

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

Серія “Фізика”

Випуск 38

Серія започаткована 1998 р.

Харків 2023

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 у галузі фізико-математичних наук (104 Фізика та астрономія). Наказ МОН України № 409 від 17.03.2020.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 8 від 01 травня 2023 р.)

Головний редактор

Вовк Р.В. – член-кореспондент НАН України, академік ТАНУ, доктор фіз.-мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Заступник головного редактора

Пойда В.П. – доктор техн. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Відповідальний секретар редколегії

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

Технічний редактор

Шурінов Р.В. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, 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

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, завідувач відділом, 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

Шкловський В.А. – доктор фіз.-мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

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

ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Ямпольський В.О. – член-кореспондент НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор,

ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакції:

Майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет. Тел.: +38 (057)-707-56-76.

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

Веб-сторінка: <http://periodicals.karazin.ua/eejp> (Open Journal System)

ISSN 2222-5617

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

The Journal of V. N. Karazin

Kharkiv

National

University

Series “Physics”

Volume 38

The series has started 1998 year

Kharkiv 2023

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 (104 Physics and astronomy) 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 № 8 dated 01 May 2023.

Editor-in-Chief

Vovk R.V. – Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Academic TAU, Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Deputy Editor-in-Chief

Poida V.P. – Doctor of Science (Tech.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Executive Managing Editor

Korshak V.F. – Doctor of Philosophy (Phys.-Math.), Associated Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Technical Editor

Shurinov R.V. – Doctor of Philosophy (Phys.-Math.), Associated Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial Board

Boiko Yu.I. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Gurevich Yu.G. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, Center for Research and Advanced, Mexico

Zyman Z.Z. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Lazorenko O.V. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Associated Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Parhomenko O.O. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, NSC "Kharkiv Institute of Physics & Technology", Ukraine

Petchenko O.M. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, O.M. Beketov National University of Urban Economy, Ukraine

Portnoi M.Yu. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, University of Exeter, UK

Rozhko S.M. – Doctor of Physics (Phys.-Math.), Professor, London Centre for Nanotechnology, UK

Sokolenko V.I. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Head of the department, NSC KIPT, Ukraine

Chroneos A. – Doctor of Physics (Phys.-Math.) Professor, Imperial College, UK

Feher A. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Kosice, Slovakia

Fedorov P.M. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Shklovskij V.A. – Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Shkuratov J.G. – Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Yampol'skii V.A. – Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Doctor of Science (Phys.-Math.), Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial address:

Svobody Sq. 4, 61022 Kharkiv, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, Department of Physics, +38 (057)-707-53-83.

Certificate of registration KB number 21573-11473P on 20.08.2015

© V.N. Karazin Kharkiv National University,
design, 2023

Content

<i>M.O. Azarenkov, G.Ya. Khadzhai, A.V. Matsepulin, M.V. Korobkov, A.O. Komisarov, A.I. Rusalovich, Junyi Du, S.M. Kamchatnaya, A.Yu. Vragov, L.O. Pashchenko, V.Yu. Gres, E.S. Gevorkyan, R.V. Vovk.</i> Evolution of fluctuation conductivity of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals under the influence of medium doses of electron irradiation and doping with praseodymium	7
<i>M.V. Tkachenko.</i> Structural Changes in Ceramic Carbonized Hydroxyapatite as a Result of Long-Term Storage at Room Temperature	15
<i>Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk, B.V. Grinyov.</i> Electroacoustic Effect and Electrical Superconductivity of Metals	21
<i>I.G. Churilov, O.O. Nevgasimov, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.M. Sukhov</i> Morphological structure of the Pb island films melted on the Ta layer surface	25
<i>K.V. Martynova, O.I. Rohachova.</i> Concentration anomalies of galvanomagnetic properties of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ solid solutions based on Sb_2Te_3 in the $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ system	31

