as Lugovoy-Prokhorov theory of moving foci. Modified Niels and Aage Bohrs models (microscopic) and Golub model (macroscopic) of Cherenkov radiation were used for the explanation of generation continuous radiation. Diffraction stratification shows the surface conic nature of Cherenkov radiation. It was show that physical-chemical method of estimations of corresponding processes is more general as electromagnetic (Kerr media) and one allow explain basic terms of resulting chain process with united point of view. Modified I. Frank model of interference the Cherenkov radiation was used for the explanation laser-induced optical breakdown in silicon carbide. Modified Rayleigh model and methods of continuum mechanics was created and used for the estimation sizes and form of observing nanovoids of silicon carbide. In whole the represented models allow to explain the corresponding chain more fuller and really as other models because one take into account of nonlinear optical transformation of primary laser radiation.

Keywords: laser irradiation, filaments, Rayleigh, Bohr, Frank, Cherenkov radiation, diffractive stratification, Relaxed Optics.

Деякі проблеми моделювання лазерно-індукованих філаментів

П. П. Трохимчук

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, 43025, Луцьк, Україна

Представлені експериментальні дані формування лазерно-індукованих філаментів в різних середовищах (хлорид калію, вода, повітря і карбід кремнію). Ці явища аналізуються як процеси нелінійної та релаксаційної оптики. Досліджено проблеми моделювання створення об'ємних лазерно-індукованих філаментів. Порівняльний аналіз плазмових, нелінійно-оптичних, дифракційних та інтерференційних явищ (включаючи дифракційне розшарування), ударних процесів (включаючи черенковське випромінювання) і фізико-хімічних процесів (включаючи каскадну модель збудження хімічних зв'язків в режимі насичення збудження), методи і моделі представлені та обговорені. Показано, що оптичний пробій для різних речовин має різну природу: від ударної іонізації газу до руйнування всіх хімічних зв'язків для твердого тіла в області взаємодії світла і речовини або від нерівноважних випромінювальних процесів для газів і рідин до незворотних фазових перетворень в твердому тілі. Для дифракційного розшарування використовується модифікована модель кілець Релея. Показано, що ця модель дозволяє більш ефективно пояснити експериментальні дані для карбиду кремнію в порівнянні з теорією рухомих фокусів Лугового-Прохорова. Для пояснення генерації неперервного випромінювання використовувалися модифіковані моделі Нільса і Оге Бора (мікроскопічні) і модель Голуба (макроскопічна) черенковського випромінювання. Дифракційне розшарування підтверджує поверхневу конічну природу черенковського випромінювання. Показано, що фізико-хімічний метод оцінки відповідних процесів є більш загальним, ніж електромагнітний (керрівські середовища), і дозволяє з єдиної точки зору пояснити основні особливості ланцюгового процесу. Модифікована модель І. Франка для інтерференції черенковського випромінювання використовувалася для пояснення лазерного оптичного пробую в карбіді кремнію. Модифікована модель Релея і методи механіки суцільних середовищ були створені та використані для оцінки розмірів і форми спостережуваних нановидів карбиду кремнію. В цілому представлені моделі дозволяють більш повно та адекватно пояснити відповідний ланцюжок явищ в порівнянні з іншими моделями, оскільки враховують нелінійно-оптичне перетворення первинного лазерного випромінювання.

Ключові слова: лазерне опромінення, філаменти, Релей, Бор, Франк, черенковське випромінювання, дифракційне розшарування, релаксаційна оптика.

Некоторые проблемы моделирования лазерно-индуцированных филаментов

П. П. Трохимчук

Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинки, просп. Воли, 13, 43025, Луцк, Украина

Представлены экспериментальные данные формирования лазерно-индуцированных филаментов в различных средах (хлорид калия, вода, воздух и карбид кремния). Эти явления анализируются как процессы нелинейной и релаксационной оптики. Исследованы проблемы моделирования создания объемных лазерно-индуцированных филаментов. Сравнительный анализ плазменных, нелинейно-оптических, дифракционных и интерференционных явлений (включая дифракционное расслоение), ударных процессов (включая черенковское излучение) и физико-химических процессов (включая каскадную модель возбуждения химических связей в режиме насыщения возбуждения), методы и модели представлены и обсуждены. Показано, что оптический пробой для различных веществ имеет различную природу: от ударной ионизации газа до разрушения всех химических связей для твердого тела в области взаимодействия света и вещества или от неравновесных излучаемых процессов для газов и жидкостей до необратимых фазовых превращений в твердом теле. Для дифракционного расслоения использовалась модифицированная модель колец Рэлея. Показано, что эта модель позволяет более эффективно объяснить экспериментальные данные для карбида кремния по сравнению с теорией движущихся фокусов Лугового-Прохорова. Для объяснения генерации непрерывного излучения использовались модифицированные модели Нильса и Оге Бора (микроскопические) и модель Голуба (макроскопическая) черенковского излучения. Дифракционное расслоение подтверждает поверхностную коническую природу черенковского излучения. Показано, что физико-химический метод оценки соответствующих процессов является более общим, чем электромагнитный (керровские среды), и позволяет с единой точки зрения объяснить основные особенности возникающего цепного процесса. Модифицированная модель И. Франка для черенковского излучения использовалась для объяснения лазерного оптического пробоя в карбиде кремния. Модифицированная модель Рэлея и методы механики сплошных сред были созданы и использованы для оценки размеров и формы наблюдаемых нановоидов карбида кремния. В целом представленные модели позволяют более полно и реально объяснить соответствующую цепочку явлений по сравнению с другими моделями, поскольку учитывают нелинейно-оптическое преобразование первичного лазерного излучения.

Ключевые слова: лазерное облучение, филаменты, Релей, Бор, Франк, черенковское излучение, дифракционное расслоение, релаксационная оптика.

Introduction

Problems of modeling the creation the volume laser-induced structures (filaments) are very interesting. These structures have various sizes: from micrometers in solid [1-5] to few hundred meters in air [1-3]. In whole, we can have various processes and phenomena, which are connected with photochemical, plasmic and thermochemical processes [3, 6-8]. It may be various processes, including the cascade and circle processes. Irreversible changes of laser-irradiated volume of matter must be explained as phase transformations. These processes have shock nature and connected with multiphoton scattering processes.

First filaments were observed in 1965 after 20 MW nanopulse laser irradiation of organic liquid [1=3]. These processes are connected with self-focusing processes. Self-focusing of light radiation in air is observed for the convergent and collimated beams.

Later focusing and self-focusing and laser-induced filaments were received in various media: solid [4, 5, 9], Liquid [10] and gases [11].

The basic results are explained with point of view of transformation of initial radiation in other types of radiation. It is essentially nonlinear optical processes. But trace of finished result of this interaction is little-studied. Therefore, the basic object of this paper is presentation the problem of volume destruction of matter with point of Relaxed Optics.

The nature of optical breakdown is one of discussed problem of modern Nonlinear and Relaxed Optics [1, 7, 12, 13]. According to [13] three types of models may be selected: thermal, plasma and directed optical. First two are characterized of isotropic distribution of continuum radiation [2, 7], third – directed distribution of continuum radiation (laser-induced Cherenkov radiation) [3, 13-18].

Experimental data

Now we represent principal experimental data, which allow determine main peculiarities of laser-induced generation of filaments.

Two damages region in a crystal with moderately high density of inclusions were received in [9] for KCl after irradiation by CO₂-laser pulses (wavelength 10,6 μm , duration of pulse 30 ns). These results are presented in Fig. 1. These data are shown some peculiarities of the optical breakdown in solid. According to [9] two type damages were marked in Fig. 1 [9]. It was found that most of the crystals suffered some damage even at relatively low power levels. The threshold for this type of damages is varied by an order of magnitude from one position in the crystal to other. At any particular energy level, damage would occur on the first laser shot or not at all. Spatial inhomogeneities rather than statistical fluctuations are therefore responsible. Fig. 1(a) shows that these spatial inhomogeneities are in fact inclusions. The damages bubbles occur randomly near, not necessary in, the tiny

focal volume. At a wild-defined power threshold, an elongated pointed bubble forms, its vertex falling at the focus. (Fig. 2(b)). This power level is regarded as the bulk intrinsic breakdown threshold. Its value is reproducible in crystal from different manufacturers, with inclusions or without. When no inclusion-free samples of a compound were available, the considerations mentioned above were used to determine the dielectric strength [9].

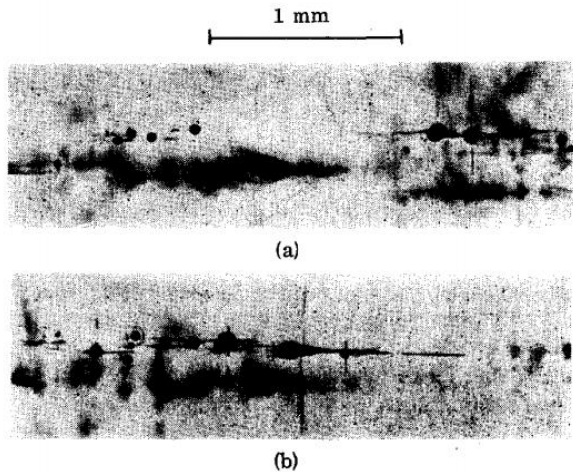


Fig. 1. Two damages region in a crystal KCl with moderately high density of inclusions. The round black objects are bubbles. The radiation, incident from left to right, was just at the intrinsic breakdown threshold. In one case (a) there was damage only at the inclusions. In (b), intrinsic breakdown occurred as evidenced by the pointed bubble. The straight lines represent cleavage [9].

Dynamics of behavior the laser-induced filaments in water was received in [10]. Refractive index map for two times, which was measured in [10], is represented on Fig. 2. The experiment was carried out of amplified Ti:sapphire laser system (Spectra Physics) delivering wavelength 800 nm, pulse duration 130 fs and rate of pulse repetition 1 kHz [Min]. A spatially filtered laser pulse focused (beam waist diameter was equalled 109 μm) on the front surface of a 20 mm long fused silica cuvette filled the deionized water to generate the filament of several millimeters. For a pulse energy $4 \pm 0,25 \mu\text{J}$, the nonlinear focus was located at $\sim 9,1$ mm beyond the input window of the cuvette. The changes in the refractive index induce were proved transversally by the filament by $\lambda = 560$ nm, 23 fs long (FWHM), spatially filtered pulses from a noncolinear optical parametric amplifier pumped by the second harmonic of laser. The probe pulses were delayed by a motorized time slide and negatively prechirped to compensate for the dispersion due to cuvette window and the propagation in water until the plasma channel (2,5 mm) [10].

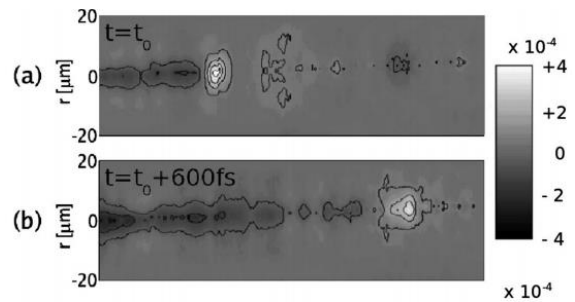


Fig. 2. (a) and (b). Refractive index map of the filament taken at two different times and showing the formation of the plasma channel. Horizontal scale: propagation axis ranging from 9,41 mm (left) to 9,68 mm (right) from the input window [10].

The laser-induced filamentation were received in air after irradiation by femtosecond laser pulses (wavelength 800 nm, pulse duration 85 fs, energy 230 mJ and peak power 2,3 TW, i.e. about 700 critical powers according to [11]) (Fig. 3).

A ring-shape zone supports major spots initiated by the highest intense defects of the initial beam (depth $z = 30$ m). These “hot” spots self-focus more and more over several meters, while they excite secondary smaller-scaled filaments in their vicinity ($z = 35$ m) [11]. Evacuation of power excess undergone by the primary filaments finally allows transfer of power to the central zone of the beam, which serves as an energy reservoir for exciting new sequences of small spots ($z = 50$ m) (Fig. 3). Numerical data were represented for duration of pulse 85 fs and power few terawatt [11]. From these results specific geometrical zones in the beam pattern were selected [11].

Characteristics examples are indicated by labels 1-3 [11]:

- (1) points to a couple of hot couples surviving at further distances;
- (2) indicates in active region of the beam, where intense filaments decay into cell of lesser intensity;
- (3) identifies an area including a cross-wise structure that keeps some filaments robust over 5 m.

Condition of receiving self-focusing is next: self-focusing must be more as diffraction [2, 4]. Roughly speaking maxima of diffraction pattern may be represented as traces of optical breakdown.

In [4, 5] for minituarization of receiving structures of crystals 4H-SiC were irradiated by pulses of femtosecond laser (duration of pulses 130 fs, wavelength 800 nm, frequency of pulses 1 kHz, density of energy 200-300 nJ/pulse) with help microscope.

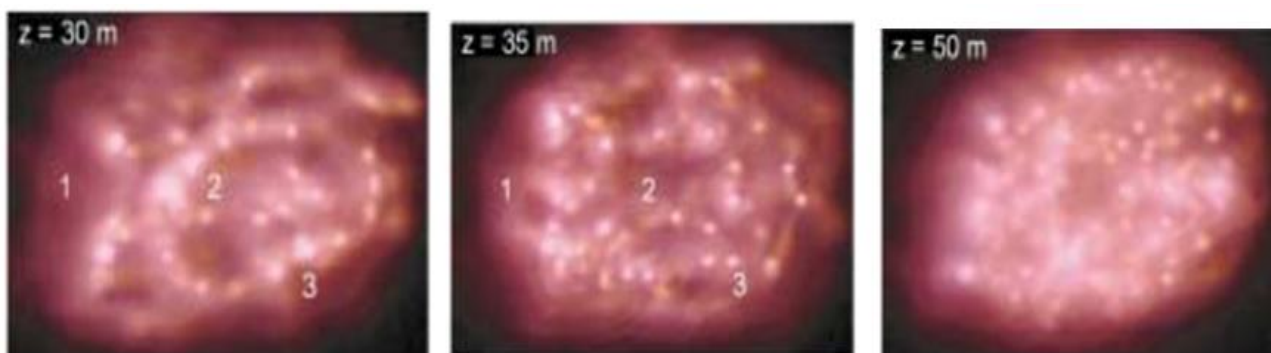


Fig. 3. Filamentation pattern of the 700 P_{cr} beam delivered by Teramobile laser. Labels 1-3 spot specific beam zones commented on in the text [11].

Conditions of irradiation are represented in Fig. 4 ((a), (b)) [4]. Femtosecond laser pulses were irradiated along the lines inside 4H-SiC single crystals at a depth of 30 μm by moving the sample at a scan speed of 10 $\mu\text{m}/\text{s}$. The laser beam was irradiated at a right angle to the (0001) surface of the crystal. The irradiated lines were almost parallel to the $[1\bar{1}00]$ direction. A schematic illustration of the laser-irradiated pattern is shown in Fig. 4 (a). The distance between neighboring lines was 20 μm .

Bright-field TEM (transmission electron microscopy) image of the cross section of a line written with a pulse energy of 300 nJ/pulse is shown on Fig. 4 ((c) – (e)) [5].

In this case diffraction processes may be generated in two stages: 1 – formation of diffraction rings of focused

beams [3, 17, 18] and second – formation of diffracting gratings in the time of redistribution of second-order Cherenkov radiation [3, 17, 18]. Second case is analogous to the creation of self-diffraction gratings in NLO, but for Fig. 4 (c) and Fig. 4 (g) our gratings are limited by Much cone of Cherenkov radiation.

Modeling and discussions

The first laser-induced filaments were received in the liquid. Later researches shown that analogous phenomena are generated in solid and gas matter too. Therefore, first models were created for the nonlinear Kerr media and were used for all types of irradiated matter.

If the beam diameter is D , the beam might be expected to expand by diffraction with an angular divergence of

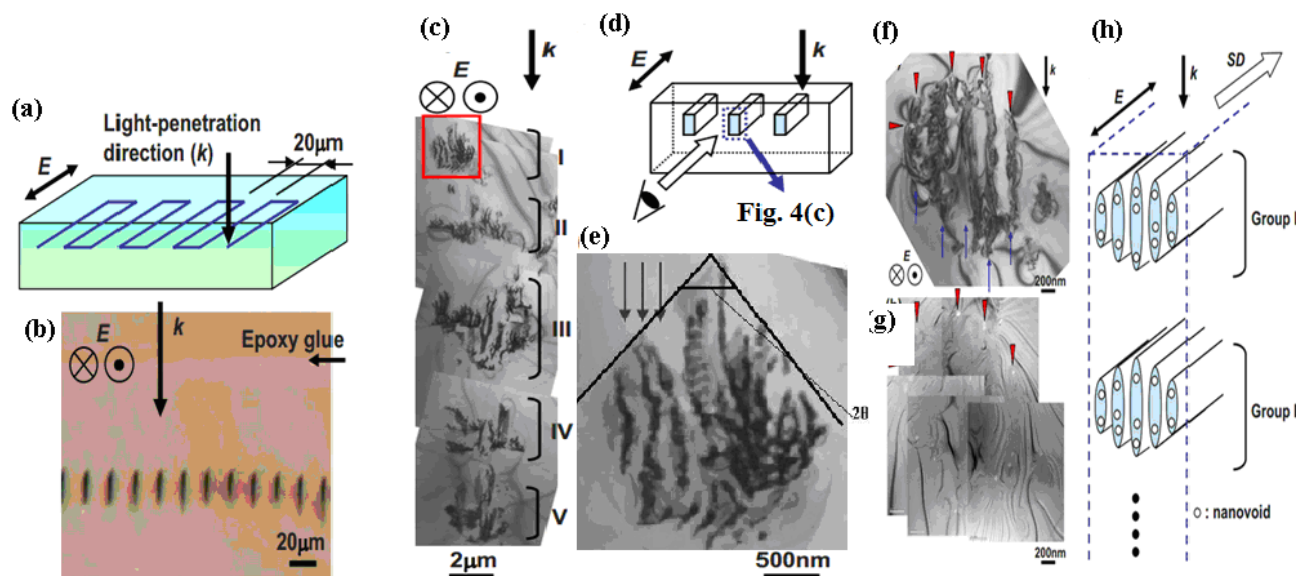


Fig. 4. – (a) Schematic illustration of the laser irradiated pattern. The light propagation direction (k) and electric field (E) are shown. (b) Optical micrograph of the mechanically thinned sample to show cross sections of laser-irradiated lines (200 nJ/pulse). (c) Bright-field TEM image of the cross section of a line written with pulse energy of 300 nJ/pulse . (d) Schematic illustration of a geometric relationship between the irradiated line and the cross-sectional micrograph. (e) Magnified image of a rectangular area in (c). Laser-modified layers with a spacing of 150 nm are indicated by arrows. (f) Bright-field TEM image of a portion of the cross section of a line written with a pulse energy of 200 nJ/pulse . (g) Zero-loss image of a same area as in (f) with nanovoids appearing as bright areas. Correspondence with (f) is found by noting the arrowheads in both micrographs. (h) Schematic illustrations of the microstructure of a laser modified line. Light-propagation direction (k), electric field (E), and scan direction (SD) are shown. Only two groups (groups I and II) of the laser-modified microstructure are drawn [4, 5].