Зміст

<i>М.О. Азаренков, Г.Я. Хаджай, А.В. Маценулін, М.В. Коробков, А.О. Комісаров, А.І. Русалович, Јунуі Ду, С.М. Камчатна, О.Ю. Врагов, Л.О. Пащенко, В.Ю. Гресь, Е.С. Геворкян, Р.В. Вовк.</i> Еволюція флуктуаційної провідності монокристалів $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ під впливом середніх доз опромінення електронами та допування празеодимом	7
<i>М.В. Ткаченко.</i> Структурні зміни керамічного карбонізованого гідроксиapatиту внаслідок тривалого зберігання при кімнатній температурі	15
<i>Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Б.В. Гриньов.</i> Електроакустичний ефект і електрична надпровідність металів	21
<i>І.Г. Чурілов, О.О. Невгасимов, С.І. Петрушенко, С.В. Дукаров, В.М. Сухов.</i> Морфологічна структура острівцевих плівок свинцю, розплавлених на поверхні танталу	25
<i>К.В. Мартинова, О.І. Рогачова.</i> Концентраційні аномалії гальваномагнітних властивостей твердих розчинів на основі Sb_2Te_3 в системі $(Bi_{1-x}Sbx)_2Te_3$	31

Original article














In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-01>

UDC 539.374+669.715

PACS numbers: 74.72.-h

ЕВОЛЮЦІЯ ФЛУКТУАЦІЙНОЇ ПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta}$ ПІД ВПЛИВОМ СЕРЕДНІХ ДОЗ ОПРОМІНЕННЯ ЕЛЕКТРОНАМИ ТА ДОПУВАННЯ ПРАЗЕОДИМОМ

М.О. Азаренков^{1,2} , Г.Я. Хаджай¹ , А.В. Мацепулін¹ ,
М.В. Коробков¹ , А.О. Комісаров¹ , А.І. Русалович^{1,3} , Junyi Du^{1,4} ,
С.М. Камчатна^{1,3} , О.Ю. Врагов¹ , Л.О. Пащенко¹ , В.Ю. Гресь¹ ,
Е.С. Геворкян^{1,3,5} , Р.В. Вовк^{1,3} 

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

²Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
НАН України, 61108, вул. Академічна 1, м. Харків, Україна

³Український державний університет залізничного транспорту, 61050, площа Фейєрбаха, 7, Харків, Україна.

⁴Школа математичних наук Лоянського педагогічного університету, Лоян 471934, Китай

⁵Технологічний і гуманітарний університет імені Казімежа Пуласького в Радомі,
вулиця Stasieckiego 544, 26-600 Радом, Польща.

E-mail: rvvovk2017@gmail.com

Надійшла до редакції 09 березня 2023 р. Переглянуто 12 квітня 2023 р.

Прийнято до друку 17 квітня 2023 р.

Досліджено вплив середніх доз (від 10^{19} см⁻² до 10^{20} см⁻²) опромінення швидкими електронами та зміни концентрації празеодиму в інтервалі $0.0 \leq z \leq 0.5$ на надлишкову провідність оптимально допованих киснем монокристалів $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Показано, що опромінення електронами та збільшення ступеня допування празеодимом приводить до значного розширення температурного інтервалу існування надлишкової провідності, тим самим звужуючи область лінійної залежності $\rho(T)$ у аб-площині. Встановлено, що при дозах $0 \leq D \leq 6.5 \times 10^{19}$ см⁻² значення величини поперечної довжини когерентності $\xi_c(0)$ збільшується зі зростанням D приблизно в 3 рази та більш ніж у чотири рази у міру підвищення вмісту празеодиму у зразку до $z \approx 0.42$. При цьому в обох випадках зсувається за температурою 2D-3D точка кросовера. На відміну від випадку опромінення малими дозами ($D \leq 10^{19}$ см⁻²) та допування празеодимом до концентрацій $z \leq 0.39$, опромінення середніми дозами та допування празеодимом при більш високих концентраціях призводить до немонотонної залежності поперечної довжини когерентності $\xi_c(0)$ з характерними максимумами при $D \sim (7-8) \times 10^{19}$ см⁻² та $z \approx 0.42$, що може бути пов'язане із загальним пригніченням надпровідних характеристик.

Ключові слова: монокристали $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, надмірна провідність, опромінення, швидкі електрони, 2D-3D кросовер.

Як цитувати: М.О. Азаренков, Г.Я. Хаджай, А.В. Мацепулін, М.В. Коробков, А.О. Комісаров, А.І. Русалович, Junyi Du, С.М. Камчатна, О.Ю. Врагов, Л.О. Пащенко, В.Ю. Гресь, Е.С. Геворкян, Р.В. Вовк. Еволюція флуктуаційної провідності монокристалів $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ під впливом середніх доз опромінення електронами та допування празеодимом. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика», вип. 38, 2023; 7-14. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-01>

In cites: M.O. Azarenkov, G.Ya. Khadzhai, A.V. Matsepulin, M.V. Korobkov, A.O. Komisarov, A.I. Rusalovich, Junyi Du, S.M. Kamchatnaya, A.Yu. Vragov, L.O. Pashchenko, V.Yu. Gres, E.S. Gevorkyan, R.V. Vovk. Evolution of fluctuation conductivity of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals under the influence of medium doses of electron irradiation and doping with praseodymium. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics" Iss. 38, 2023; 7-14. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-01> (in Ukrainian).

ВСТУП

Відомо, що сполуки $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Y$ та інші рідкоземельні елементи) є технологічно важливими структурами для отримання новітніх перспективних матеріалів з високою струмонесучою здатністю, забезпечення компонентів для виготовлення осередків пам'яті, надчутливих елементів зчитування і надшвидкісних ліній зв'язку на основі ВТНП. Характерною особливістю ВТНП-купратів є наявність широкої ділянки надлишкової провідності ($\Delta\sigma$) на температурних залежностях електроопору $\rho(T)$ [1-11]. Відповідно до сучасних уявлень [1, 11] при температурах $T^* > T \gg T_c$ $\Delta\sigma$ обумовлена проявом так званої псевдоцілинної (ПЩ)-аномалії. При температурах поблизу критичної $T \geq T_c$ визначається механізми флуктуаційного парування носіїв (ФП), детально описаних у класичних роботах [12-14]. Важливу роль при цьому відіграє склад та топологія дефектного ансамблю [1, 2, 15], що визначає умови протікання транспортного струму та механізми розсіювання носіїв. При цьому серед експериментальних методик, що дозволяють контрольованим способом змінювати склад та морфологію дефектного ансамблю у ВТНП-матеріалах необхідно особливо виділити метод радіаційного впливу [16, 17] та допування празеодимом [18, 19]. Ці методи мають певні переваги в порівнянні з іншими методами введення в надпровідник дефектів, такі як збереження стехіометричного складу речовини та середньої кількості електронів на атом, можливість збереження макрооднорідності зразків та контрольована зміна концентрації радіаційних та домішкових дефектів [19, 20]. Вивчення впливу радіаційних ефектів на ФП у ВТНП-купратах є принципово важливим з двох точок зору: розуміння мікроскопічної природи високотемпературної надпровідності [21, 22], яка залишається нез'ясованою, незважаючи на 36 років інтенсивних досліджень, та покращення надпровідних властивостей цих сполук для їх практичних застосувань [23]. Слід зазначити, що, незважаючи на досить великий експериментальний матеріал, накопичений до теперішнього часу [1-10, 15-20], питання впливу радіаційного опромінення на різні режими провідності і, зокрема, флуктуаційної провідності ВТНП-сполук залишається досі остаточно не з'ясованим. Очевидно, певну роль тут відіграє той факт, що основна кількість наявних експериментальних даних була отримана на текстурованих [24] та керамічних [1] зразках з високим вмістом міжгранулярних зв'язків, а також плівках [25], осаджених на підкладках різного виду за допомогою доволі відмінних технологічних процесів.

Відомо, що критична температура (T_c) сполук $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Y$ та інші рідкоземельні елементи),