$\theta = 1,22\lambda/n_0D$, where n_0 – linear refractive index of medium, λ – laser wavelength. Therefore, Kerr media critical power may be determined as [1, 2]

$$P_{cr} = (1.22\lambda)^2 \frac{c}{64n_2}. \quad (1)$$

Where n_2 is nonlinear refractive index of the medium.

The self-focusing length determined with help next formula [2]

$$Z_{sf} = \frac{0.367k\omega_0^2}{\left[\left(\sqrt{\frac{P}{P_{cr}}} - 0,852\right)^2 - 0,0219\right]^{1/2}}, \quad (2)$$

Where $k = 2\pi/\lambda$ is the wave number, ω_0 – is the spot side of the pump beam, P – pump power.

This formula are using as basic for the determination of threshold self-focusing and self-trapping generation. But this formula can't be use for the determination threshold of power the optical breakdown. For example, the power of creation the laser filaments in irradiated matter may be $\sim 700 P_{cr}$ [2].

In [2] formula for the determination P_{cr} , as threshold power of self-focusing, is represented in next form

$$P_{cr} = \frac{3.77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2}. \quad (3)$$

Therefore, first model was connected with self-focusing and self-trapping and liquid and other isotropic matter [1, 2].

For Kerr media the change of refractive index is represented as $\delta n = K|E|^2$, where E is peak amplitude of linearly polarized field. According to [2, 3] coefficient K may have 12 presentations.

The explanation of creation the laser-induced filaments have various interpretation. Firstly, it is the creation waveguide zones after point of collapse [2]. In this case filaments have little lifetime.

Conic part of filament radiation has continuum spectrum: from ultraviolet to infrared. Therefore, it may be interpreted as laser-induced Cherenkov radiation [3, 6, 14, 17, 18]. The stratification of this radiation on other types radiation (volume, pseudo-Cherenkov a.o.) has relative character and may be represented as laser-induced Cherenkov radiation [2, 3, 14]. Therefore in future we'll be represent conical part of filament radiation as Cherenkov.

This fact may be certified with macroscopic and microscopic ways [3, 13, 18].

First, macroscopic may be represented according to [3, 14]. Speed of particle, which is generated Cherenkov radiation, must be changed on the speed of laser-induced nonlinear polarization (Fig. 5 b)). The similarity between charge particle and light-induced Cherenkov radiation one can invoke the analogy between Snell's law and Cherenkov radiation too [14]. This natural since both effects can be derived in the same way from the Huygens interference principle. In Fig. 5(a) the point of intersection of a light pulse impinging at an angle φ on a boundary between two media moves with velocity $V = C/n_1 \cos \varphi$. This relation with Snell's law, gives the Cherenkov relation (Fig. 5(b)) [14].

$$\cos \theta = C/n_2(\omega)V \quad (4)$$

where $n_2(\omega)$ is nonlinear refractive index for Fig. 5 b) and n_2 is refractive index of second media for Fig. 5 a) [14].

This formula allows explain the angle differences for various type of Cherenkov radiation [14].

Thus, the refraction law a light at the boundary between two media is the same as the condition for Cherenkov radiation by a source moving along the boundary. In nonlinear medium the emitted frequencies may differ from the excitation frequency. The Cherenkov relation is still valid since the constructive interference occurs at a given Cherenkov angle for each Fourier frequency component of the light-induced nonlinear polarization. In a sense, one can speak about a nonlinear Snell-Cherenkov effect [14].

The Cherenkov angle can also be derived from the conservation of the longitudinal component of the linear momentum at a boundary between two media along which a nonlinear polarization is propagating (Fig. 5((b)). Using $k = \omega/V$, we obtain [14]

$$\begin{aligned} \cos \theta &= k_{nl\ pol}(\omega)/k_{em}(\omega) = \\ &= V_{em}/V_{nl\ pol} = C/n_2(\omega)V_{nl\ pol}. \end{aligned} \quad (5)$$

The role of the boundary can be played by the surface of self-trapped filament. The nonlinear polarization propagating along this surface will result in a light-induced Cherenkov $\cos \theta = C/n_2(\omega)V$. The nonconservation of the transverse component of the linear momentum can be related to the uncertainty principle, $\Delta x \Delta k > 1$, where Δx is the thickness of the boundary [14].

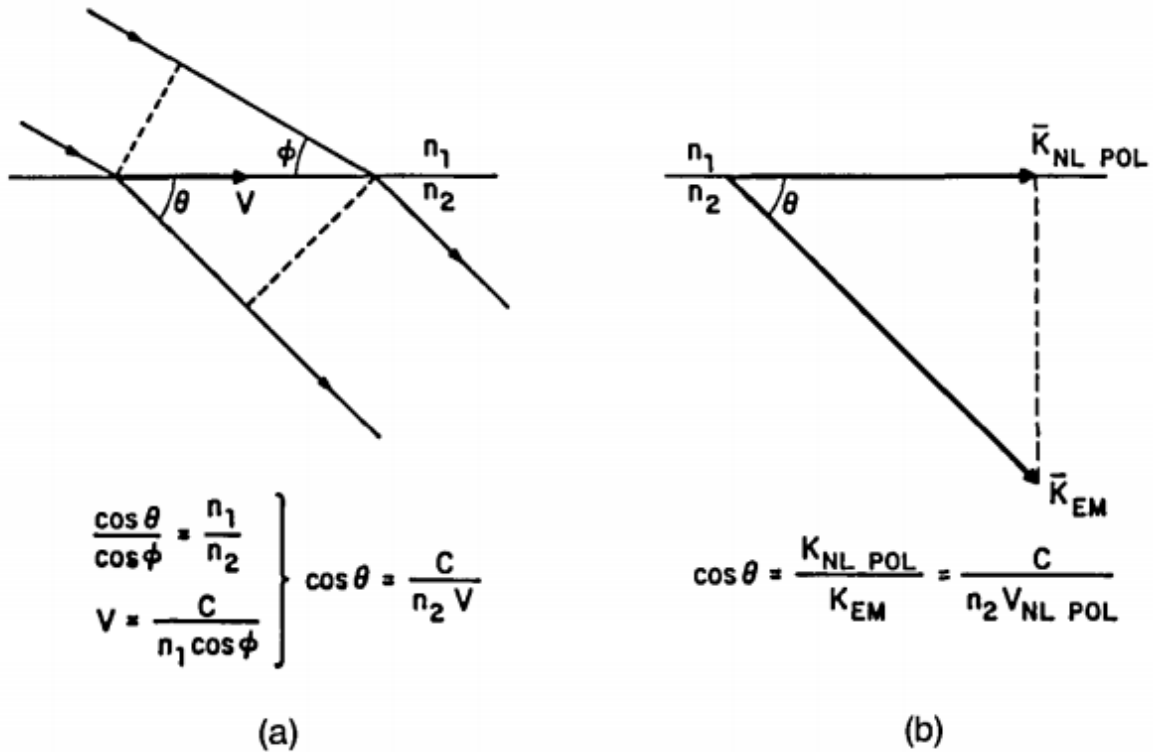


Fig. 5. [14]. (a) Analogy between Snell's law and Cherenkov radiation. The point of intersection of a light pulse impinging upon a boundary two media moves with velocity $V = C / \cos \phi$. Combining this relation with Snell's law one obtains the Cherenkov relation, $\cos \theta = C / n_2 V$. (b) The Cherenkov angle relation can be obtained from the conservation of the longitudinal component of a linear momentum at a boundary between to media along which a nonlinear polarization is propagated.

The microscopic mechanism of laser-induced Cherenkov radiation is expansion and application of Niels and Aage Bohrs microscopic theory of Cherenkov radiation as part of deceleration radiation on optical case [16]. For optical case the Bohrs hyperboloid must be changed on Gaussian distribution of light for mode TEM₀₀ or distribution for focused light of laser beam [3, 6, 13]. In this case Cherenkov angle may be determined from next formula [3, 13]

$$\theta_{Ch} + \alpha_{ir} = \pi/2 \text{ or } \theta_{Ch} = \pi/2 - \alpha_{ir}, \quad (6)$$

where α_{ir} – angle between tangent line and direction of laser beam.

Angle α_{ir} was determined from next formula [3, 13]

$$\tan \alpha_{ir} = d_b / l_{sf}, \quad (7)$$

where d_b – diameter of laser beam (7 mm), l_{sf} – length of self-focusing. In our case α_{ir} is angle of self-focusing.

This formula is approximate for average angle α_{ir} .

The Golub formula (5) was used for the determination product $n_2(\omega)V_{nl\ pol}$ [3, 13]. Self-focusing and Cherenkov angles and product $n_2(\omega)V$ were estimated for LiF, CaF₂, fused silica, water and glass BK-7 in [3].

Thereby microscopic modified Bohrs theory and macroscopic Golub model are mutually complementary methods [3, 13].

The decreasing of Cherenkov angle and product $n_2(\omega)V$ for increasing of laser radiation intensity are corresponded to increasing of nonlinear refractive index and decreasing of velocity of polarization (multiphotonic and multiwave processes).

The estimation of sizes the cascade of volume destructions of Fig. 4 (c) maybe explains in next way [3, 13]. The sizes (diameters) of proper stages d_{nir} of cascade are proportionally to corresponding diffraction diameters d_{ndif}

$$d_{nir} = \kappa d_{ndif}, \quad (8)$$

where κ is the proportionality constant.

The diffraction diameters d_{ndif} may be determined with help condition of diffraction-pattern lobes (modified Rayleigh ratio) [3, 13, 17, 18]

$$d_{ndif} = n\lambda. \tag{9}$$

The estimations of diffraction diameters d_{ndif} for $\lambda = 800 \text{ nm}$ are represented in Table 1.

Table 1 [32].

n	1	2	3	4	5
$d_{ndif}, \text{ nm}$	800	1600	2400	3200	4000

The data of Table 1 for $n=1, 2, 3$ allow to explain of sizes the first three stages of cascade the volume destruction (Fig. 4 (c)). For this case coefficient $\kappa \sim 2$. But for stages 4 and 5 of Fig. 4 (c) our estimations $\kappa_4 \sim 1,2$ and $\kappa_5 = 1$. Various values of coefficients κ_i are explained of various conditions of optical breakdown and creation proper phase transformations.

The distance between diffraction spots and proper moving foci may be determined with help next formula [3, 13]

$$l_{nf} = \frac{d_{ndif}}{2 \tan \frac{\varphi}{2}}. \tag{10}$$

These distances for $\varphi_1 = 20^\circ$ and $\varphi_2 = 30^\circ$ are represented in Table 2.

Table 2 [32].

n	1	2	3	4	5
$l_{nf}, \text{ nm}$ for $\varphi_1 = 20^\circ$	2269	4538	6807	9076	11345
$l_{nf}, \text{ nm}$ for $\varphi_2 = 30^\circ$	1493	2985	4478	5970	7463

The conclusion about diffractive stratification of focused radiation may be certified by experimental data of Fig. 4(c).

These results are corresponded to Lugovoy-Prokhorov theory too: distance between contiguous elements is smaller than distance between microscopy ocular and first stage of cascade (correlation of this distance is proportional

to λ/d) but distance between contiguous elements of cascade is equal and proportional to half wavelength [3].

Qualitative explanation of development of cascade the destructions may be next [3, 13, 18]. The focus of each diffraction zone (spot) is the founder of proper shock optical breakdown. But foci with more high number may placed in the “zone” of influence of previous foci. Therefore, only first stage of Fig. 4(c) is represented the pure shock mechanism (Mach cone). Mach cones are characterized the second and third stages of Fig. 4 (c). But its maximums are displaced from center. It may be result if interaction second and third shock waves with previous shock waves: first – for second wave and first and second – for third wave. The chock mechanism of destruction certifies a linear direction of optical breakdown. This direction is parallel to direction of shock wave and radiated spectrum is continuous both for Cherenkov radiation and for the observed laser-induced filaments in water and air [3, 13]. Thus, basic creator of optical breakdown traces is secondary Cherenkov radiation and shock waves. This radiation is absorbed more effectively as laser radiation and therefore the creation of optical breakdown traces is more effectively as for beginning laser radiation. Cherenkov radiation is laid in self-absorption range of 4H-SiC, but 800 nm radiation – in intrinsic range. For the testing of this hypothesis we must measure the spectrum of secondary radiation. In this case we can use physical-chemical cascade model of excitation the proper chemical bonds of irradiated matter in the regime of saturation the excitation.

We can rough estimate basic peculiarities of energy distribution in Mach cone may be used next formula [3, 13]

$$E_{lob} = \frac{\pi^2}{4} \left(\sum_{i=1}^5 n_{iav}^2 l_{iav} \right) r^2 N_{aSiC} E_{Zth}, \tag{11}$$

where n_{iav} – average visible number of filaments in proper group of cascade, $l_{iav}=1000 \text{ nm}$ – average length of filaments in proper group of cascade, $r = 10 \text{ nm}$ – average radius of filament, N_a – atom density of 4H-SiC, $E_{Zth} \sim 25 \text{ eV}$ – Zeitz threshold energy for 4H-SiC.

The atom density of 4H-SiC may be determined with help next formula [3, 13]

$$N_a = \frac{n\rho N_A}{A}, \tag{12}$$

where ρ – density of semiconductor, N_A – Avogadro number, A – a weight of one gram-molecule, n – number of atoms in molecule. For 4H-SiC $N_{aSiC} = 9,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

For further estimation we use next approximation $n_{1av} = n_{2av} = n_{3av} = n_{4av} = n_{5av} = 100$, (see Fig. 4(c)).

Energy, which is necessary for the optical breakdown our nanotubes may be determined in next way. Zeitz threshold energy for 4H-SiC is equaled $E_{Zh} \sim 25 \text{ eV}$ [3, 13]. Let this value is corresponded to energy of optical breakdown. Therefore, summary energy E_{lob} is equaled

$$E_{lob} = N_{asm} \cdot E_{Zh} = 23,2 \text{ nJ}. \quad (13)$$

This value is equaled of $\sim 8\%$ from pulse energy or $\sim 30\%$ from the effective absorbed energy of pulse. In this case we have more high efficiency of transformation initial radiation to “irreversible” part of Cherenkov radiation. It is result of more intensive excitation comparatively with classical methods of receiving the Cherenkov radiation. In this case we have pure photochemical processes. The experimental data for intrinsic absorption (Fig. 4) show that for short pulse regime of irradiation (femtosecond regime) basic processes of destruction the fused silica and calcium fluoride are photochemical (multiphoton absorption in the regime of saturation the excitation). But basic peculiarity of experimental data Fig. 5 is transformation the initial laser radiation (wavelength 800 nm) to continuum Cherenkov radiation. From length of optical breakdown in 4H-SiC we can determine average absorption index of Cherenkov radiation. It is $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. This value is corresponded to violet-blue range of absorption spectrum of 4H-SiC [3, 13].

We can estimate chain of critical value of energy for the SiC from physical-chemical point of view too [3, 13].

Critical value of energy, which is necessary for the beginning of self-focusing, may be determined in next way. Volume density of energy of the creation self-focusing process may be represented with help next formula

$$W_{cvol} = E_a N_{nc}, \quad (14)$$

where E_a – energy of activation proper “nonlinear” centers; N_{nc} – their concentration. In further we made next approximation:

$$E_a = h\nu = 1,5 \text{ eV};$$

$N_{nc} = (10^{14} - 10^{16}) \text{ cm}^{-3}$. Then we have for SiC

$W_{cvol} = 2,4 \cdot (10^{-5} - 10^{-3}) \text{ J/cm}^3$. Surface density for optical thin may be determined as

$$W_{crsur} = W_{cvol} / \alpha, \quad (15)$$

where α – absorbance index. For SiC $\alpha = 0,1 \text{ cm}^{-1}$. And $W_{crsur} = 2,4 \cdot (10^{-4} - 10^{-2}) \text{ J/cm}^2$. Integral value of energy may be determined as

$$W_{crin} = W_{crsur} \cdot S, \quad (16)$$

where S – the square of irradiation.

For Fig. 4(c) for $r = 2 \mu\text{m}$, $S = 1,256 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$. Therefore $W_{crin} = 3(10^{-11} - 10^{-9}) \text{ J}$. For $r = 1 \text{ mm}$ we have $W_{crin} = 1,9(10^{-6} - 10^{-4}) \text{ J}$. These estimations are corresponded to estimations, which are received with help formulas (1), (3) and other, similar to its [2, 3], electrodynamic formulas.

Next step of determination the density of energy in our cascade is condition of diffractive stratification. This condition may be determined with help of sizes the diffractive rings. We can estimate density of energy in plane of creation the diffractive stratification for $n = 5$.

Maximum diameter of diffractive pattern is determined for fifth diffractive ring. For this case average density of energy in plane of diffractive rings is equaled

$$W_{avdr} = E_p / S. \quad (17)$$

Where E_p – energy of laser pulse. For $E_p = 200 \text{ nJ}$ and $E_p = 300 \text{ nJ}$ and $S = 1,256 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$ we have next value of W_{avdr} 1,6 J/cm^2 and 2,4 J/cm^2 . If we multiple this value of the absorbance index of SiC $\alpha = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ then we are receiving the volume density of energy $W_{avdrvol}$ 0,16 J/cm^3 and 0,24 J/cm^3 . Really value is 0,4 from represented data (reflectance is 0,6) and are 0,064 and 0,096 J/cm^3

Correlation $W_{avdrvol} / W_{cvol}$ for real values for SiC is equaled from 27 to 2700.

Density of energy of optical breakdown W_{ob} for SiC is equaled 48000 J/cm^3 . Therefore correlation $W_{ob} / W_{avdrvol}$ is equaled $5 \cdot 10^5$ and $7,5 \cdot 10^5$.

Analogous physical-chemical estimations may be made for the data of Fig. 1 – Fig. 3.

The questions about supercontinuum radiation in the process of femtosecond laser filamentation are discussed in [1-3, 13, 14]. In air supercontinuum spectra laid from ultraviolet to infrared ranges of spectra. In whole nonlinear optics of filaments is included the superexpansion of frequency-angle spectrum of initial pulse, generation of more higher harmonics and terahertz irradiation, pulse compression, optical anisotropy of filament and other nonlinear phenomena [1-3, 13, 14].

In whole microscopic mechanism of laser-induced Cherenkov radiation may be represented as nonequilibrium spectrum of all possible Nonlinear Optical phenomena in the local points of propagation the laser beam. It may be Raman and Brillouin scattering, up- and down-conversion, generation of harmonics and various interference of these processes and phenomena, which are generated the continuous spectrum from ultraviolet to infrared regions [2, 3, 7, 12].

Cherenkov radiation with optical pumping may be represented as Nonlinear Optical process with speed, which is less as light phase speed in irradiated matter. In this case phase speed in matter has physical nature: it is the electromagnetic speed of “collective” motion the charge particles or charges in matter. Therefore, in local scale we have Nonlinear Optical processes, which are modulated of the Mach cone the Cherenkov radiation (Fig. 4 (c)). It allow to add the Niels and Aage Bohrs theory [16] about microscopic mechanism of Cherenkov radiation [15, 16].

In solid this spectrum must be displaced to ultraviolet range. Therefore, our traces of filaments have more short lengths as in water or air [1-3, 13]. Basic cause of this fact is more density of solid and more intensive light absorption. But in the liquid and air the direct optical breakdown is realized and these types of matter have more “soft” relaxation as solid. And processes of multiphoton ionization in the regime of self-focusing are more slowly as in solid. Continuum spectrum of filaments in this case is corresponded to the renewal disrupting chemical bonds and electronic states of irradiated molecules and atoms.

Experimental data of Fig. 1 – Fig. 4 may be explain on the basis the two-dimensional interference of various waves or V. Makin polariton-plasmon model [8]. Maxima of these interferograms are sources of more intensive ionization of irradiated matter and concomitant processes of phase transformations (Fig. 1 – Fig. 4) or radiation (Fig. 3).

As we see sources of Relaxed Optical processes are Optical and Nonlinear Optical processes and phenomena [3, 6].

Concept of diffractive stratification allows explaining the surface character of Cherenkov radiation. This radiation is generated in the region of proper focused diffractive ring [3, 14].

Rayleigh model is basis on resolution of Besant problem [3], which is formulated in next form “An infinite mass of homogeneous incompressible fluid acted upon by no forces is at rest, and a spherical portion of the fluid is suddenly annihilated; it is required to find the instantaneous alteration of pressure at any point of the mass, and the time in which the cavity will be fill up, the pressure at a infinite distance being supposed to remain constant.

Rayleigh received resolution this problem for the sound shock processes for liquid. In this case cavitations’ bubbles have sizes from a few millimeters to a few centimeters [3].

In our case (Fig. 4 (h)) sizes of our nanovoids are equaled 15 – 20 nm. Therefore, we must change “sound” mechanism of creation cavitations bubbles on electromagnetic. This problem was resolved with help change velocity of sound on velocity of light [3, 13, 17, 18].

The sizes of nanovoids (Fig. 4(h)) may be determined with help modified Rayleigh model [3, 13, 17, 18] and its form – the help methods of continuum mechanics [3] in next way.

Nanovoids may be represented as results of the laser-induced laser- induce breakdown and creation of cavitations bubbles [3, 13, 17, 18] too. The light pressure may be determined with help of next formula [3, 13, 17, 18]

$$p_0 = \frac{E_{ir}}{\tau_i c S}, \quad (18)$$

where E – energy of irradiation, τ_i – pulse duration, S – area of irradiation zone, c – speed of light. For circle symmetry

$$S = \pi r^2, \quad (19)$$

where r – radius of laser spot.

For the estimations of maximal radius of nanovoids we must use modified Rayleigh formula [3, 13, 17, 18]

$$R_{\max} \approx \frac{2R}{0,915r} \sqrt{\frac{E_{ir}}{\pi \tau_i c E}}. \quad (20)$$

where R is radius of nanovoid (bubble), r – radius of irradiated zone, E – Young module, E_{ir} – energy of one pulse. τ_i – duration of pulse [4, 6].

If we substitute $r = 250 \text{ nm}$, $R = 10 \text{ nm}$, $E = 600 \text{ GPa}$ [4, 6], $E_{ir} = 130 \text{ nJ}$, $\tau_i = 130 \text{ ps}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ in (20), then we have $R_{\max} = 11 \text{ nm}$.

We can introduce two speeds of sound in elastic body: longitudinal g_{ls} and transversal g_{ts} [3]. Its values are determined with next formulas

$$g_{ls} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho_o(1+\nu)(1-2\nu)}}, \quad (21)$$

and

$$g_{ts} = \sqrt{\frac{E}{2\rho_o(1+\nu)}}, \quad (22)$$

where ν – Poisson’s ratio [3]. The ratio between of these two speeds is equaled

$$\alpha = \frac{g_{ts}}{g_{ls}} = \sqrt{\frac{(1-2\nu)}{2(1-\nu)}}. \quad (25)$$

But this ratio must be true for shock waves too. Therefore, for silicon carbide for $\nu = 0,45$ [3] $\alpha = 0,33$.

Roughly speaking last ratio is determined the step of ellipsoidal forms of our nanovoids (Fig. 4 (h)).

In [4, 7] allow estimating maximal longitudinal and transversal $R_{\max i}, i \in (l, t)$. These values are 6 nm and 19 nm properly.

In this case we represented 4H-SiC as isotropic plastic body. For real picture we must represent hexagonal structure. But for the qualitative explanation of experimental data of Fig. 4 this modified Rayleigh model allow explaining and estimating the sizes and forms of receiving nanovoids.

As we see, for laser-induced breakdown we must include self-focusing processes too. The problem of creation initial inoculating concentration of electrons is one of main problems Nonlinear Optics too. Therefore, we must include in the problem of optical breakdown the heterogeneity materials and heterogeneity of interaction light and matter, including diffraction stratification, generation of continuum radiation (including Cherenkov radiation), interference Cherenkov radiation and direct optical breakdown. These addition factors allow explaining basic peculiarities of interaction laser irradiation and matter, including gases (Fig. 3), liquid (Fig. 2) and solid (Fig. 1 and Fig 4).

But for more long time of irradiation we have second-order processes of disorder radiation, including reradiation and reabsorption [3]. In this case we may be having processes of heating and creation of plasma clouds [2, 3, 7, 13]. For shorter regimes of irradiation, a probability of cascade step-by-step laser-induced direct multiphotonic excitation is increased and therefore we have third scenario of these processes [13].

Thus, methods of Relaxed Optics allow integrating processes of radiated and nonradiated relaxation (Nonlinear and Relaxed Optics) of first-order optical excitation in one system and allow explaining processes of generation the laser-induced filaments, optical breakdown and shock processes with one point of view. For qualitative explanation of corresponding experimental data we must add using methods by physical-chemical models and methods of diffraction stratification and laser-induced Cherenkov radiation.

Conclusions

1. The experimental data of creation the laser-induced filaments in various media are discussed.

2. Main theories and model, which are used for the modeling of these data, are analyzed.

3. We show that the processes of generation the laser-induced filaments are connected with processes of diffraction stratification of laser beam; generation of continuum radiation, including Cherenkov radiation;

interference of Cherenkov radiation and direct optical breakdown of irradiated matter.

4. Corresponding theories and models allow to explain basic peculiarities of the represented experimental data.

5. Thus, the generation of laser-induced filaments is more complex processes as thermal or plasma breakdown of irradiated matter.

References/Literature

1. Y.R. Shen. *Principles of nonlinear optics*. (Nauka, Moscow, 1989), 559 p. (И.Р. Шен. *Принципы нелинейной оптики*. (Наука, Москва)) [In Russian]
2. Eds. R.W. Boyd, S.G. Lukishova, Y.R. Shen. *Self-Focusing: Past and Present. Springer Series: Topics in Applied Physics. Vol. 114*. (Springer Verlag, New York, 2009), 605 p.
3. P.P. Trokhimchuck *Relaxed Optics: Modeling and Discussions*. (Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2020), 249 p.
4. T. Okada, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, Y. Ishida, S. Kiyama, T. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **106**, 054307 (2009).
5. T. Okada, T. Tomita, S. Matsuo, S. Hashimoto, R. Kashino, T. Ito. *Material Science Forum*, **725**, 19 (2012).
6. P.P. Trokhimchuck. *Relaxed Optics: Realities and Perspectives*. (Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, 2016), 260 p.
7. V.P. Veyko, M.N. Libenson, G.G. Chervyakov, E.B. Yakovlev. *Interaction laser irradiation and matter. Force optics*. (Phyzmatlit, Moscow, 2008), 310p. (В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Г.Г. Червяков, Е.Б. Яковлев. *Взаимодействие лазерного излучения и вещества. Силовая оптика*. (Физматлит, Москва)) [In Russian]
8. V.S. Makin. Thesis. Saint-Petersburg (2013), 384 p. [In Russian]
9. E. Yablonovich *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 495 (1971)
10. S. Minardi, A. Gopal, M. Tatarakis, A. Couairon, G. Tamosauskas, R. Piskarskas, A. Dubietis, P. Di Trapani. *Opt. Lett.* **33**, **1**, 86 (2008).
11. L. Berge, S. Skupin, F. Lederer, G. Mejean, J. Yu, J. Kasparian, E. Salmon, J. P. Wolf, M. Rodrigues, L. Wöste, R. Bourayou, R. Saurbrey. *Phys. Rev. Lett.* **92**, **22**, 225002 (2004).
12. V. K. Miloslavskiy. *Nonlinear Optics*. (Karazin University Press, Kharkov, 2008), 312 p. (В.К. Милославский. *Нелинейная оптика*. (Издательство Каразинского университета, Харьков)) [In Russian]
13. P. P. Trokhimchuck. *IJARPS*, **7**, **5**, 17 (2020).
14. I. Golub. *Optics Letters*, **15**, **6**, 305 (1990).
15. I.M. Frank. *Cherenkov Radiation. Theoretical Aspects*, (Nauka, Moscow, 1988), 286p. (И.М. Франк. *Черенковское излучение. Теоретические аспекты*, (Наука, Москва)) [In Russian]
16. N. Bohr. *The passage of charged particles through matter*, (IL, Moscow, 1950), 148 p. (Н. Бор. *Прохождение заряженных частиц через вещество*, (ИЛ, Москва)) [In Russian]
17. P. P. Trokhimchuck. *IJARPS*, **6**, **7**, 5 (2019).
18. P. P. Trokhimchuck. *Proc. CAOL'2019*. IEEE publisher, 437, (2020).

PACS: 61.10.Nz, 61.82.Bg, 62.20-x, 62.20.Fe, 62.40.+i, 62.80.+f

UDC: 539.25, 539.26, 539.424, 539.4.011.2

Влияние температуры интенсивной пластической деформации на механические свойства высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn

Ю.А. Шаповалов¹, Е.Д. Табачникова¹, М.А. Тихоновский², А.В. Левенец²,
М. Цехетбауер³, Э. Шафлер³.

*1 Физико-технический институт низких температур им. Б. Веркина НАН Украины, пр-т Науки 47, 61103 Харьков, Украина
2 Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина
3 University of Vienna, Boltzmannngasse 5, Vienna A-1090, Austria
shapovalov@ilt.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0001-9274-7352, 0000-0002-1866-7941, 0000-0001-5889-0366, 0000-0003-2102-3482,

0000-0001-8430-8587

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-07

Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) CoCrFeMnNi был получен дуговой плавкой компонентов в атмосфере чистого аргона с последующими гомогенизационными отжигами. Из полученных слитков изготавливали образцы в форме дисков, толщиной ~ 1 мм и диаметром 10 мм, которые подвергались интенсивной пластической деформации с помощью метода кручения под высоким давлением (КПВД) в наковальне Бриджмена при гидростатическом давлении 6 ГПа при температуре 77 К. Деформация в ходе КПВД достигалась 5 оборотами плунжера со скоростью 0,2 об./мин., что позволяло получать в образцах однородную нанокристаллическую структуру с размером зерен менее 100 нм. Для механических испытаний путем одноосного сжатия из дисков после КПВД на расстоянии 3 мм от центра вырезали прямоугольные образцы размером 1,3×0,6×0,6 мм³. В интервале температур 300-4,2 К для данного наноструктурного состояния проведен анализ деформационных кривых. Обнаружено, что понижение температуры от 300 до 4,2 К приводит к росту величины предела текучести от 1,44 ГПа до 2,48 ГПа, что характерно для термоактивированного характера пластической деформации. Для всего исследованного интервала температур (300-4,2 К) в структурном состоянии после КПВД при 77 К установлено аномальное уменьшение величины предела текучести по сравнению с аналогичными величинами предела текучести после КПВД при 300 К.

Проведенный анализ показал, что обнаруженное аномальное поведение предела текучести при активной деформации обусловлено особенностями микроструктуры, образующейся при криогенной деформации кручением под высоким давлением при 77 К, в частности с появлением мартенситной фазы с ГПУ решеткой и связанным с этим снижением плотности дислокаций. Показано, что особенности микроструктуры после КПВД при 77 К существенно влияют не только на прочность сплава в локальных областях, т.е. на величину его микротвердости, но и на действующие напряжения, ответственные за протекание пластической деформации при активной деформации нанокристаллического ВЭСа CoCrFeMnNi.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, дуговая плавка, деформация кручением под высоким давлением, активная деформация, микротвердость, предел текучести, фазовый переход, плотность дислокаций, термоактивированные процессы.

Вплив температури інтенсивної пластичної деформації на механічні властивості високоентропійного сплаву CoCrFeNiMn

Ю.О. Шаповалов, О.Д. Табачникова, М.А. Тихоновський, А.В. Левенець,
М. Цехетбауер, Е. Шафлер

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, пр. Науки 47, Харків, 61103, Україна
Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут", вул. Академічна 1, Харків, 61108, Україна
University of Vienna, Boltzmannngasse 5, Vienna A-1090, Austria*

Високоентропійний сплав CoCrFeMnNi було отримано дуговою плавкою компонентів в атмосфері чистого аргону з подальшими гомогенізаційними відпалами. З отриманих зливків виготовляли зразки у формі дисків товщиною ~ 1 мм і діаметром 10 мм, що зазнавали інтенсивної пластичної деформації за допомогою методу крутіння під високим тиском (КПВТ) в ковалді Бріджмена під гидростатичним тиском 6 ГПа при температурі 77 К. Деформація в ході КПВТ досягалася 5 обертами плунжера зі швидкістю 0,2 об./хв., що дозволяло отримувати у зразках однорідну нанокристалічну структуру з розміром зерен меншим ніж 100 нм. Для механічних випробувань шляхом одноосного стиску з дисків після КПВТ на відстані 3 мм від центру вирізали прямокутні зразки розміром 1,3 × 0,6 × 0,6 мм³. В інтервалі температур 300-4,2 К для отриманого наноструктурного стану проведено аналіз деформаційних кривих. Виявлено, що зниження температури від 300 до 4,2 К призводить до зростання

величини межі текучості від 1,44 ГПа до 2,48 ГПа, що характерно для термоактивованого характеру пластичної деформації. Для всього дослідженого інтервалу температур (300-4,2 К) в структурному стані після КПВТ при 77 К встановлено аномальне зменшення величини межі плинності в порівнянні з аналогічними величинами межі плинності після КПВТ при 300 К.

Проведений аналіз показав, що виявлена аномальна поведінка межі плинності при активній деформації обумовлена особливостями мікроструктури, що утворюється під час криогенної деформації крутінням під високим тиском при 77 К, зокрема з появою мартенситної фази з ГЦП граткою і пов'язаним з цим зниженням щільності дислокацій. Показано, що особливості мікроструктури після КПВТ при 77 К в нанокристалічному ВЕС CoCrFeMnNi

істотно впливають не тільки на міцність сплаву в локальних областях, тобто на величину його мікротвердості, а й на діючі напруги, відповідальні за перебіг пластичної деформації при активній деформації

Ключові слова: високоентропійні сплави, дугова плавка, деформація крутінням під високим тиском, активна деформація, мікротвердість, межа плинності, фазовий перехід, щільність дислокацій, термоактивовані процеси.

Effect of Temperature of Severe Plastic Deformation on Mechanical Properties of High Entropy Alloy CoCrFeNiMn

Yu.O. Shapovalov, E.D. Tabachnikova, M.A. Tikhonovsky, A.V. Levenets,
M.J. Zehetbauer, E. Schafner

B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine, 47 Nauki Ave., 61103 Kharkov, Ukraine

National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya St., Kharkiv, 61108, Ukraine

University of Vienna, Boltzmanngasse 5, Vienna A-1090, Austria

High entropy alloy (HEA) CoCrFeNiMn was produced by arc melting of the components in high-purity argon atmosphere with consequent multiple homogenization annealing. The disc-shaped samples with diameter 10 mm and thickness of ~ 1 mm were produced from the ingots obtained. These samples were subjected to severe plastic deformation by high pressure torsion (HPT) in Bridgman anvil at a hydrostatic pressure of 6 GPa and at temperature 77 K. Plungers have been rotated for 5 times at a speed of 0.2 rot/min that allows to produce uniform nanocrystalline structural state with average grain size of less than 100 nm. Mechanical tests have been provided under conditions of uniaxial compression of rectangular samples with size 1.3×0.6×0.6 mm³. The samples were cut from the discs after HPT at a distance of 3 mm from disc centre. The analysis of stress-strain curves have been made in the temperature range of 300-4.2 K for the obtained nanostructured state. It was found that yield stress value monotonically increasing from 1.44 GPa to 2.48 GPa while the temperature decrease from 300 K to 4.2 K, which is typical for thermally activated character of plastic deformation. Anomalous decrease in yield strength values in comparison with the same values for nanostructured HEA after HPT at 300 K was established in all the temperature range (300-4.2 K) for the structural state after HPT at 77 K.

The conducted analysis have been shown that the observed anomalous behaviour of yield strength during active deformation is conditioned by peculiarities of microstructure appearing after cryodeformation by HPT at 77 K, in particular by formation of martensite phase with hcp lattice and connected with this decrease in dislocation density. It was shown that peculiarities of microstructure after HPT at 77 K effect considerably not only on strength of the alloy in local areas, i.e. its microhardness value, but also on the acting stresses responsible for the plastic deformation process under conditions of active deformation of nanocrystalline HEA CoCrFeMnNi.

Keywords: high entropy alloys, arc melting, high pressure torsion, active deformation, microhardness, yield strength, phase transition, dislocation density, thermally activated processes.