оптимально допованих киснем, становить $T_c \approx 90$ К і слабо залежить від природи R . При цьому $CeBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $TbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ не утворюють ОРТО-структуру [26], $PmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ є радіоактивним, а $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ не надпровідить («аномалія празеодима»), незважаючи на наявність орторомбічного елементарного осередку [26]. Особливий інтерес у цьому аспекті представляють сполуки з частковою заміною Y на Pr , що, з одного боку, приводить до часткового пригнічення надпровідності, а з іншого – дозволяє зберігати практично незмінними параметри решітки та кисневий індекс сполуки. Зокрема, дослідження впливу опромінення і домішок Pr на умови та режими реалізації флуктуаційної провідності у таких сполуках [19, 20] відіграє важливу роль не тільки для прояснення природи високотемпературної надпровідності, але й для визначення емпіричних шляхів підвищення критичних параметрів ВТНП-сполук.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У циклі наших попередніх робіт [27-31] було досліджено вплив малих доз D від 1.4×10^{18} cm^{-2} до 8.8×10^{18} cm^{-2} і слабого допування празеодимом на ФП та надлишкову провідність у монокристалах $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ стехіометричного складу. У цій роботі представлені результати дослідження впливу середніх доз (до 100×10^{18} cm^{-2}) опромінення високоенергетичними електронами та вплив домішок Pr у широкому інтервалі концентрацій ($0.0 \leq z \leq 0.5$) на флуктуаційну провідність у монокристалах $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при протіканні транспортного струму в базисній аб-площині.

Досліджувані у цій роботі монокристали $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ були вирощені шляхом розплав-розчин у золотому тиглі [1, 3, 5]. Кристали насичували киснем в атмосфері кисню за $430^\circ C$ протягом чотирьох днів. Всі досліджені кристали були здвійникові, а двійникові площини мали блокову будову. Опір вимірювали стандартним 4-контактним методом. Відповідні розміри кристалів цих вимірювань складали $(1.5...2) \times (0.2...0.3) \times (0.01...0.02)$ mm^3 , де найменший розмір відповідав осі c . Для отримання кристалів з частковою заміною Y на Pr , $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, початкову шихту додавали Pr_5O_{11} у відповідному відсотковому співвідношенні. Режими вирощування та насичення киснем кристалів $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ були такими ж, як і для нелегованих монокристалів [19, 20]. Як початкові компоненти для вирощування кристалів використовували сполуки Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO та Pr_5O_{11} .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Транспортний струм до 10 мА пропускали за найбільшим розміром зразка, відстань між потенційними контактами становила 1 мм. Технологія

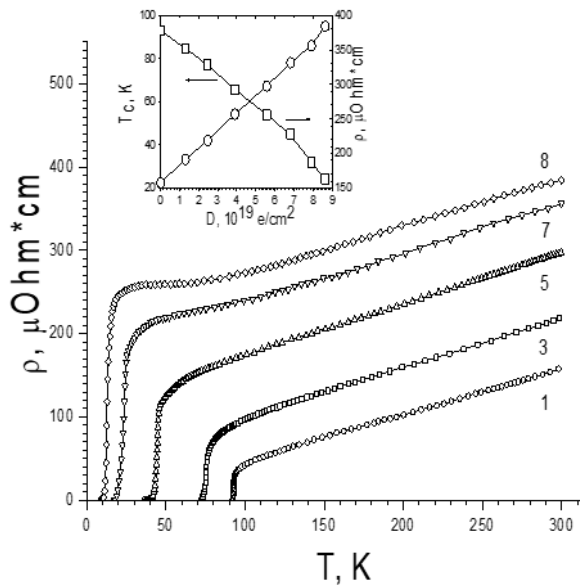


Рис. 1. Температурні залежності електричного опору $\rho_{ab}(T)$ монокристалу $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ до та після електронного опромінення дозами (0, 24.7, 55.7, 79.2, 86.3) $\times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ – криві 1, 3, 5, 7, 8 відповідно.

Fig. 1. Temperature dependences of the electrical resistance $\rho_{ab}(T)$ of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal before and after electronic training with doses (0, 24.7, 55.7, 79.2, 86.3) $\times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ – curves 1, 3, 5, 7, 8 respectively.

отримання експериментальних зразків та проведення резистивних вимірювань, а також аналіз транспортних властивостей зразків у нормальному та надпровідному станах докладно описані у [1, 3, 5, 19, 20]. Опромінення електронами з енергіями 0.5 ... 2.5 MeV проводили при температурах $T < 10 \text{ K}$. Дозі опромінення $\phi = 10^{18} \text{ см}^{-2}$ електронами з енергією 2.5 MeV відповідає усереднена по всіх підгратках концентрація дефектів 10^{-4} зміщ./ат. [16, 32]. Послідовність вимірювань була наступною. Спочатку вимірювали температурні залежності опору зразків до опромінення. Потім знижували температуру до 5 K проводили опромінення. Інтенсивність пучка була такою, що температура зразка у процесі опромінення не перевищувала 10 K.