Введение

Использование металлов и сплавов в области криогенных температур имеет существенные ограничения из-за явления низкотемпературной хрупкости. Это уменьшает число традиционных сплавов, пригодных для криогенных применений во многих отраслях, таких как материалы для космической и ядерной техники, материалы для создания сверхпроводящих устройств, ядерных реакторов, самолетостроения, производства емкостей для хранения жидкости и другое. Эта проблема в значительной степени, отсутствует в принципиально новом классе материалов – многоэлементных высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) [1-2], ВЭСы, благодаря их структуре, обладают высокой прочностью при сохранении пластичности вплоть до самых низких температур [3-4]. Структура ВЭС, состоящая из разных атомов, концентрация которых

близка к эквиатомной, образована, как правило, из однофазных твердых растворов замещения с ГЦК или ОЦК решеткой [5]. Среди известных в настоящее время многочисленных ВЭС, одним из самых исследованных является сплав CoCrFeNiMn, так называемый сплав Кантора, обладающий высокой пластичностью в широкой области температур, включая область криогенных температур [4]. В наноструктурном состоянии, полученном с помощью интенсивной пластической деформации (ИПД), в широком диапазоне температур в сплаве наблюдается существенный рост прочности при сохранении высокой пластичности [6]. Так, после деформации кручением под высоким давлением (КПВД), проведенной при 300 К, при уменьшении средних размеров зёрен до величин меньших 100 нм, в интервале температур 300-4,2 К наблюдается значительный (~ в 8 раз) рост его предела текучести [6]. В то же время, было установлено, что прочностные

свойства CoCrFeNiMn , подвергнутого ИПД с помощью КПВД, зависят от температуры, при которой осуществляется КПВД [7]. Хорошо известно [8], что при термоактивированном характере пластической деформации при снижении температуры деформации механические характеристики, такие как деформирующее напряжение и микротвердость, должны расти. Однако для наноструктурного ВЭС CoCrFeNiMn , полученного путём КПВД при 77 К, было установлено [7] аномальное уменьшение значений микротвердости по сравнению с аналогичными значениями микротвердости, измеренными в сплаве, полученного путём КПВД при 300 К. В работе [7] проанализированы возможные причины этого явления, связанные с особенностями структуры, формирующейся в ВЭС CoCrFeNiMn в результате КПВД при 77 К. В то же время, очевидно, что для дальнейшего изучения обнаруженной аномалии, необходимы измерения не только величины микротвердости, которая характеризует прочность материала в локальных областях, но и изучение влияния температуры КПВД на действующие напряжения в ходе активной деформации. Поэтому целью данной работы было: а) изучение характеристик деформационных кривых, полученных при одноосном сжатии с постоянной скоростью в интервале температур 300-4,2 К для ВЭС CoCrFeNiMn , предварительно деформированного путём КПВД при 77 К; б) сравнение полученных характеристик с аналогичными данными для ВЭС CoCrFeNiMn , предварительно деформированного путем КПВД при 300 К.

Материалы и методы исследования

Высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi получали дуговой плавкой компонентов в атмосфере чистого аргона. Чистота компонентов была не менее 99,9%. Для обеспечения химической однородности слитки переплавлялись не менее 5 раз, после чего подвергались гомогенизационному отжигу при 1000 °С. Согласно методике, подробно описанной в [7], из полученных слитков изготавливали образцы в форме дисков толщиной ~ 1 мм и диаметром 10 мм, которые подвергались интенсивной пластической деформации путем КПВД в наковальне Бриджмена при гидростатическом давлении 6 ГПа при температуре 77К. Деформация в ходе КПВД достигалась 5 оборотами плунжера со скоростью 0,2 об./мин., что позволяло получать в образцах преимущественно однородную нанокристаллическую структуру с размером зерен менее 100 нм. Для механических испытаний путем одноосного сжатия из дисков после

КПВД вырезали прямоугольные образцы размером $1,3 \times 0,6 \times 0,6$ мм³. Подробное описание методики деформации образцов одноосным сжатием с постоянной скоростью деформации $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ в интервале температур 300-4,2 К дано в [7]. Полученные диаграммы «нагрузка – время» пересчитывали в деформационные кривые $\sigma(\varepsilon)$, где σ – напряжение, ε – пластическая деформация, из которых определяли механические характеристики образцов, такие как условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, коэффициент деформационного упрочнения и другие.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены деформационные кривые $\sigma(\varepsilon)$ для образцов после КПВД при 77 К (состояние I). Как видно из рисунка, пластичность нанокристаллических образцов в состоянии I существенно зависит от температуры испытания. Так, при 300 К пластическая деформация превышает 50%, при этом образцы теряют устойчивость и изгибаются, но разрушение на две части не происходит.

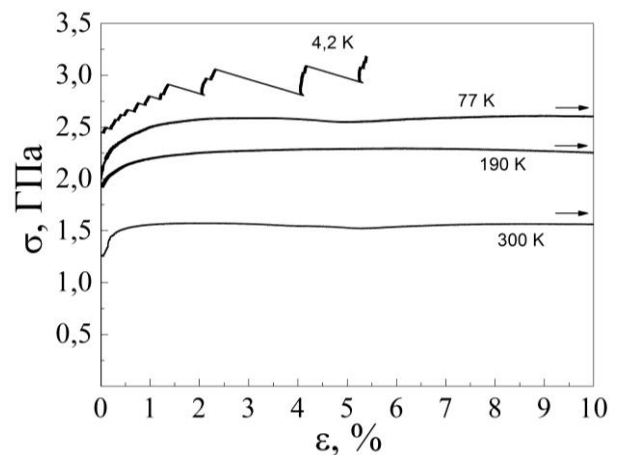


Рис. 1. Типичные деформационные кривые «напряжение – деформация» сплава CoCrFeMnNi в состоянии I, полученные в результате одноосного сжатия с постоянной скоростью при температурах 300, 190, 77 и 4,2 К.

При понижении температуры деформации образцы разрушались на две части, а резерв пластичности (предельная деформация до разрушения ε_u) уменьшается: при 77 К величина $\varepsilon_u \sim 20\%$, а при 4,2 К $\varepsilon_u \sim 5\%$. Также, как видно на рис. 1, при температуре 4,2 К плавный характер пластической деформации меняется на скачкообразный. Скачки на деформационной кривой наблюдаются сразу за пределом текучести, их глубина увеличивается с ростом деформации, достигая при 4-5% значений ~ 160-250 МПа. Заметим, что скачкообразный характер пластической деформации при низких температурах

наблюдался ранее как в крупнозернистых, так и в нанокристаллических ВЭС а также характерен для многих ГЦК традиционных металлов и сплавов [9-15]. Предполагается, что в этих случаях низкотемпературная скачкообразная деформация обусловлена совместным действием двух, связанных друг с другом: процессов; дислокационным [10,11] и тепловым [12-15]. Можно предположить, что и в исследованном ВЭС CoCrFeMnNi в рассматриваемом состоянии **I** низкотемпературная скачкообразная деформация имеет ту же природу. Как видно из рис. 1, при всех температурах испытаний на деформационных кривых можно выделить две стадии. На первой начальной стадии коэффициент деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ быстро уменьшается, что связано с постепенным вовлечением зерен в процесс пластической деформации из-за их разной ориентации по отношению к направлению внешней силы и неравномерным распределением в них концентраторов внутренних напряжений как источников зарождения дислокаций. На второй стадии, как видно на рис. 1, при температурах 300, 190 и 77 К величина θ близка к нулю. Как известно [16, 17], для ГЦК ВЭСов второй стадии кривой $\sigma(\varepsilon)$ соответствует скольжение планарных дислокаций по системам $\{111\}$ (110), также типичное для традиционных ГЦК сплавов, а рост величины θ при увеличении σ связан с активным вкладом процессов двойникования. Наблюдаемое при 300, 190 и 77 К на второй стадии близкое к нулю значение θ означает, что деформация в рассматриваемых случаях определяется скольжением планарных дислокаций и отсутствием на этой стадии существенного вклада процесса двойникования.

На рис. 2 показаны температурные зависимости условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ исследуемого нанокристаллического ВЭСа в разных структурных состояниях: после КПВД при 77 К (состояние **I**) после КПВД при 300 К (состояние **II**), в исходном крупнозернистом состоянии (состояние **III**), обозначенные на графике цифрами 1, 2 и 3 соответственно. При сравнении этих зависимостей видно, что $\sigma_{0,2}$ во всем температурном интервале для состояния **I**, как и $\sigma_{0,2}$ для состояния **II**, значительно (~ в 4 раза) превосходят аналогичные значения для крупнозернистого состояния **III**. Видно также, что $\sigma_{0,2}$ для состояния **I** при понижении температуры от 300 К до 4,2 К монотонно возрастает от 1,44 ГПа до 2,48 ГПа.

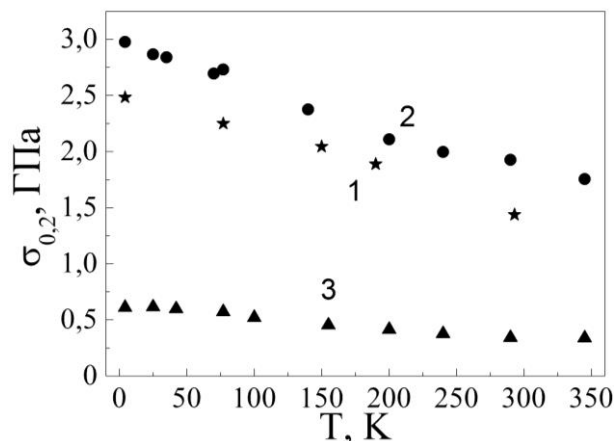


Рис. 1. Типичные деформационные кривые "напряжение – деформация" сплава CoCrFeMnNi в состоянии **I**, полученные в результате одноосного сжатия с постоянной скоростью при температурах 300, 190, 77 и 4,2 К.

Полученная зависимость $\sigma_{0,2}(T)$ для состояния **I**, как и аналогичная зависимость $\sigma_{0,2}(T)$ для состояния **II**, отражает термоактивируемый характер пластической деформации исследуемого ВЭС и дает основание предположить подобие дислокационных механизмов, контролирующих пластическую деформацию и обуславливающих высокую пластичность сплава при низких температурах. В то же время, как видно из рис. 2, во всем исследованном температурном интервале значения $\sigma_{0,2}$ в состоянии **I** ниже, чем в состоянии **II**. Этот результат, как и полученное ранее [7] для данного сплава уменьшение величины микротвердости в состоянии **I** по сравнению с аналогичной величиной в состоянии **II**, является неожиданным, т.к. не согласуется с представлениями о том, что при термоактивированном характере деформации снижения температуры приводит к росту деформирующих напряжений [8]. Для анализа причин аномальной зависимости микротвёрдости от температуры КПВД в [7] были проведены структурные исследования нанокристаллических ВЭС CoCrFeMnNi в состояниях **I** и **II**, которые позволили обнаружить отличия в их микроструктурах. Показано [7], что в состоянии **I** наблюдается дополнительная вторая фаза, имеющая ГПУ структуру (рис. 3). Появление второй ГПУ фазы является следствием мартенситного превращения, инициированного деформацией при низкой температуре. Этот процесс сопровождается «поглощением» значительного числа дислокаций, в результате чего их плотность в состоянии **I**

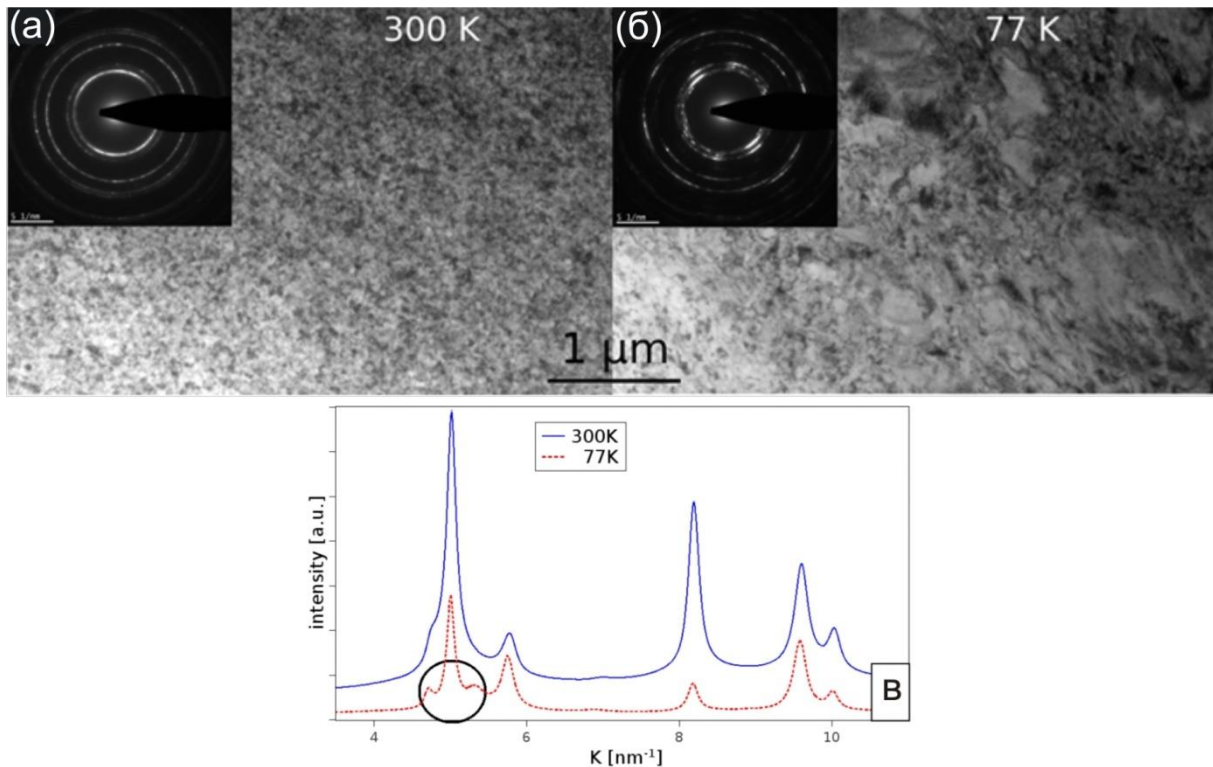


Рис. 3. (а, б) ПЭМ-изображение ВЭС CoCrFeNiMn после КПВД при разных температурах: (а) $T = 300$ К (светлое поле), (б) $T = 77$ К (светлое поле) с соответствующими дифрактограммами внутри, (в) электрограммы после КПВД при 77 К та 300 К, черным кольцом обозначены пики, возникшие в результате фазового превращения в процессе КПВД при 77 К (рисунок 3 взят из [7]).

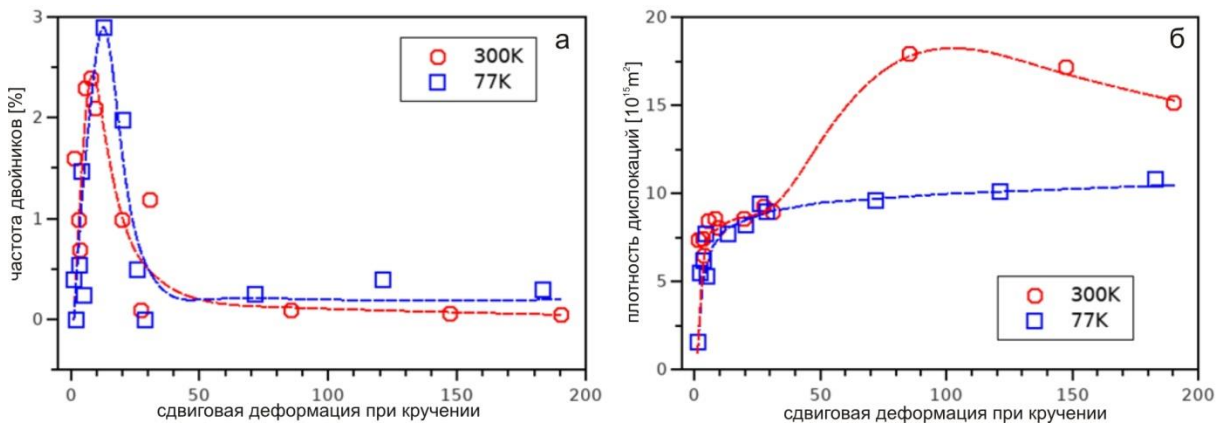


Рис. 4. Частота двойников (а) и плотность дислокаций (б) сплава CoCrFeNiMn, измеренные методом рентгеновского линейного профильного анализа после КПВД при 300 К и 77 К (рисунок 4 взят из [7]).

оказывается ниже, чем в состоянии **II** (рис. 4б). Кроме того, в [7] установлено, что число двойниующих дислокаций в первом и втором состояниях также не совпадают (рис. 4а). На основании этих данных можно предположить, что полученное нами anomальное уменьшение предела текучести в состоянии **I** (рис. 2), также как и anomalia микротвёрдости, установленная в [7], определяется различиями в микроструктурах в состояниях **I** и **II**.

Таким образом, на основании полученного anomального уменьшения величины предела текучести

при активной деформации в интервале температур 300-4,2 К в структурном состоянии **I** (после КПВД при 77 К) по сравнению с аналогичными величинами предела текучести в структурном состоянии **II** (после КПВД при 300 К), можно заключить, что особенности микроструктуры в состоянии **I** существенно влияют не только на прочность сплава в локальных областях, т.е. на величину его микротвёрдости, но также влияют на действующие напряжения, ответственные за протекание пластической деформации при активной

деформации нанокристаллического ВЭСa CoCrFeMnNi.

Выводы

1. В ВЭС CoCrFeNiMn путем интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением, проведенным при 77 К, получена наноструктура со средним размером зерен ~ 100 нм.

2. В интервале температур 300-4,2 К для данного наноструктурного состояния проведен анализ деформационных кривых, полученных при одноосном сжатии с постоянной скоростью. Установлено:

а) рост величины предела текучести $\sigma_{0,2}$ в 4 раза по сравнению с аналогичными значениями для крупнозернистого состояния;

б) увеличение $\sigma_{0,2}$ при понижении температуры деформации от 1,44 ГПа до 2,48 ГПа;

в) подобие зависимостей $\sigma_{0,2}(T)$ в интервале температур 300-4,2 К, полученные при деформации сжатием с постоянной скоростью для сплава в разных структурных состояниях (после КПВД при 77 К и при 300 К), что свидетельствует для обоих случаев о термоактивируемом характере пластической деформации исследуемого ВЭС.

г) аномальное уменьшение величины предела текучести при активной деформации в интервале температур 300-4,2 К в структурном состоянии I (после КПВД при 77 К) по сравнению с аналогичными величинами предела текучести в структурном состоянии II (после КПВД при 300 К).

3. Установлено, что обнаруженное аномальное поведение предела текучести при активной деформации обусловлено особенностями микроструктуры, образующейся при криогенной деформации кручением под высоким давлением, в частности с появлением мартенситной фазы с ГПУ решеткой и связанным с этим снижением плотности дислокаций.

References/Literature

1. W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang. *Adv.Eng.Mater.*, **6**, 299 (2004).
2. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. *Mater.Sci.Eng.*, **A375-377**, 213 (2004).
3. M.A. Laktionova, E.D. Tabchnikova, Z. Tang, and P.K. Liaw. *Low Temp.Phys.*, **39**, 7, 630 (2013).
4. E.D. Tabchnikova, M.A. Laktionova, Yu.A. Semerenko, S.E. Shumilin, and A.V. Podolskiy. *Low Temp.Phys.*, **43**, 9, 1108 (2017).
5. A.D. Pogrebnoak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol. *Mater.Chem.Phys.*, **83**, 11, 1027 (2014).

6. A.V. Podolskiy, E. Schafner, E.D. Tabchnikova, M.A. Tikhonovsky, and M.J. Zehetbauer. *Low Temp.Phys.*, **44**, 9, 1245 (2018).
7. Aleksey V Podolskiy, Yuriy O Shapovalov, Elena D Tabchnikova, Aleksandr S Tortika, Mikhail A Tikhonovsky, Bertalan Joni, Eva Odor, Tamas Ungar, Stefan Maier, Christian Rentenberger, Michael J Zehetbauer, Erhard Schafner. *Adv. Eng. Mater.*, **22**, 1, 1900752 (2020).
8. A.G. Evans, R.D. Rawlings. *Phys.Stat.Sol.*, **34**, 9, (1969)
9. V.V. Pustovalov. *Low Temp.Phys.*, **34**, 683 (2008).
10. V.V. Pustovalov. *Low Temp.Phys.* **26**, 375 (2000).
11. V.V. Pustovalov, V.S. Fomenko. *Plastic deformation of crystals at low temperatures*, (Naukova Dumka, Kiev, 2012), 356 p. (B.B. Пуствовалов В.С. Фоменко. *Пластическая деформация кристаллов при низких температурах*, (Наукова думка, Киев)) [in Russian]
12. B. Obst and A. Nyilas. *Mater.Sci.Engin.*, **A 137**, 141 (1991).
13. B. Skoczen', J. Bielski, S. Sgobba, and D. Marcinek. *Intern.J.Plasticity*, **26**, 1659 (2010).
14. V.S. Bobrov, M.A. Lebedkin. *Physics Of The Solid State*, **35**, 1881 (1993).
15. V.S. Bobrov, M.A. Lebedkin. *Physics Of The Solid State*, **31**, 120 (1989).
16. F. Otto, A. Dlouhyr, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George. *Acta Mater.*, **61**, 5743 (2013).
17. M. Komarasamy, N. Kumar, Z. Tang, R.S. Mishra & P.K. Liaw. *Mater.Res.Lett.*, **3**, 1, 30, (2015).

PACS: 07.07.Df,

UDC: 543.42,

Квантовий сенсор нового покоління

А.О. Герус¹, А.В. Савицький¹, О.П. Поспелов², Ю.С. Доронін¹, В.Л. Вакула¹,
Е. Faulques³, Г.В. Камарчук¹

*1 Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, просп. Науки, 47, Харків, 61103, Україна
2 Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 21, м. Харків, 61002, Україна
3 Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France
gerus@ilt.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0002-7420-5485, 0000-0002-4927-5932, 0000-0002-5136-9268, 0000-0001-8860-7656,
0000-0002-3423-9779, 0000-0002-7761-8509, 0000-0002-1105-8019

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-08

Метою даної роботи є розробка прототипу нового квантового сенсора, чутливим елементом якого є точковий контакт Янсона. Виняткова особливість точково-контактних квантових сенсорів, окрім безпосередньо квантових властивостей точкових контактів Янсона, пов'язана з низкою фундаментальних властивостей. До цих властивостей належать специфічний розподіл потенціалу в контакті, який сприяє прояву мікроконтактного газочутливого ефекту, та безщілинна електродна система, що виникає на каналі провідності точкового контакту в рідкому середовищі та забезпечує протікання циклічного електрохімічного ефекту, завдяки якому можливо зареєструвати широкий набір квантових станів в дендритних точкових контактах Янсона, які знаходяться в середовищах, що досліджуються. Гістограми провідності, які відповідають квантовим станам дендритних точкових контактів в процесі їх перетворень, є маркером певних середовищ і можуть бути зареєстровані за допомогою прототипу нового квантового сенсора, розробленого в нашій роботі. Дієздатність розробленого прототипу була доведена в експериментах в газових середовищах аргону та оточуючого повітря. Отримані результати забезпечують передумови для розробки квантових сенсорів нового покоління для селективного визначення рідких та газових середовищ.

Ключові слова: точковий контакт Янсона, квантовий сенсор, газове середовище, селективне визначення рідких та газових середовищ.

Quantum sensor of new generation

A. Herus, A. Pospelov, A. Savytskyi, Yu. Doronin, V. Vakula, E. Faulques,
G. Kamarchuk

*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine, 47 Nauki Ave., 61103 Kharkov, Ukraine
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21 Kyrpychov Str., Kharkiv, 61002, Ukraine
Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France*

The aim of this paper was to develop a prototype of new quantum sensor whose sensing element is a Yanson point contact. The exceptional features of quantum point-contact sensors, besides the proper quantum properties of Yanson point contacts, are due to a number of their fundamental properties. These properties include the specific potential distribution in the contact contributing to the appearance of the point-contact gas-sensitive effect and the gapless electrode system formed in the point-contact conduction channel in a liquid medium and responsible for the cyclic switchover effect which makes it possible to record a broad spectrum of quantum states in dendritic Yanson point contacts placed in the analyzed media. Conductance histograms corresponding to the quantum states of dendritic point contacts undergoing transformations are markers of certain media and could be recorded with the prototype of new quantum sensor developed in our paper. The efficiency of the developed prototype was demonstrated in experiments with gaseous media of argon and ambient air. The obtained results lay the foundations for the development of new generation of quantum sensors for selective detection in liquid and gaseous media.

Keywords: Yanson point contact, quantum sensor, gaseous media, selective detection in liquid and gaseous media.

Квантовый сенсор нового поколения

А.О. Герус, А.В. Савицький, О.П. Поспелов, Ю.С. Доронін, В.Л. Вакула,
Е. Faulques, Г.В. Камарчук

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, просп. Науки, 47, Харків, 61103, Україна
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 21, Харків, 61002, Україна
Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France*

© Герус А.О., Савицький А.В., Поспелов О.П., Доронін Ю.С., Вакула В.Л.,
Faulques Е., Камарчук Г.В., 2020

Целью данной работы является разработка прототипа нового квантового сенсора, чувствительным элементом которого является точечный контакт Янсона. Исключительная особенность точечно-контактных квантовых сенсоров, кроме непосредственно квантовых свойств точечных контактов Янсона, связана с рядом фундаментальных свойств. К этим свойствам относятся специфическое распределение потенциала в контакте, который способствует проявлению микроконтактного газочувствительного эффекта, и бесщелевая электродная система, которая возникает на канале проводимости точечного контакта в жидкой среде и обеспечивает протекание циклического электрохимического эффекта, благодаря которому можно зарегистрировать широкий набор квантовых состояний в дендритных точечных контактах Янсона, которые находятся в исследуемых средах. Гистограммы проводимости, которые соответствуют квантовым состояниям дендритных точечных контактов в процессе их превращений, является маркером определенных сред и могут быть зарегистрированы с помощью прототипа нового квантового сенсора, разработанного в нашей работе. Дееспособность разработанного прототипа была доказана в экспериментах в газовых средах аргона и окружающего воздуха. Полученные результаты обеспечивают предпосылки для разработки квантовых сенсоров нового поколения для селективного определения жидких и газовых сред.

Ключевые слова: точечный контакт Янсона, квантовый сенсор, газовая среда, селективное определение жидких и газовых сред.

Вступ

Стрімкий розвиток нанотехнологій у сучасному світі стимулює до розвитку нових методів досліджень, які дозволяють вивчати природу явищ на атомарному рівні, а також здатні стати основою передових технологій майбутнього, одна з яких – це квантова сенсорика. До таких методів, безумовно, належить мікроконтактна спектроскопія Янсона [1, 2], що бере початок з піонерської роботи І.К. Янсона [3]. Сьогодні за допомогою мікроконтактної спектроскопії Янсона успішно вивчається значна кількість фізичних явищ у різноманітних матеріалах та наноструктурних зразках. Серед різноманітних застосувань мікроконтактної спектроскопії Янсона окремо виділяється мікроконтактний газочувствительний ефект, на базі якого створені надчутливі наносенсори, що перевершують за своїми параметрами існуючі на даний час аналоги [4]. Додаткові можливості точково-контактним сенсорам надає їх квантова природа. Залучаючи до процесу сенсорного аналізу точкові контакти Янсона та застосовуючи унікальні властивості точково-контактної квантової системи, вдається реєструвати енергетичні характеристики квантової системи і легко ідентифікувати широкий спектр об'єктів [5, 6]. З огляду на це, створення точково-контактного зразка квантового сенсора має стати вагомим внеском у процес розробки технологічних вимог до їх промислового виробництва.

Виняткова особливість точково-контактних квантових сенсорів, окрім безпосередньо квантових властивостей точкових контактів Янсона, пов'язана також з низкою інших фундаментальних властивостей. Однією з таких унікальних фізичних властивостей точкових контактів Янсона є специфічний розподіл потенціалу. При протіканні струму в контактні падіння потенціалу зосереджено в області контактного звуження [7]. Це значить, що опір цієї малої області визначає опір всієї системи «масивний електрод - точковий контакт - масивний електрод», яке має назву опір звуження. Як наслідок, взаємодія з газовим

оточенням масивних електродів, які формують точковий контакт Янсона, і проводів, що підводять струм, не дає вкладу в опір точкового контакту і не реєструється. Тільки взаємодія газу з областю точково-контактного звуження, яка визначається поперечним перерізом провідного каналу, дає помітний внесок у зміну опору всієї системи. В цьому випадку необхідно всього кілька атомів газу, які контактують з матеріалом в області звуження, щоб викликати зміни електропровідності контакту, достатні для вимірювання. Ця властивість є основою мікроконтактного газочувствительного ефекту, який проявляється при кімнатних температурах і полягає в зміні електропровідності точкових контактів на 2-3 порядки величини під дією малих концентрацій газів (порядку одиниць ppm і менше) [8, 9]. Іншою унікальною особливістю точкових контактів Янсона є перетворення каналу провідності точкового контакту в рідкому середовищі в новий тип електрохімічної системи, яка отримала назву електрохімічного наноструктурного протяжного елемента, або безщільної електродної системи [10-12]. Даний об'єкт може стати основою для створення передових, і в той же час недорогих, технологій синтезу функціональних атомно-розмірних структур і наноструктурних матеріалів [4, 11]. Враховуючи зазначені фундаментальні властивості точкових контактів Янсона, слід очікувати, що прототип точково-контактного квантового сенсора, створення якого є метою даної роботи, може стати потужною рушійною силою різноманітних застосувань і практичних впроваджень аналітичних пристроїв нового покоління.

Методика експерименту

Для розробки прототипу квантового точково-контактного сенсора використовувалися мідні дендритні точкові контакти, які створювалися за технологією «голка-ковадло» [6, 11]. В якості електродів для одержання точкових контактів використовувалась загострена мідна голка і мідна

пластина у формі прямокутника. Голчастий електрод кріпився на пружинний демпфер, параметри якого підбиралися експериментально для одержання контактів з підвищеною стабільністю. Для електродів у формі голки використовувалися відрізки дроту довжиною 10-15 мм і діаметром 0,1-0,2 мм. Для контролю кількості електроліту спеціально споруджується мідна "ванна" у вигляді поглиблення прямокутної форми 10×5 мм². Точкові контакти «голка-ковадло» створювалися з використанням стандартних операцій хімічної обробки матеріалів відповідно до технологічних прийомів мікроконтактної спектроскопії Янсона [1, 2]. Мідна "ванна", насамперед, знежирювалась і піддавалась хімічному травленню в суміші наступного складу: HNO₃ та бідистильованої води для видалення оксидів з металевої поверхні. Голки загострювалися за допомогою електрохімічної розмірної обробки в розчині HNO₃ та бідистильованої води. Зразки промивалися в дистильованій воді, потім у спирті й висушувалися після кожної окремої процедури. Під час процесу електрохімічного полірування форма й стан поверхні голки перевірялися й контролювалися за допомогою мікроскопа.

Для одержання точкових контактів використовувався спеціальний пристрій, розроблений в нашій науковій групі з використанням технології, запропонованій у роботі [13]. Він забезпечував можливість тонкого регулювання відстані між електродами. Голчастий електрод монтувався в пристрій через пружинне з'єднання, щоб зменшити ймовірність руйнування контакту внаслідок механічних вібрацій. Під час досліджень мідні точкові контакти були занурені в бідистильовану воду. Крапля води розміщувалась в області контакту між вістрям голки й ковадлом за допомогою капіляра або шприца. Щоб виключити вплив дротів, що підводять струм, контакти підключалися до відповідної вимірювальної схеми за чотирьох-зондовою методикою. Вимірювання виконані на оригінальному мікроконтактному спектрометрі. Після обробки робочих елементів вони розміщалися у спеціальній скляній комірці, розробленій та виготовленій в нашій групі для робіт по створенню прототипа квантового точково-контактного сенсора. До робочої комірки приєднувався вакуумний насос. В робочому об'ємі за допомогою насоса створювався вакуум до повного замерзання бідистильованої води. Це гарантувало видалення можливих домішок газів, які могли потрапляти до бідистильованої води під час розміщення краплі на мідній пластині в області голки. Потім на протязі кількох хвилин здійснювалась продувка комірки інертним газом. Після цього в

комірку за допомогою шприца поміщався газовий агент для дослідів.

Загальний вигляд пристрою з електродами для створення дендритних точкових контактів і дослідження дієздатності прототипа точково-контактного квантового сенсора приведений на рис. 1.

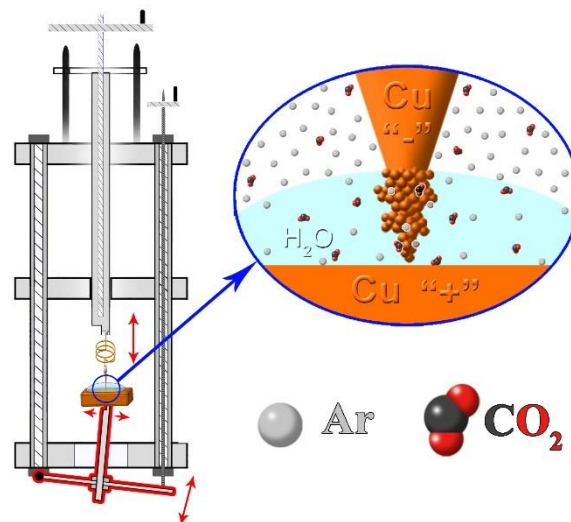


Рис. 1. Пристрій для створення дендритних точкових контактів Янсона та дослідження їх сенсорних властивостей у газових середовищах. На вставці показане збільшене зображення області, в якій мають місце процеси росту та розчинення дендритів, створення дендритних точкових контактів та взаємодії точкових контактів з газовим середовищем.

Експериментальні результати

Прототип квантового точково-контактного сенсору працює в умовах, коли поверхня каналу провідності точкового контакту занурена в бідистильовану воду. Вибір бідистильованої води обумовлений можливістю створити умови синтезу дендритних точкових контактів в рідкому середовищі, що близьке за властивостями до електроліту з мінімальною концентрацією діючої речовини. Це забезпечує чистоту експерименту та виключає можливі впливи складових електроліту на характеристики дендритних точкових контактів, що синтезуються. У той же час, незважаючи на вкрай низьку провідність бідистильованої води, на катодній і анодній ділянках нанорозмірної безщільної електродної системи, яка виникає на каналі провідності точкового контакту Янсона, спостерігається протікання електрохімічних процесів [14]. Таку поведінку можна пояснити, насамперед, сполученими між собою розмірним і термодинамічним факторами морфології точково-контактної наноструктури. Розмірний фактор виражається в тому, що довжина ділянки іонної провідності вкрай незначна через малу довжину L

каналу провідності точкового контакту. Відомо [15], що при контакті з водою, у результаті процесу гідратації, частина поверхневих іонів міді, що перебувають у вузлах кристалічної решітки, переходить у розчин. Цей процес має загасаючий характер, оскільки подвійний електричний шар, що утворюється на межі розподілу фаз усе в більшій мірі гальмує вихід іонів з решітки. Якщо допустити, що активна поверхня металу, яка взаємодіє з рідкою фазою, становить близько 1% від загальної поверхні, то, з урахуванням параметрів кристалічної решітки міді, концентрація іонів міді в розчині в момент контакту з каналом провідності могла б перевершити межу розчинності будь-якої солі [16]. Однак цього не відбувається через, з одного боку, гальмування процесу виходу іонів з решітки на межі розподілу фаз, і, з іншого боку, за рахунок дифузії іонів углиб розчину. Все це свідчить про те, що в дійсності досліджуванним середовищем, що контактує з поверхнею каналу провідності точкового контакту, є не деіонізована вода, а розчин електроліту, що містить іони міді. Деяка рівноважна величина концентрації цих іонів буде визначати потенціал відповідного мідного електрода. При відсутності зсуву напруги, що подається на канал провідності точкового контакту, цей потенціал має незмінне значення по всій довжині каналу. При пропусканні через канал провідності певного струму на межі розподілу фаз виникають дві ділянки: катодна, з боку негативного полюса джерела напруги, і анодна, із протилежної сторони. В результаті, у загальному випадку, на каналі провідності дендритного точкового контакту Янсона виникає новий тип електрохімічної електродної системи, яка називається безщільною електродною системою [5, 11]. Завдяки безщільній електродній системі при будь-яких відмінних від нуля зсувах на катодній стороні каналу провідності точкового контакту будуть проходити процеси відновлення іонів міді й формування кристалічної решітки, на анодній стороні – процеси розчинення каналу до повної втрати прямої провідності. Це автоматично забезпечує циклічність процесу створення та розчинення дендритних точкових контактів і реалізацію циклічного електрохімічного ефекту під час протікання струму в системі «голка-ковадло» [11]. Процес синтезу та розчинення дендритних точкових контактів Янсона в умовах циклічного електрохімічного ефекту протікає під керуванням квантового оболонкового ефекту. Циклічність процесів та квантовий характер перетворень дозволили відкрити новий механізм селективного детектування газів та рідких середовищ [5], який

контактного сенсора. Як було показано в роботі [5], гістограми провідності дендритних точкових контактів Янсона залежать від умов синтезу останніх в процесі циклічного електрохімічного ефекту і є характерною ознакою середовища, в якому цей синтез відбувається. Завдяки цьому точково-контактні чутливі елементи здатні селективно виявляти будь-які гази та рідини.