Після опромінення зразка дозою його нагрівали до температури 300 K і, поступово знижуючи температуру зразка, проводили вимірювання температурних залежностей опору при $T < 300 \text{ K}$. Спеціально сконструйований гелієвий кріостат

дозволяв проводити вимірювання опору після опромінення в інтервалі температур $4.2 < T < 300 \text{ K}$. Всі вимірювання електроопору проводили за фіксованої температури. Температуру вимірювали платиновим термометром опору, а стабільність температури становила близько 5 мК.

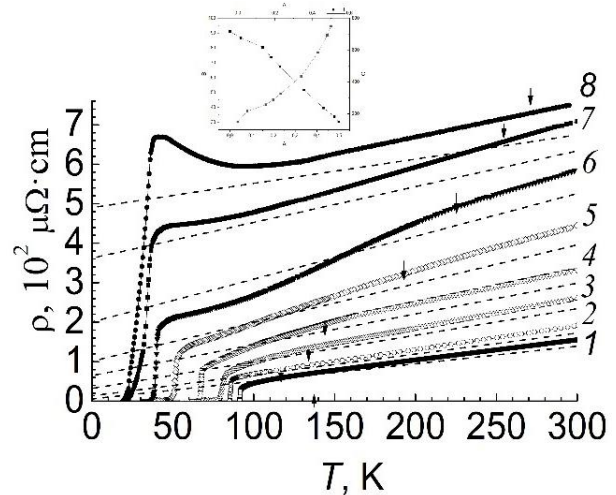


Рис. 2. Температурні залежності надлишкової провідності $\rho_{ab}(T)$ монокристалів $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ для $z = 0.0, 0.05, 0.19, 0.23, 0.34, 0.43, 0.48, 0.5$ – криві 1-8 відповідно.

Fig. 2. Temperature dependences of excess conductivity $\rho_{ab}(T)$ of $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals for $z = 0.0, 0.05, 0.19, 0.23, 0.34, 0.43, 0.48, 0.5$ – curves 1-8 respectively.

На рис. 1. представлені залежності $\rho_{ab}(T)$, отримані до і після опромінення швидкими електронами при дозах до $100 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Частину кривих на рис. 1 не показано, щоб не ускладнювати загальну картину. Детально криві цих залежностей аналізуються нами у [33]. Як видно з рис. 2 всі криві характеризуються квазіметалевою поведінкою з характерною лінійною ділянкою залежності при високих температурах. У той же час при максимальних дозах криві починають набувати характерної S-подібної форми, що свідчить про появу на залежностях $\rho_{ab}(T)$ термоактиваційної ділянки, про що докладніше буде сказано нижче.

Стрілки показують температури переходу в псевдоцилінний режим T^* . Пунктирними лініями зображено екстраполяцію лінійної ділянки в нульове значення температури. На вставках показані дозові та концентраційні залежності критичної температури T_c (квадрати) та електроопору при кімнатній температурі ρ_{300} (кілця) для цих зразків.

У той же час існують деякі відмінності в еволюції характеру поведінки кривих при радіаційному впливі

та допуванні празеодимом. Як видно з рис. 1, радіаційний вплив приводить до аномально сильного (порівняно зі зміною складу [1, 34]) пригнічення надпровідності (зменшення T_c) у високотемпературному надпровіднику $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Однак, характер зміни електричних та надпровідних властивостей ВТНП при зміні складу [34] та під дією опромінення дещо різний. Основна відмінність полягає в наступному: у той час як при зміні складу зниження T_c до 86 К, як правило, супроводжується зміною виду кривих $\rho(T)$ від металевого до, так званої, «S-подібної кривої» з характерним термоактиваційним прогином [1, 34], при опроміненні таке ж, за абсолютною величиною, зниження T_c при помітному зростанні в інтервалі температур $T_c - 300$ К не супроводжується появою S-подібної залежності $\rho(T)$. Термоактиваційна поведінка електроопору у опроміненних зразків проявляється лише за досить низьких значеннях T_c [33]).