Щоб визначитись, чи здатен розроблений прототип квантового точково-контактного сенсора працювати у відповідності з можливостями точково-контактних чутливих елементів, які були відкриті в роботі [5], були проведені цільові дослідження. В даних експериментах ми вивчали контакти із прямою електронною провідністю, що створювались за допомогою пристрою, зображеному на рис. 1, та дозволяли реалізувати новий тип наноструктурної безщільної електродної системи. Було виявлено, що через нетривалий час після початку розгортання струму через систему «голка-ковадло» починався ріст дендрита, внаслідок чого створювався дендритний точковий контакт Янсона. Після цього виникали циклічні зміни електропровідності досліджуваного контакту, обумовлені електрохімічними процесами, що активуються безщільною електродною системою. Ефекти, що спостерігалися, добре погоджуються з поведінкою раніше досліджених дендритних точкових контактів, що створювались під контролем циклічного електрохімічного комутаційного та оболонкового ефектів [5, 11]. Ці зміни обумовлені процесами росту та розчинення каналу провідності точкового контакту, які управляються квантовим оболонковим ефектом. Як наслідок квантової зміни перетину каналу провідності дендритного точкового контакту, що має місце при цьому, на залежності опору сімейства дендритних точкових контактів $R(t)$ проявлялася східчаста структура, що свідчить на користь квантового характеру зміни провідності досліджуваного точкового контакту (Рис. 2). Спостерігалася відтворюваність метастабільних станів контакту з однаковою провідністю, що відповідає повторенню сходів на зростаючих та спадаючих частинах залежності. Розміри таких точково-контактних структур відповідають станам зі збільшеним часом життя. Інші атомні конфігурації повністю не заборонені. Вони можуть спостерігатися з меншою ймовірністю. Таким чином, створений прототип дендритного точково-контактного сенсора дозволяє реалізувати циклічний електрохімічний ефект, що дає змогу спостерігати квантову поведінку електропровідності дендритного точкового контакту Янсона.

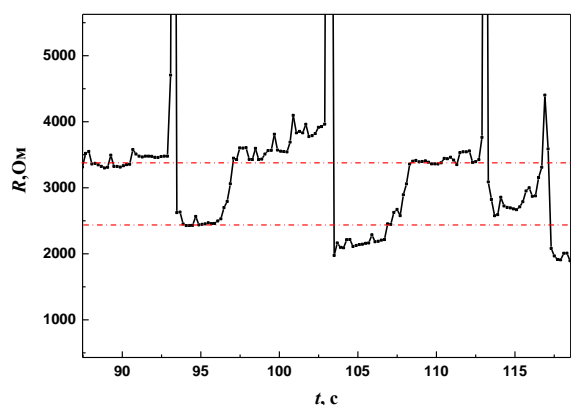


Рис. 2. Фрагмент залежності опору R дендритного точкового контакту Янсона в часі t в умовах циклічного електрохімічного ефекту в середовищі газу, який видає людина. Горизонтальні східчасті ділянки на графіку відповідають метастабільним квантовим станам з максимальним часом життя.

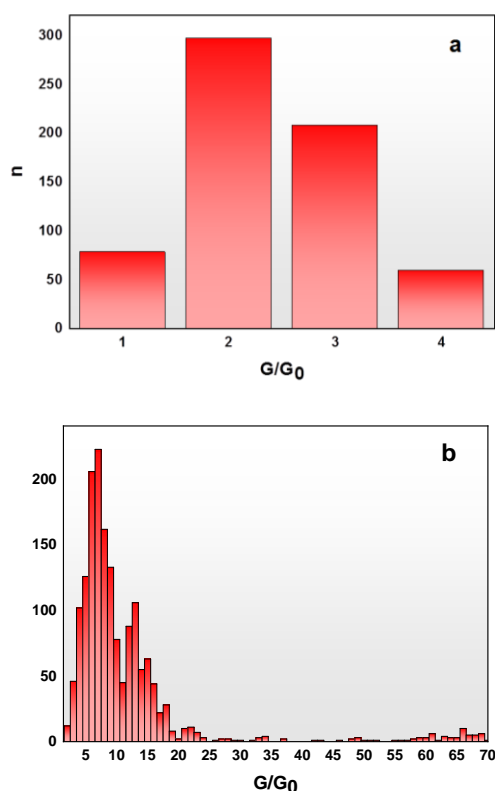


Рис. 3. Гістограми провідності дендритних точкових контактів в середовищі аргону (а); і в навколишньому середовищі (б). G_0 - квант провідності, n - кількість відліків.

Для остаточного визначення дієздатності прототипу дендритного точково-контактного сенсора були проведені експерименти в газовому середовищі аргону та середовищі оточуючого повітря. Було отримано по 5 кривих $R(t)$ у кожному випадку, які були використані для розрахунку гістограм провідності G за методикою, представленою в роботах [5, 11]. В

результаті було спостережено високу відтворюваність гістограм провідності дендритних точкових контактів для кожного з середовищ, що досліджувались. Типові приклади отриманих гістограм наведені на рис. 3.

Висновки

Результати визначення модельних газових середовищ, що були проведені за допомогою розробленого нами прототипу дендритного точково-контактного сенсора, у повному обсязі відповідають результатам, які були отримані при виявленні нового селективного механізму визначення газових та рідких середовищ [5]. Це свідчить про високу ефективність роботи створеного пристрою і можливість використання його для подальших досліджень. Таким чином, отримані результати забезпечують передумови для розробки квантових сенсорів нового покоління для селективного визначення рідких та газових середовищ.

Дана робота була частково підтримана програмою NATO SPS Programme (Ref: SPS 985481).

References/Literature

1. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson, *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*. (Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1995) 168p.
2. Yu.G. Naidyuk and I.K. Yanson, *Point-contact spectroscopy*. (Springer, New York, 2005) 300p.
3. I.K. Janson. *ZhETF*, **66(3)** 1035, (1974).
4. Edit. V.A. Karachevtsev, *Nanobiophysics: Fundamentals and Applications, Chapter 11* (Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Stanford, 2015), p. 327-379.
5. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savytskyi, A.O. Herus, Yu.S. Doronin, V.L. Vakula, E. Faulques, *SN Applied Sciences*, **1**, 244, 2019.
6. Edit. A. Sidorenko, H. Hahn, *Functional Nanostructures and Sensors for CBRN Defence and Environmental Safety and Security*,. (Springer, Dordrecht, 2020) p. 245-270.
7. I.O. Kulik, A.N. Omel'yanchuk, R.I. Shekhter, *FNT*, **3(12)**, 1543, (1977) [in Russian]
8. G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelov, A.V. Yeremenko, Faulques, E., I.K. Yanson. *Europhys. Lett.*, **76(4)**, 2006.: p. 575-581.
9. G.V. Kamarchuk, I.G. Kolobov, A.V. Khotkevich, I.K. Yanson, A.P. Pospelov, I.A. Levitsky, W.B. Euler, *Sensors and Actuators B*, **134(2)**, 1022, (2008).
10. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savitsky, L.V. Koval, *FNT*, **40(10)**, 1198, (2014).
11. A.P. Pospelov, A.I. Pilipenko, G.V. Kamarchuk, V.V. Fisun, I.K. Yanson, E. Faulques. *J. Phys. Chem. C*, **119(1)**, 632, (2015).
12. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, D.A. Harbuz, V.A. Gudimenko, L.V. Kamarchuk, A.S. Zaika, A.M. Pletnev, A.V. Kravchenko. *Biophysical Bulletin*, **2(38)**, 66, (2017).

13. N.L. Bobrov, L.F. Rybalchenko, A.V. Khotkevich, P.N. Chubov, I.K. Janson, A.S. 1631626 USSR, publ. 02.28.91, Bul. 8, 168, (1991). [in Russian]
14. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, A.V. Savitsky, L.V. Koval', *Low Temp. Phys.*, **40(10)**, 1198, (2014).
15. J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldego, *Modern Electrochemistry, v. 2A Fundamental of Electrode Processes*. Vol. 2A. (Kluwer Academic Publishers, New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow, 2002). 764p.
16. Edit. B.P. Nikol'skiy, M.Ye.Pozin, B.A.Poray-Koshits, V.A.Rabinovich, F.YU.Rachinskiy, P.G.Romankov, D.A.Fridrikhsberg, *Chemist's Handbook. Vol.3. Chemical equilibrium and kinetics. Properties of solutions. Electrode processes*. (Chemistry, Moscow-Leningrad, 1964) 1005p. (*Справочник химика. Т.3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства решений. Электродные процессы*. Ред. В.Р. Никольский, М.Е.Позин, Б.А.Порай-Кошиц, В.А.Рабинович, Ф.Ю.Рачинский, П.Г.Романков, Д.А.Фридрихсберг (Химия, Москва-Ленинград)) [in Russian]

PACS: 47.37.+q

UDC: 538.94

Гідродинаміка і власні коливання квантових рідин з конформаційними ступенями свободи

М.Ю. Ковалевський¹, О.А. Рожков²

*1 Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут", вул. Академічна 1, Харків, 61108, Україна
2 Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 4, м. Харків, 61002, Україна
new.arz.yes777@gmail.com*

ORCID: 0000-0002-9224-5288

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-09

Побудовано параметри порядку для фермі-рідини з конформаційними ступенями свободи. На їх основі введені додаткові термодинамічні параметри: спіновий одиничний вектор d_a (визначає анізотропію в спиновому підпросторі), одиничні просторові вектори m_i і n_i (що визначають анізотропію в просторі), а також три скалярних параметра що визначають форму куперовської пари u , v , q (перші два параметри це напівосі еліпсоїда куперівської пари, а останній це взаємна орієнтація у просторі цих напівосей). Розглянуто симетрійні властивості оператора параметра порядку. Виведено рівняння ідеальної гідродинаміки фермі-рідини з урахуванням впливу конформаційних ступенів свободи. Під конформаційними ступенями свободи слід розуміти параметри, пов'язані з формою і розмірами куперовської пари. Отримані вирази для потоків термодинамічних величин такої фермі-рідини в термінах щільності функціоналу енергії. Функціонал енергії залежить як від адитивних інтегралів руху (класичні параметри рідини) так і від конформаційних параметрів. Отримано дисперсійне рівняння такої рідини для модельного вигляду функціоналу енергії (робота виконувалася в рамках фермі-рідинного підходу). Дисперсійне рівняння включає в себе спінові моди, перший, другий і третій звуки. Розібрано отримання дисперсійного рівняння для просторової підсистеми, що включає перший, другий і третій звуки, характерні для надплинних систем. Змодельовані частні рішення дисперсійного рівняння з використанням програмного пакету Maple (наведено кілька 3д малюнків для кутової залежності швидкості 1 і 2 звуків в сферичній системі координат). Все вищеописане дозволяє зробити висновок, що таку фермі-рідину можна розглядати як надплинний рідкий кристал нематического типу. Наявність конформаційних параметрів відрізняє розглянуту фазу від А-фази надплинної фермі-рідини.

Ключові слова: параметр порядку, симетрійного властивості нового оператора параметра порядку, власні коливання, перший звук, другий звук, третій звук, конформаційні ступені свободи, симетрія, потоки термодинамічних величин, фермі-рідинний підхід.

Hydrodynamics and proper vibrations of quantum liquids with conformational degrees of freedom

M.Yu. Kovalevsky, A.A. Rozhkov

*National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya St., Kharkiv, 61108, Ukraine
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 3 Kyrpychov Str., Kharkiv, 61002, Ukraine*

The order parameters are constructed for a Fermi liquid with conformational degrees of freedom. Based on them, additional thermodynamic parameters were introduced: the spin unit vector d_a (determining the anisotropy in the spin subspace), the unit spatial vectors m_i and n_i (determining the anisotropy in space), and also three scalar parameters determining the shape of the Cooper pair u , v , q (first two items are half-axes of ellipsoid of Cooper pair and last item is mutual orientation in space of these half axes). The symmetry properties of the order parameter operator are considered. The equations of ideal hydrodynamics of a Fermi liquid are derived taking into account the influence of conformational degrees of freedom. By conformational degrees of freedom should be understood the parameters associated with the shape and size of the Cooper pair. Expressions are obtained for the flows of thermodynamic quantities of such a Fermi liquid in terms of the density of the energy functional. The energy functional depends both on the additive integrals of motion (classical fluid parameters) and on conformational parameters. The dispersion equation of such a liquid is obtained for a model representation of the energy functional (the work was performed as part of the Fermi-liquid approach). The dispersion equation includes spin modes, first, second, and third sounds. The dispersion equation for the spatial subsystem, including the first, second, and third sounds characteristic of superfluid systems, is analyzed. Particular solutions of the dispersion equation are simulated using the Maple software package (several 3D figures are given for the angular dependence of the speeds of 1 and 2 sounds in a spherical coordinate system). All of the above allows us to conclude that such a Fermi liquid can be considered as a superfluid liquid crystal of a nematic type. The presence of conformational parameters distinguishes the considered phase from the F phase of a superfluid Fermi liquid.

Keywords: order parameter, symmetry properties of the new order parameter operator, natural vibrations, first sound, second sound, third sound, conformational degrees of freedom, symmetry flows of thermodynamic quantities, Fermi-liquid approach.

Гідродинаміка и собственные колебания квантовых жидкостей с конформационными степенями свободы

М.Ю. Ковалевский, А.А. Рожков

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 4, Харьков, 61002, Украина

Построены параметры порядка для ферми-жидкости с конформационными степенями свободы. На их основе введены дополнительные термодинамические параметры: спиновый единичный вектор d_a (определяющий анизотропию в спиновом подпространстве), единичные пространственные векторы m_i и n_i (определяющие анизотропию в пространстве), а также три скалярных параметра определяющих форму куперовской пары u , v , q (первые два параметра это полуоси эллипсоида куперовской пары, а последний это взаимная ориентация в пространстве этих полу осей). Рассмотрены симметричные свойства оператора параметра порядка. Выведены уравнения идеальной гидродинамики ферми-жидкости с учетом влияния конформационных степеней свободы. Под конформационными степенями свободы следует понимать параметры, связанные с формой и размерами куперовской пары. Получены выражения для потоков термодинамических величин такой ферми-жидкости в терминах плотности функционала энергии. Функционал энергии зависит как от аддитивных интегралов движения (классические параметры жидкости) так и от конформационных параметров. Получено дисперсионное уравнение такой жидкости для модельного представления функционала энергии (работа выполнена в рамках ферми-жидкостного подхода). Дисперсионное уравнение включает в себя спиновые моды, первый, второй и третий звуки. Разобрано получение дисперсионного уравнения для пространственной подсистемы, включающее первый, второй и третий звуки, характерные для сверхтекучих систем. Смоделированы частные решения дисперсионного уравнения с использованием программного пакета Maple (приведены несколько 3д рисунков для угловой зависимости скоростей 1 и 2 звуков в сферической системе координат). Все вышеописанное позволяет заключить, что такую ферми-жидкость можно рассматривать как сверхтекучий жидкий кристалл нематического типа. Наличие конформационных параметров отличает рассмотренную фазу от А-фазы сверхтекучей ферми-жидкости.

Ключевые слова: параметр порядка, симметричные свойства нового оператора параметра порядка, собственные колебания, первый звук, второй звук, третий звук, конформационные степени свободы, симметрия потоки термодинамических величин, ферми-жидкостной подход.

Вступ

У роботах [1,2] наведено класифікацію станів надплинного гелію-3. Надплинність He-3 реалізується за рахунок утворення куперівських пар з атомів гелію при різних значеннях орбітального моменту. Серед них добре відомі А-, А₁ і В-фази.

У куперовській парі відстань між складовими помітно більше ніж розміри атомів, що дозволяє розглядати куперівську пару як деяку молекулу, що має форму і розміри. Отже, квантова фермі-рідина буде мати нові гідродинамічні властивості.

У цій роботі розглядається гідродинаміка надплинної фермі-рідини з конформаційними ступенями свободи, яка базується на фермі-рідинному підході розвиненому в роботах [3-5]. Питання, пов'язані з впливом конформаційних ступенів свободи на гідро- і термодинаміку рідких кристалів розглядалися в роботі [6]. Під конформаційними ступенями свободи маються на увазі параметри, пов'язані з формою і розмірами куперовської пари.

Серед фізичних систем з різними формами порушення симетрії щодо фазових перетворень, трансляцій і спінових поворотів існує особливий тип систем - системи з конформаційними ступенями свободи. У таких системах важливу роль грають параметри, які відповідають за форму і взаємне розташування напівосей куперовської пари. З фізичної точки зору це може відповідати спаровуванню з орбітальним моментом відмінним від нуля. До таких систем можна віднести надплинні А- і А₁- подібні фази гелію-3. У цих фазах реалізуються як рідкокристалічні властивості так і класична надплинність. Наше завдання побудувати ідеальну гідродинаміку системи з конформаційними ступенями свободи і виявити нові ефекти, що пов'язані з наявністю цих ступенів свободи.

Параметри порядку і додаткові параметри

Введемо нові оператори параметрів порядку (ОПП), побудовані з скалярного і тензорного ОПП сверхтекучего гелію:

$$\begin{aligned}\hat{\eta}_{ak}(\mathbf{x}) &= i\left(\hat{\Delta}^+(\mathbf{x})\hat{\Delta}_{ak}(\mathbf{x}) - \hat{\Delta}_{ak}^+(\mathbf{x})\hat{\Delta}(\mathbf{x})\right), \\ \hat{\bar{\eta}}_{ak}(\mathbf{x}) &= i\left(\hat{\Delta}(\mathbf{x})\hat{\Delta}_{ak}^+(\mathbf{x}) - \hat{\Delta}_{ak}(\mathbf{x})\hat{\Delta}^+(\mathbf{x})\right), \\ \hat{\chi}_{ak}(\mathbf{x}) &= \hat{\Delta}^+(\mathbf{x})\hat{\eta}_{ak}(\mathbf{x}).\end{aligned}\quad (1)$$

Оператори $\hat{\eta}, \hat{\eta}'$ є ермітовим. Оператори (1) задовольняють таким комутаційним співвідношенням

$$\begin{aligned}
 [\hat{n}(\mathbf{x}), \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}')] &= [\hat{n}(\mathbf{x}), \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}')] = 0, \\
 [\hat{s}_{\alpha}(\mathbf{x}), \hat{\eta}_{\beta k}(\mathbf{x}')] &= i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\eta}_{\gamma k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \\
 [\hat{s}_{\alpha}(\mathbf{x}), \hat{\eta}'_{\beta k}(\mathbf{x}')] &= i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{\eta}'_{\gamma k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \\
 [\hat{\pi}_i(\mathbf{x}), \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}')] &= -i\hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}) \nabla_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - i\nabla_i (\hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')) - i\nabla_k (\hat{\eta}_{\alpha i}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')), \\
 [\hat{\pi}_i(\mathbf{x}), \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}')] &= -i\hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}) \nabla_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - i\nabla_i (\hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')) - i\nabla_k (\hat{\eta}'_{\alpha i}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')), \\
 [\hat{n}(\mathbf{x}), \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}')] &= 2\hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad [\hat{s}_{\alpha}(\mathbf{x}), \hat{\chi}_{\beta k}(\mathbf{x}')] = i\varepsilon_{\alpha\beta\lambda} \hat{\chi}_{\lambda k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \\
 [\hat{\pi}_i(\mathbf{x}), \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}')] &= -i\hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) \nabla_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - 2i\nabla_i (\hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')) - i\nabla_k (\hat{\chi}_{\alpha i}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')).
 \end{aligned} \tag{2}$$

Якщо ввести унітарні оператори $U_{\theta}, U_{\phi}, U_{\xi}$, задаючися формулами наведеними вище по тексту, то отримаємо наступні співвідношення

$$\begin{aligned}
 U_{\theta}^+ \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\theta} &= \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}), \quad U_{\theta}^+ \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\theta} = \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}), \quad U_{\theta}^+ \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\theta} = \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) e^{2i\theta(\mathbf{x})}, \\
 U_{\phi}^+ \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\phi} &= a_{\alpha\beta}(\phi(\mathbf{x})) \hat{\eta}_{\beta k}(\mathbf{x}), \quad U_{\phi}^+ \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\phi} = a_{\alpha\beta}(\phi(\mathbf{x})) \hat{\eta}'_{\beta k}(\mathbf{x}),
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$U_{\phi}^+ \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\phi} = a_{\alpha\beta}(\phi(\mathbf{x})) \hat{\chi}_{\beta k}(\mathbf{x}),$$

$$U_{\phi}^+ \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\phi} = a_{\alpha\beta}(\phi(\mathbf{x})) \hat{\eta}_{\beta k}(\mathbf{x}), \quad U_{\phi}^+ \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\phi} = a_{\alpha\beta}(\phi(\mathbf{x})) \hat{\eta}'_{\beta k}(\mathbf{x}), \tag{4}$$

$$U_{\phi}^+ \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\phi} = a_{\alpha\beta}(\phi(\mathbf{x})) \hat{\chi}_{\beta k}(\mathbf{x}),$$

$$U_{\xi}^+ \hat{\eta}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\xi} = \alpha^2(\mathbf{x}) \alpha_{lk}(\mathbf{x}) \hat{\eta}_{\alpha l}(\mathbf{x}'(\mathbf{x})), \quad U_{\xi}^+ \hat{\eta}'_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\xi} = \alpha^2(\mathbf{x}) \alpha_{lk}(\mathbf{x}) \hat{\eta}'_{\alpha l}(\mathbf{x}'(\mathbf{x})),$$

$$U_{\xi}^+ \hat{\chi}_{\alpha k}(\mathbf{x}) U_{\xi} = \alpha^2(\mathbf{x}) \alpha_{lk}(\mathbf{x}) \hat{\chi}_{\alpha l}(\mathbf{x}'(\mathbf{x})),$$

де $\alpha(\mathbf{x}) = \det(\hat{\alpha}(\mathbf{x}))$, $\alpha_{ik}(\mathbf{x}) = \partial x'_k(\mathbf{x}) / \partial x_i$ -- величини, пов'язані з перетвореннями довільних деформацій.

На основі цих величин, що грають роль параметрів порядку, можна побудувати додаткові термодинамічні параметри. Побудуємо одиничний спіновий вектор d_{α} за формулою:

$$d_{\alpha}(\mathbf{x}) = D_{\alpha}(\mathbf{x}) / D(\mathbf{x}), \quad D_{\alpha}(\mathbf{x}) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \eta_{\beta k}(\mathbf{x}) \bar{\eta}_{\gamma k}(\mathbf{x}), \quad D^2(\mathbf{x}) = D_{\beta}(\mathbf{x}) D_{\beta}(\mathbf{x}). \tag{5}$$

Цей вектор характеризує спінову анізотропію розглянутого стану. Використовуючи формалізм варійованого операторів, отримаємо комутаційні співвідношення для варійованого оператора $\hat{d}_{\alpha}(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned}
 \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{n}(\mathbf{x}), \hat{d}_{\alpha}(\mathbf{x}')] &= 0, \\
 \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{s}_{\alpha}(\mathbf{x}), \hat{d}_{\beta}(\mathbf{x}')] &= \varepsilon_{\alpha\beta\lambda} \hat{d}_{\lambda}(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \\
 \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{\pi}_i(\mathbf{x}), \hat{d}_{\alpha}(\mathbf{x}')] &= -i\hat{d}_{\alpha}(\mathbf{x}) \nabla_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').
 \end{aligned} \tag{6}$$

Крім цього дійсного одиничного вектора слід ввести ще один просторовий фазово неінваріантний вектор. Цей новий вектор визначається за формулою:

$$c_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) = \chi^{-1/2}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \chi_{ai}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) d_\alpha(\mathbf{x}, \hat{\rho}), \quad (7)$$

де $\chi(\mathbf{x}, \hat{\rho}) = \chi_{ai}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \chi_{ai}^*(\mathbf{x}, \hat{\rho})$.

Знову використовуючи метод варіювання оператора побудуємо комутаційні співвідношення для варіюваного оператора $\hat{c}_i(\mathbf{x}, \hat{\rho})$:

$$\begin{aligned} \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{n}(\mathbf{x}), \hat{c}_i(\mathbf{x}', \hat{\rho})] &= 2\hat{c}_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \\ \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{s}_\alpha(\mathbf{x}), \hat{c}_i(\mathbf{x}', \hat{\rho})] &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{Sp} \hat{\rho} [\hat{\pi}_i(\mathbf{x}), \hat{c}_k(\mathbf{x}', \hat{\rho})] = i(\nabla_i \hat{c}_k(\mathbf{x}, \hat{\rho}) - \nabla_k \hat{c}_i(\mathbf{x}, \hat{\rho})) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - ic_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \nabla_k \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

Виходячи з формули $\dot{A}(\mathbf{x}) = i \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{H}, \hat{A}(\mathbf{x})] = i [d^3 x' \text{Sp} \hat{\rho} [\hat{\varepsilon}(\mathbf{x}'), \hat{A}(\mathbf{x})]]$, отримаємо рівняння для вектора $c_i(\mathbf{x}, \hat{\rho})$:

$$\dot{c}_i = 2i \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} c_i + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k c_i + \nabla_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} c_k.$$

Вектор c_i – комплексний вектор. Тому замість цього вектора зручно ввести два дійсних вектора a_i та b_i таким чином щоб $c_i = a_i + ib_i$.

Використовуючи ці два вектори побудуємо дійсні термодинамічні величини, зв'язані з симетрією стану рівноваги розглянутої фізичної системи. Визначимо зараз одиничні взаємно ортогональні вектори співвідношеннями:

$$\begin{aligned} m_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \bar{\xi}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \bar{\xi}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \right\}^{-1/2} (\xi_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) + \bar{\xi}_i(\mathbf{x}, \hat{\rho})), \\ n_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 - \bar{\xi}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \bar{\xi}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \right\}^{-1/2} (\bar{\xi}_i(\mathbf{x}, \hat{\rho}) - \xi_i(\mathbf{x}, \hat{\rho})), \end{aligned}$$

де $\xi_i = a_i / a$, $\bar{\xi}_i = b_i / b$.

Крім одиничних векторів також можна визначити три скалярні додаткові термодинамічні величини. Ці величини характеризують взаємне розташування осей симетрії куперівської пари і розміри цих осей. Назвемо ці параметри конформаційними ступенями свободи. Вони виражаються через параметр порядку формулами:

$$\begin{aligned} q(\mathbf{x}, \hat{\rho}) &= \frac{1}{2} \left(1 - \bar{\xi}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \bar{\xi}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \right), \\ u(\mathbf{x}, \hat{\rho}) &= 2a(\mathbf{x}, \hat{\rho}) (1 - q(\mathbf{x}, \hat{\rho}))^{1/2}, \quad v(\mathbf{x}, \hat{\rho}) = 2b(\mathbf{x}, \hat{\rho}) q^{1/2}(\mathbf{x}, \hat{\rho}) \end{aligned}$$

де $a(\mathbf{x}, \hat{\rho})$, $b(\mathbf{x}, \hat{\rho})$ - модулі дійсної та мнімої частин параметра порядку.

Таким чином рівноважний стан розглянутої рідини характеризується набором адитивних інтегралів руху і додатковими термодинамічними параметрами - одиничними спіновим і просторовим векторами і трьома конформаційними параметрами. Виходячи з визначень всіх цих фізичних величин сформулюємо гідродинамічні рівняння для такої рідини.

Рівняння бездисипативної гідродинаміки

Рівняння бездисипативної гідродинаміки для надплинної рідини з конформаційними ступенями свободи мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma} &= -\nabla_k \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \sigma \right), \quad \dot{\zeta}_a = -\nabla_k \zeta_{ak}; a = \alpha, i, 4; \\ \dot{d}_\alpha &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial d_\beta} d_\gamma + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k d_\alpha, \\ \dot{m}_i &= -2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \ell n_i + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k m_i + f_{kji} \nabla_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \\ \dot{n}_i &= 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \ell m_i + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k n_i + g_{kji} \nabla_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \\ \dot{q} &= -4 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \{q(1-q)\}^{1/2} o + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k q - 2q(1-q) h_{ik} \nabla_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \\ \dot{u} &= 2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \{q(1-q)\}^{-1/2} \kappa + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k u + u r_{ik} \nabla_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \\ \dot{\mathbf{v}} &= -2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} \{q(1-q)\}^{-1/2} \varsigma + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k} \nabla_k \mathbf{v} + \mathbf{v} s_{ik} \nabla_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \end{aligned} \quad (9)$$

де нами введені такі позначки

$$\begin{aligned} \ell &= qu / \mathbf{v} + (1-q) \mathbf{v} / u, \quad o = qu / \mathbf{v} - (1-q) \mathbf{v} / u \\ f_{jki} &= m_i \delta_{kj}^\perp(m) - q(m_i n_k + m_k n_i) m_j, \\ g_{jki} &= n_i \delta_{kj}^\perp(n) - (1-q)(m_i n_k + m_k n_i) n_j, \\ \kappa &= q^2 u^2 / v - (1-q)^2 v, \quad \varsigma = q^2 u - (1-q)^2 v^2 / u, \\ h_{ik} &= m_i m_k - n_i n_k, \quad r_{ik} = m_i m_k - \{q(1-q)\}^{1/2} (m_i n_k + m_k n_i), \\ s_{ik} &= n_i n_k - \{q(1-q)\}^{1/2} (m_i n_k + m_k n_i). \end{aligned}$$

Вирази для потоків $\zeta_{ak} \equiv \{j_{\alpha k}, t_{ik}, i_k\}$ адитивних інтегралів руху можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} i_k &= 2\ell \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k n_j} m_j - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k m_j} n_j \right) + n \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \\ j_{\alpha k} &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} d_\beta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k d_\alpha} + s_\alpha \frac{\partial \varepsilon}{\partial \pi_k}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$t_{ik} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial d_\alpha} - \nabla_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_j d_\alpha} \right) d_\alpha \delta_{ik} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial m_j} - \nabla_l \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_l m_j} \right) f_{ikj} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_j} - \nabla_l \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_l n_j} \right) g_{ikj} + \\ + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k d_\alpha} \nabla_i d_\alpha + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k m_j} \nabla_i m_j + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k n_j} \nabla_i n_j + \frac{\partial \varepsilon}{\partial u} u r_{ik} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{v}} \mathbf{v} s_{ik} - 2q(1-q) \frac{\partial \varepsilon}{\partial q} h_{ik}.$$

Спектри власних коливань

У якості функціоналу енергії ε тут можна взяти модельний вигляд

$$\varepsilon(x) = \frac{\pi_i^2(x)}{2\rho(x)} + \frac{s_\alpha^2(x)}{2\chi(x)},$$

$$\Phi(\rho(x), \sigma(x), d_\alpha(x), n_i(x), \nabla n_i(x), m_i(x), \nabla m_i(x), q(x), u(x), \mathbf{v}(x)),$$

$$\rho(x) = m n(x).$$

Для того щоб отримати спектри власних коливань лінеарізуємо рівняння (9) поблизу стану рівноваги. У цьому стані виконуються співвідношення

$$\pi_k = \mathbf{v}_k = s_\alpha = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial d_\alpha} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_k d_\alpha} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial d_\alpha \partial \nabla_k d_\alpha} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial n_k} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_l n_k} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial n_k \partial \nabla_l n_j} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_k} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla_l m_k} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_k \partial \nabla_l m_j} = 0, \quad q = \frac{1}{2}.$$

Ці умови означають, що у стані рівноваги середовище однорідно і не деформовано.

Лінеарізуємо рівняння (9) вони приймуть вигляд

$$\delta \dot{\sigma}(x, t) = -\sigma \nabla_k \delta \mathbf{v}_k(x, t), \quad \delta \dot{n}(x, t) = -n \nabla_k \delta \mathbf{v}_k(x, t), \quad \delta \dot{s}_\alpha(x, t) = -s_\alpha(x, t) \nabla_i \delta \mathbf{v}_i(x, t) \\ mn \delta \dot{\mathbf{v}}_i(x, t) = -\nabla_l \delta t_{il}(x, t), \quad \delta \dot{d}_\alpha(x, t) = \delta \mathbf{v}_k(x, t) \nabla_k d_\alpha(x, t)$$

$$\delta \dot{n}_j(x, t) = -g_{ilj} \nabla_i \delta \mathbf{v}_l(x, t), \quad \delta \dot{m}_j(x, t) = -f_{ilj} \nabla_i \delta \mathbf{v}_l(x, t), \quad (12)$$

$$\delta \dot{u}(x, t) = -r_{ij} \nabla_j \delta \mathbf{v}_i(x, t), \quad \delta \dot{\mathbf{v}}(x, t) = -s_{ij} \nabla_j \delta \mathbf{v}_i(x, t), \quad \delta \dot{q}(x, t) = -h_{ij} \nabla_j \delta \mathbf{v}_i(x, t).$$

Де

$$\delta t_{il}(x, t) = \delta_{il} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \delta n(x, t) + \frac{\partial P}{\partial \sigma} \delta \sigma(x, t) \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial q^2} h_{il} \delta q(x, t) + u \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u^2} r_{il} \delta u(x, t) + \mathbf{v} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \mathbf{v}^2} s_{il} \delta \mathbf{v}(x, t)$$

$$f_{jki} = m_i \delta_{kj}^\perp(m) - \frac{1}{2} (m_i n_k + m_k n_i) m_j,$$

$$g_{jki} = n_i \delta_{kj}^{\perp} - \frac{1}{2} (m_i n_k + m_k n_i) n_j,$$

$$h_{ik} = m_i m_k - n_i n_k, \quad r_{ik} = m_i m_k - \frac{1}{2} (m_i n_k + m_k n_i),$$

$$s_{ik} = n_i n_k - \frac{1}{2} (m_i n_k + m_k n_i).$$

Тут ми врахували що $q = 1/2$ але не врахували що $s_{\alpha} = 0$.

Переходимо в рівняннях (12) до Фур'є-представлення і після підстановки модельного виду для функціоналу енергії та обліку умов (11) отримуємо систему лінеаризованих рівнянь

$$\omega \delta n(k, \omega) = k_l n \mathbf{v}_l(k, \omega), \quad \omega \delta \sigma(k, \omega) = k_l \sigma \mathbf{v}_l(k, \omega),$$

$$\omega \delta s_{\alpha}(k, \omega) = 0 \quad \omega \delta d_{\alpha}(k, \omega) = k_l d_{\alpha} \delta \mathbf{v}_l(k, \omega)$$

$$\begin{aligned} \omega m n \delta \mathbf{v}_i(k, \omega) = & k_i \left(\frac{\partial P}{\partial n} \delta n(k, \omega) + \frac{\partial P}{\partial \sigma} \delta \sigma(k, \omega) \right) + \\ & + u \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u^2} r_{ij} k_j \delta u(k, \omega) + \mathbf{v} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \mathbf{v}^2} s_{ij} k_j \delta \mathbf{v}(k, \omega) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial q^2} h_{ij} k_j \delta q(k, \omega) \end{aligned}$$

$$\omega \delta n_j(k, \omega) = -g_{\lambda l j} k_{\lambda} \delta \mathbf{v}_l(k, \omega),$$

$$\omega \delta m_j(k, \omega) = -f_{\lambda l j} k_{\lambda} \delta \mathbf{v}_l(k, \omega),$$

$$\omega \delta u(k, \omega) = r_{ij} k_i \delta \mathbf{v}_j(k, \omega), \tag{13}$$

$$\omega \delta \mathbf{v}(k, \omega) = s_{ij} k_i \delta \mathbf{v}_j(k, \omega),$$

$$\omega \delta q(k, \omega) = h_{ij} k_i \delta \mathbf{v}_j(k, \omega).$$

Спінова підсистема може бути розглянута окремо (вона не коругує з іншими рівняннями id_a). В просторовій підсистемі в рівнянні (13) для щільності імпульсу можна виключити інші величини і отримати систему лінійних однорідних рівнянь типу

$$\delta \mathbf{v}_j(k, \omega) A_{ij}(k, \omega) = 0$$

$$A_{ij}(k, \omega) \equiv \left(\omega^2 \delta_{ij} - k_i k_j c^2 - R_i(k) R_j(k) - S_i(k) S_j(k) - H_i(k) H_j(k) \right) \tag{14}$$

Тут використані величини

$$c^2 = \frac{n}{\rho} \frac{\partial P}{\partial n} + \frac{\sigma}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \sigma}$$

$$S_i(k) \equiv v \left[n_i \bar{n} \bar{k} - \frac{1}{2} (n_i \bar{m} \bar{k} + \bar{n} \bar{k} m_i) \right] \sqrt{V},$$

$$R_i(k) \equiv u \left[m_i \bar{m} \bar{k} - \frac{1}{2} (n_i \bar{m} \bar{k} + \bar{n} \bar{k} m_i) \right] \sqrt{U},$$

$$H_i(k) \equiv -\frac{1}{2} \left[n_i \bar{n} \bar{k} - m_i \bar{m} \bar{k} \right] \sqrt{H}.$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u^2} \equiv U, \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} \equiv V, \quad \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial q^2} \equiv H.$$

Щоб знайти нетривіальні рішення системи (14) необхідно прирівняти нулю її детермінант. Визначивши детермінант і прирівнявши його до нуля отримаємо дисперсійне рівняння для власних коливань

$$\det A = \frac{1}{6} \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{mnp} \left(\omega^2 \delta_{ij} - k_i k_j c^2 - Q_i^s(k) Q_m^s(k) \right) \times$$

$$\times \left(\omega^2 \delta_{kn} - k_k k_n c^2 - Q_k^r(k) Q_n^r(k) \right) \times$$

$$\times \left(\omega^2 \delta_{ip} - k_l k_p c^2 - Q_l^t(k) Q_p^t(k) \right) \equiv \omega^6 I_6 + \omega^4 I_4 + \omega^2 I_2 + I_0 = 0$$

Де

$$R_i(k) R_j(k) + S_i(k) S_j(k) + H_i(k) H_j(k) \equiv Q_i^s(k) Q_j^s(k),$$

$$I_6 = 1,$$

$$I_4 = -k^2 c^2 - R_i^2(k) - S_i^2(k) - H_i^2(k) < 0,$$

$$I_2 = c^2 \left\{ [\bar{k} \times \bar{R}]^2 + [\bar{k} \times \bar{S}]^2 + [\bar{k} \times \bar{H}]^2 \right\} > 0,$$

$$I_0 = -c^2 \left\{ [\bar{k} (\bar{R} \times \bar{S})]^2 + [\bar{k} (\bar{R} \times \bar{H})]^2 + [\bar{k} (\bar{S} \times \bar{H})]^2 \right\} < 0.$$