Однією з причин, що приводять до сильного зниження T_c опроміненних зразків, може бути виникнення, під дією опромінення, діелектричних включень, обумовлених перерозподілом кисню між позиціями (4) і О (5) і утворенням локальних областей з тетрагональною структурою.

З підвищенням дози критична температура T_c зменшується від ~ 92 К до ~ 24 К, а $\rho_{ab}(T)$ збільшується від $\rho \sim 158 \mu\text{Ohm.cm}$ до $\sim 384 \mu\text{Ohm.cm}$, відповідно, що узгоджується з літературними даними [35, 36]. Якісно подібні залежності спостерігаються при допуванні празеодимом [1, 18]. Дозові та концентраційні залежності, $T_c(D, z)$ та $\rho_{300}(D, z)$, представлені на вставках до рис. 1 та рис. 2.

Як випливає з рис. 1 та рис. 2, при зниженні температури T нижче деякого характерного рівня, T^* відбувається відхилення кривих від лінійної залежності, що свідчить про появу, так званої, надлишкової провідності, $\Delta\sigma$, температурну залежність якої можна отримати за формулою: $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{lin}$, де $\sigma = \rho_{ab}^{-1}$ – експериментальне значення провідності у нормальному стані при $T < T^*$, а $\sigma_{lin} = (\rho_{lin}^{-1}) = (AT)^{-1}$.

Як уже зазначалося вище, поблизу T_c згідно з існуючими уявленнями [1, 12-15] для випадку 2D і 3D флуктуацій $\Delta\sigma$ у полікристалічних системах може бути описана виразами:

$$\Delta\sigma_{2D} = 1/4 \left\{ \frac{e^2}{16 \hbar d} \varepsilon^{-1} \left[1 + \left(1 + \frac{8\xi_c^4(0)}{d^2\xi_{ab}^2(0)} \varepsilon^{-1} \right)^{1/2} \right] \right\},$$

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

де ξ_c і ξ_{ab} – довжини когерентності впоперек та вздовж базисної площини, d – міжплощинна відстань, $\varepsilon = (T -$

$T_c)/T_c$ – наведена температура, а $\xi_p(0)$ – ефективна характеристична довжина когерентності при $T = 0$, яка дається формулою:

$$1/\xi_p(0) = 1/4 [1/\xi_c(0) + (1/\xi_c^2(0) + 8/\xi_{ab}^2(0))^{1/2}]. \quad (2)$$

Як було показано в [37], у разі монокристалічних зразків $\Delta\sigma$ визначається класичним рівнянням АЛ [12]: $\Delta\sigma = C\varepsilon^\alpha$, де

$$C = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \quad \text{і } \alpha = -0.5 \text{ для 3D, (поблизу } T_c, \text{ при } \xi_c \gg d$$

d – взаємодія між флуктуаційними надпровідними парами реалізується у всьому об'ємі надпровідника) (3)

$$\frac{e^2}{16\hbar d} \quad \text{і } \alpha = -1 \text{ для 2D, (оддалік від } T_c, \text{ при } \xi_c \ll d$$

– взаємодія можлива тільки в площинах провідних шарів)

На рис. 3 та рис. 4 представлені температурні залежності $\Delta\sigma(T)$ у координатах $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$. Видно, що в області температур між T_c і $\leq 1.1T_c$ (залежно від вмісту кисню) ці залежності задовільно апроксимуються прямими з кутом нахилу $\alpha_1 \approx -0.5$, що свідчить про тривимірний характер флуктуаційної надпровідності у цьому температурному інтервалі. При подальшому підвищенні температури швидкість зменшення $\Delta\sigma$ суттєво зростає ($\alpha_2 \approx -1$), що, своєю чергою, можна як вказівку зміну розмірності ФП.

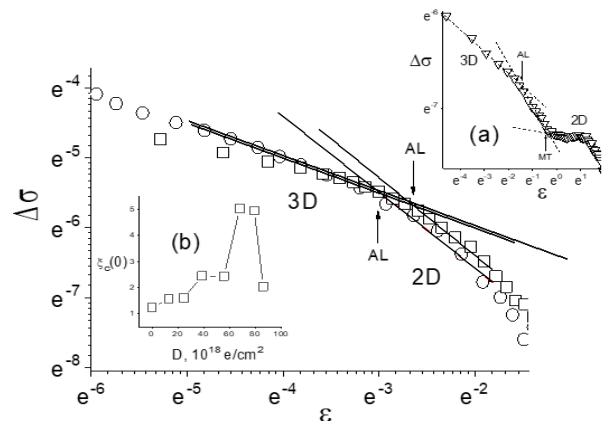


Рис. 3. Залежності $\Delta\sigma(T)$ у координатах $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$ для доз 0 (кілця) та $55.7 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (квадрати) та $79.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (вставка (а)). На вставці (b) показано залежність $\xi_c(0)$ від дози опромінення D .

Fig 3. Dependencies of $\Delta\sigma(T)$ in coordinates $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$ for doses 0 (rings) and $55.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (squares) and $79.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (inset (a)). The inset (b) shows the dependence of $\xi_c(0)$ on the radiation dose D .

Слід зазначити, що для залежностей $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$, отриманих при опроміненні максимальними дозами $D = 7.92 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ та $8.63 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$, спостерігається

немонотонна поведінка кривих, що характеризується додатковим кросовером при температурах $\varepsilon \geq \varepsilon_0$ з різким зменшенням величини кута нахилу α . Така особливість вже спостерігалася раніше у роботі [38] і може свідчити про присутність у системі переходу до так званого режиму Макі-Томпсона [14] поведінки температурних залежностей надмірної провідності $\Delta\sigma$. З огляду на обмежений характер цієї роботи ми залишаємо докладніший аналіз цих особливостей для розширеного повідомлення.

Як слідує з (3), в точці 2D-3D кросовера:

$$\varepsilon_0 = 4[\xi_c(0)/d]^2. \quad (4)$$

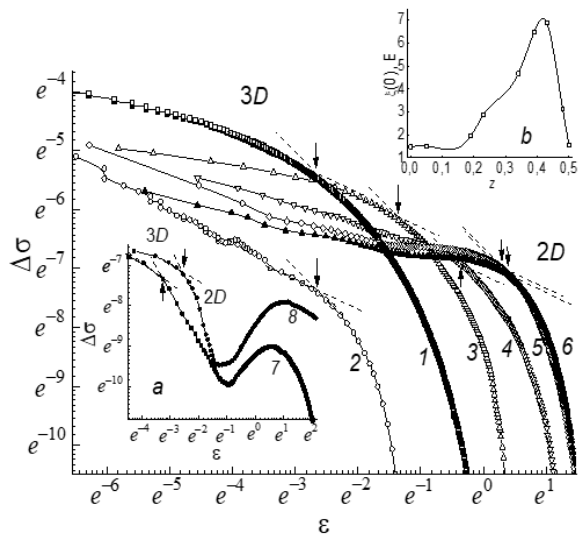


Рис. 4. Температурні залежності надлишкової провідності в ab -площині для монокристалів К1 – К6 у координатах $\ln\Delta\sigma$ - $\ln\varepsilon$. Позначення кривих відповідає позначенням на рис.1. Пунктирними лініями показана апроксимація експериментальних кривих прямими з кутом нахилу $\alpha_1 \approx -0.5$ (3D - режим) і $\alpha_2 \approx -1.0$ (2D - режим).

Fig. 4. Temperature dependences of excess conductivity in the ab -plane for single crystals K1 – K6 in coordinates $\ln\Delta\sigma$ - $\ln\varepsilon$. The notation of the curves corresponds to the notation in Fig. 1. Dotted lines show the approximation of the experimental curves by straight lines with an angle of inclination $\alpha_1 \approx -0.5$ (3D mode) and $\alpha_2 \approx -1.0$ (2D mode).