Рівняння (16) є бікубічним рівнянням, що допускає як аналітичне рішення так і чисельне. У формулах (17) перейдемо до подання сферичних координат $\bar{e} \bar{m} = \sin \theta \cos \phi$, $\bar{e} \bar{n} = \sin \theta \sin \phi$, $\bar{e} \bar{l} = \cos \theta$, $\bar{e} = \bar{k} / k$;

$$I_4(\theta, \phi) = -k^2 c^2 \left\{ 1 + \lambda_1 \left[1 - \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \frac{1}{4} \sin^2 \theta + \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \right] + \right.$$

$$\left. + \lambda_2 \left[1 - \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \frac{1}{4} \sin^2 \theta - \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \right] + \lambda_3 \sin^2 \theta \right\}$$

$$I_2(\theta, \phi) = k^4 c^4 \left\{ \lambda_1 \left[\frac{1}{4} + \sin^2 \phi - \sin \phi \cos \phi - \sin^2 \theta \sin^2 \phi (\sin \phi - \cos \phi)^2 \right] + \right. \\ \left. + \lambda_2 \left[\frac{1}{4} + \cos^2 \phi + \sin \phi \cos \phi - \sin^2 \theta \cos^2 \phi (\sin \phi + \cos \phi)^2 \right] + \right. \\ \left. + \lambda_3 \left[1 - \sin^2 \theta \cos^2 2\phi \right] \right\} \sin^2 \theta, \quad (18)$$

$$I_0(\theta, \phi) = -k^6 c^6 \sin^4 \theta \cos^2 \theta \left\{ \frac{1}{2} \lambda_1 \lambda_2 \sin^2 \left(\frac{\pi}{4} - 2\phi \right) + \right. \\ \left. + \lambda_1 \lambda_3 \sin^4 \left(\frac{\pi}{4} - \phi \right) + \lambda_2 \lambda_3 \cos^4 \left(\frac{\pi}{4} - \phi \right) \right\}.$$

Тут введені позначення

$$\lambda_1 \equiv \frac{u^2}{c^2} U, \quad \lambda_2 \equiv \frac{v^2}{c^2} V, \quad \lambda_3 \equiv \frac{q^2}{c^2} H.$$

В результаті отримуємо бікубічне дисперсійне рівняння

$$\omega^6 + I_4(\theta, \phi) \omega^4 + I_2(\theta, \phi) \omega^2 + I_0(\theta, \phi) = 0 \quad (20)$$

Аналіз дискримінанта рівняння (19) призводить до приведенного кубічного рівняння

$$y^3 + \tau y + z = 0,$$

де

$$\tau = I_2 - I_4^2 / 3 \quad z = \frac{2}{27} I_4^3 - I_4 I_2 / 3 + I_0$$

аналитичне рішення котрого відомо [7]

$$y_k = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{3} I_4^2 - I_2 \right) \cos \frac{1}{3} (\psi + 2(k-1)\pi)$$

де

$$\cos \psi = -\frac{z}{2\xi} \quad \xi = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} I_4^2 - I_2 \right) \right]^{3/2}$$

А рішення вихідного рівняння

$$\omega_k^2 = y_k - \frac{I_4}{3} \equiv c_k^2(\theta, \phi) k^2,$$

І остаточно

$$\left(\omega^2 - c_1^2 k^2 \right) \left(\omega^2 - c_2^2 k^2 \right) \left(\omega^2 - c_3^2 k^2 \right) = 0 \quad (21)$$

З (21) видно що в такій рідині спостерігаються всі три відомих типів звуку. Крім того слід зазначити що в розглянутому окремому випадку виникають коливання подібні коливань в нематичних рідких кристалах.

Покажемо на закінчення цікаву комп'ютерну графіку акустичних спектрів (залежність швидкостей звуків надплинної фермі-рідини від азимутального та полярного кутів сферичної системи координат):

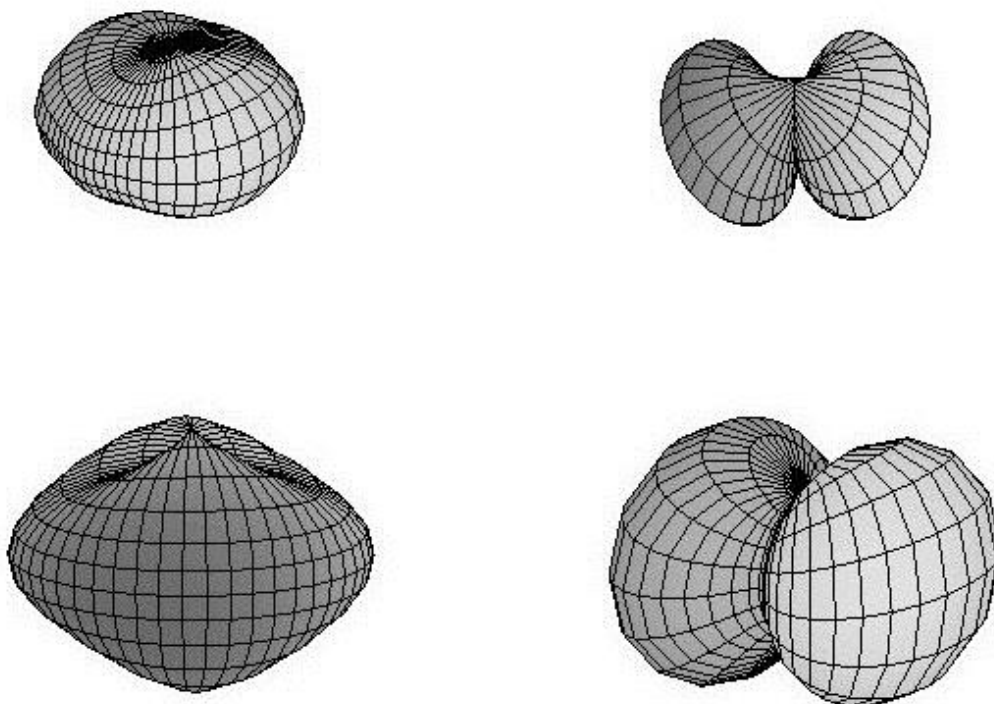


Рис. 1. Швидкості звуків у залежності від кутів сферичної системи координат:

Верхній рядок $Y(\theta, \phi) = \sqrt{2 + 3\sin^4(\theta)\sin^2(\phi)}$, $Y(\theta, \phi) = \sin(\theta)\cos(\phi)$

Нижній рядок $Y(\theta, \phi) = \sqrt{1 + \sin^2(\theta)\cos^2(\phi)}$, $Y(\theta, \phi) = \sqrt{1 + 10\sin^2(\theta)\sin^2(\phi)}$. При побудові використовували математичний пакет Maple.

Висновки

1. В цій роботі в рамках фермі-рідинного підходу побудовано теорію квантової рідини в А-подібній фазі з урахуванням впливу на її властивості термодинамічних параметрів, пов'язаних з конформаційними ступенями свободи. За надплинні своітва He^3A відповідає куперівське спарювання атомів He^3 . Куперівська пара, що утворюється атомами He^3 , являє собою молекулоподібне утворення, що має форму і розмір.
2. Для вирішення завдання введені нові параметри порядку на яких будуються додаткові параметри.
3. Побудовано систему рівнянь гідродинаміки для нових типів параметрів порядку, що враховує вплив конформаційних ступенів свободи. До основних рівнянь гідродинаміки додані рівняння для додаткових параметрів.
4. Отримано дисперсійне рівняння для такої рідини. Його розв'язками є акустичні коливання, що відповідають трьом звукам в надплинних рідинах. Обчислення велось для модельного функціоналу.
5. За допомогою математичного пакета Maple промодельовані залежності швидкостей звуку від полярного і азимутального кутів сферичної системи координат. В роботі наведені деякі результати.
6. Виявлена аналогія між розглянутою фермі-рідиною і нематичним кристалом. Подібну фазу квантової рідини можна розглядати як надплинний рідкий кристал.

References

1. M.Yu.Kovalevsky, N.N. Chekanova, A.A. Rozkov. Problems Of Atomic Science And Technology, **6**, 351, (2001).
2. A.A. Rozhkov, N.N. Chekanova, M.Yu. Kovalevsky. Bulletin of KSTU. **2(15)**, 218, (2002). (A.A. Рожков, Н.Н. Чеканова, М.Ю. Ковалевский. Вестник ХГТУ. **2 (15)**, 218 (2002)) [in Russian]
3. V.V. Krasilnikov, S.V. Peletminsky, A.A. Rozhkov, A.A. Yatsenko. Physics Of Elementary Particles And Atomic Nuclei, **19, 6**, 1440, (1988).
4. V.V. Krasilnikov, A.A. Rozhkov, A.A. Yatsenko. FNT, **16, 11**, 1368. (1990).
6. M.Yu. Kovalevsky, A.A. Rozhkov. FNT, **21, 11**, 1138. (1995).
7. M.Yu. Kovalevsky, A.L. Shishkin. Scientific bulletin of BelSU. Ser. Physics, **2(15)**, 59, (2001).
8. I. N. Bronstein, K.A. Semendyaev. A guide to mathematics for engineers and students of technical colleges. (GITTL, Moscow, 1957) 138p. (И. Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. *Руководство по математике для инженеров и студентов технических вузов.* (ГИТТЛ, Москва)) [in Russian]

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

журналу «Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна». Серія «Фізика»

У журналі «Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна». Серія «Фізика» друкуються статті та стислі за змістом повідомлення, в яких наведені оригінальні результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також аналітичні огляди літературних джерел з різноманітних актуальних проблем фізики за тематикою видання.

Мова статей – українська, англійська та російська.

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 і серед них: методологія та історія фізики, математичні методи фізичних досліджень, методика викладання фізики у вищій школі, техніка та методика фізичного експерименту тощо.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ СТАТЕЙ

Загальний обсяг тексту рукопису статті повинен займати не більше, ніж 15 сторінок.

Рукопис статті складається з титульної сторінки, на якій вказано: назва статті; ініціали, прізвища та ORCID всіх авторів, поштова адреса установи, в якій була виконана робота; класифікаційний індекс за системами PACS та УДК; анотації із ключовими словами на окремому аркуші з прізвищем та ініціалами авторів і назвою статті, викладені українською, російською та англійською мовами; основний текст статті; список літератури; підписи під рисунками; таблиці; рисунки: графіки, фотознімки.

Анотація українською мовою повинна бути за об'ємом не менш ніж 1800 символів. Стаття повинна бути структурована. Висновки потрібно пронумерувати та в них повинні бути висновки, а не переписана анотація.

Електронний варіант рукопису статті повинен відповідати таким вимогам: текст рукопису статті повинен бути набраний у форматі MicrosoftWord версії 2013, вирівнювання тексту повинне бути здійснене за лівим краєм, гарнітура TimesNewRoman, без прописних букв у назвах, букви звичайні рядкові, з полями ліворуч, праворуч, зверху і знизу по 2,5 см, формули повинні бути набрані в MathType (не нижче версії 6,5), у формулах кирилиця не допускається, символи з нижніми і верхніми індексами слід набирати в MicrosoftWord, ширина формули не більше 70 мм, графіки та фотографії необхідно подавати в графічному форматі, розрізнення не менше 300 dpi, поширення файлів повинно бути *.jpg, шириною в одну чи дві колонки, для однієї колонки розміри: завширшки 8 см, для двох колонок – 16 см. Масштаб на мікрофотографіях необхідно представляти у вигляді масштабної лінійки.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ГРАФІКІВ

Товщина ліній не більше 0,5 мм, але не менше 0,18 мм. Величина літер на підписах до рисунків не більш 14 pt, але не менше 10 pt, гарнітура Arial.

ПРИКЛАД ОФОРМЛЕННЯ СПИСКУ ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теорія пружності, 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 роздруковані примірники рукопису статті, які підписані її авторами.
2. Електронна версія рукопису та дані щодо контактів для спілкування з її авторами. Для цього потрібно надіслати електронною поштою, тільки на адресу physics.journal@karazin.ua.
3. Направлення від установи, де була виконана робота, і акти експертизи у двох примірниках; адресу, прізвище, повне ім'я та батькові авторів; номери телефонів, E-mail, а також зазначити автора рукопису, відповідального за спілкування з редакцією журналу.

Матеріали рукопису статті потрібно направляти за адресою: Редакція журналу «Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія: фізика», Лебедєву С.В., фізичний факультет, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. тел. (057)-707-53-83.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ СТАТЕЙ

журнала «Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина». Серия «Физика»

В журнале «Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина». Серия «Физика» печатаются статьи и короткие по содержанию сообщения, в которых приведены оригинальные результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также аналитические обзоры литературных источников по различным актуальным проблемам физики по тематике издания.

Язык статей - украинский, английский и русский.

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛА

1. Теоретическая физика.
2. Физика твердого тела.
3. Физика низких температур.
4. Физика магнитных явлений.
5. Оптика и спектроскопия.
6. Общие вопросы физики и среди них: методология и история физики, математические методы физических исследований, методика преподавания физики в высшей школе, техника и методика физического эксперимента.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ СТАТЬИ

Общий объем текста рукописи статьи должен занимать не более 15 страниц.

Рукопись статьи состоит из титульного листа, на котором указано: название статьи; инициалы, фамилии и ORCID всех авторов, почтовый адрес учреждения, в котором была выполнена работа; классификационный индекс по системам PACS и УДК; аннотации с ключевыми словами на отдельном листе с фамилией и инициалами авторов и названием статьи, изложенные на украинском, русском и английском языках; основной текст статьи; список литературы; подписи под рисунками; таблицы; рисунки: графики, фотоснимки.

Аннотация на украинском языке должна быть по объему не менее чем 1800 символов. Статья должна быть структурирована. Выводы нужно пронумеровать и в них должны быть выводы, а не переписанная аннотация.

Электронный вариант рукописи статьи должен соответствовать следующим требованиям: текст рукописи статьи должен быть набран в формате MicrosoftWord версии 2013, выравнивание текста должно быть осуществлено по левому краю, гарнитура TimesNewRoman, без прописных букв в названиях, буквы обычные строчные, с полями слева, справа, сверху и снизу по 2,5 см, формулы должны быть набраны в MathType (не ниже версии 6,5), в формулах кириллица не допускается, символы с нижними и верхними индексами следует набирать в MicrosoftWord, ширина формулы не более 70 мм, графики и фотографии необходимо подавать в графическом формате, разрешение не менее 300 dpi, расширение файлов должно быть *.jpg, шириной в одну или две колонки, для одной колонки размеры: ширина 8 см, для двух колонок - 16 см. Масштаб на микрофотографиях необходимо представлять в виде масштабной линейки.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ГРАФИКОВ

Толщина линий не более 0,5 мм, но не менее 0,18 мм. Размер букв на подписях к рисункам не больше 14 pt, но не менее 10 pt, гарнитура Arial.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СПИСКА ЛИТЕРАТУРЫ

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.

В РЕДАКЦИЮ ПРЕДОСТАВЛЯЕТСЯ

1. Два распечатанные экземпляра рукописи статьи, подписанные ее авторами.
2. Электронная версия рукописи и контактные данные для общения с ее авторами. Для этого необходимо отправить рукопись по электронной почте, на адрес physics.journal@karazin.ua.
3. Направление от учреждения, где была выполнена работа, и акты экспертизы в двух экземплярах; адрес, фамилия, полное имя и отчество авторов; номера телефонов, E-mail, а также указать автора рукописи, ответственного за общение с редакцией журнала.

Материалы рукописи статьи необходимо направлять по адресу: Редакция журнала «Вестник Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Серия «Физика», Лебедеву С.В., физический факультет, площадь Свободы, 4, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина. тел. (057)-707-53-83.

INFORMATION FOR THE AUTHORS OF THE ARTICLES

The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics

The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics publishes articles and concise messages that contain original results of theoretical and experimental studies, as well as analytical reviews of literary sources on various topical issues of physics on the subject of the publication.

The language of the articles is Ukrainian, English and Russian.

TOPIC OF THE JOURNAL

1. Theoretical physics.
2. Solid state physics.
3. Physics of low temperatures.
4. Physics of magnetic phenomena.
5. Optics and spectroscopy.
6. General issues of physics and among them: methodology and history of physics, mathematical methods of physical research, methods of teaching physics in high school, technique and methods of physical experiment, etc.

REQUIREMENTS FOR ARTICLES

The total volume of the manuscript should be no more than 15 pages.

The manuscript of the article consists of a cover page, which states: the title of the article; the initials, surnames and ORCID of all authors, the mailing address of the institution where the work was performed; classification index for PACS and UDC systems; annotations with keywords on a separate sheet with the author's surname and initials and article title, set out in Ukrainian, Russian and English; the main text of the article; list of references; captions under figures; tables; figures: graphics, photographs.

The abstract in Ukrainian should be at least 1800 characters in length. The article should be structured. The conclusions should be numbered and should contain the conclusions, not the rewritten abstract.

The electronic version of the manuscript should meet the following requirements: the text of the manuscript should be typed in MicrosoftWord 2013. The text should be left-aligned, the TimesNewRoman font, without uppercase letters, lowercase letters, left, right, right and 2.5 cm below, formulas must be typed in MathType (not lower than 6.5), Cyrillic not allowed, characters with lower and upper indexes should be typed in MicrosoftWord, formula width is not more than 70 mm, graphics and photos need n should be given in graphical format, with a resolution of at least 300 dpi, file distribution should be *.jpg, width of one or two columns, for one column the sizes: 8 cm wide, for two columns - 16 cm wide. The scale on the micrographs should be represented as a scale bar.

REQUIREMENTS FOR THE GRAPHS

The thickness of the lines is not more than 0.5 mm, but not less than 0.18 mm. The size of the letters on the captions to the drawings is not more than 14 pt, but not less than 10 pt, the Arial headset.

EXAMPLE OF THE REFERENCES

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.

PROVIDED TO THE EDITOR

1. Two printed copies of the manuscript signed by authors.
2. Electronic version of the manuscript and contact information for communication with authors. To do this, you need to send an email only to physics.journal@karazin.ua.
3. Directions from the institution where the work was performed and expert acts in two copies; the name, full name and patronymic of the author; telephone numbers, E-mail, and indicate the author of the manuscript responsible for communicating with the journal.

The materials of the manuscript should be sent to the following address: Editorial of The The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics, S.V. Lebedev, Faculty of Physics, Svobody Square, 4, V.N. Karazin Kharkiv National University. tel. (057) -707-53-83.

Наукове видання

Вісник Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

Серія “Фізика”
випуск 32

Збірник наукових праць

Англійською, українською та російською мовами.

Комп’ютерне верстання К.О.Мозуль

Підписано до друку . Формат 60x84 1/8.Папір офсетний.

Друк цифровий.

Ум. друк. арк. 13,9. Обл.-вид. арк 17,4

Наклад 100 пр. Зам. №

61022, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна
Видавництво

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна

61022, Харків, майдан Свободи, 4. Тел.+38-057-705-24-32
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.09