У цьому випадку, визначивши значення ε_0 та використовуючи літературні дані про залежність T_c та міжплощинної відстані від δ [39,40], можна обчислити значення $\xi_c(0)$. Залежність $\xi_c(0)$ від дози опромінення представлена на вставці (б) до рис. 3. Як видно з рисунка, величина $\xi_c(0)$, розрахована згідно (3), збільшується від 1.3 до більш ніж 5 Å і пройшовши через максимум різко зменшується до значень близько 2 Å у міру збільшення дози опромінення та зниження

T_c , що якісно відрізняється від залежності $\xi_c(0)$ від D , одержаної на монокристалічних зразках $YBaCuO$ [41] при опроміненні малими дозами швидких електронів до $D = 8.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

Стрілками показані точки 2D-3D кросовера. На вставці (а) рис. 4 показані самі залежності для зразків К7 і К8. На вставці (б) рис. 4 показано концентраційні залежності довжини когерентності $\xi_c(z)$.

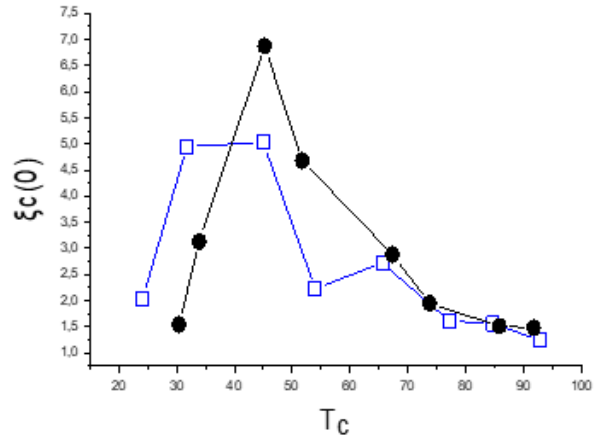


Рис. 5. Залежності $\xi_c(0)$ від T_c для зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (квадрати) і $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (кільця).

Fig. 5. Dependences of $\xi_c(0)$ on T_c for samples $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (squares) and $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (rings).

Якісно подібна поведінка аналогічних залежностей $\xi_c(0)$ від T_c спостерігалася і для зразків $Y_{1-z}Pr_zBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при різних концентраціях празеодима [42]. Залежності $\xi_c(0)$ від T_c показані на рис. 5.

Немонотонний характер поведінки залежності $\xi_c(0)$ від D та концентрації Pr, отриманої при опроміненні середніми дозами швидких електронів та допуванні празеодимом, очевидно, пов'язаний із загальним пригніченням надпровідних характеристик ВТНП-сполук $YBaCuO$ при дозах опромінення $D \geq 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ і концентраціях празеодима $z \geq 0.4$, що детальніше обговорюється нами в [41-43]. Остаточна відповідь на це питання може бути отримана при аналізі впливу більш високих доз опромінення та концентрацій празеодиму на температурні залежності електроопору, в тому числі, безпосередньо до повного пригнічення надпровідності цих сполук.

ВИСНОВКИ

Таким чином, узагальнюючи вищесказане, можна зробити висновок про те, що опромінення середніми дозами високоенергетичних електронів та збільшення ступеня допування празеодимом оптимально допованих киснем монокристалів $Y_1V_aCu_3O_{7-\delta}$ приводить до якісно подібних змін температурних

залежностей електроопору $\rho(T)$ у аб-площині, зокрема до значного розширення температурного інтервалу існування надлишкової провідності $\Delta\sigma(T)$. При цьому, в обох випадках, відбувається кратне збільшення величини поперечної довжини когерентності $\xi_c(0)$ та істотно зміщується за температурою точка 2D-3D кросовера. Вперше встановлено, що на відміну від випадку опромінення малими дозами високоенергетичних електронів ($D \leq 10^{19} \text{ см}^{-2}$) та допування празеодимом до концентрацій $z \leq 0.39$, опромінення середніми дозами та допування празеодимом, при більш високих концентраціях, приводить до немонотонної залежності поперечної довжини когерентності $\xi_c(0)$ від критичної температури T_c з характерними максимумами при $D \sim (7-8) \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ та $z \approx 0.42$, що може бути пов'язане із загальним пригніченням надпровідних характеристик.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. R.V. Vovk, A.L. Solovyov. *Low Temp. Phys.*, 44, 111 (2018).
2. T.A. Friedman, J.P. Rice, J. Giapintzakis, and D.M. Ginzberg. *Phys. Rev. B*, 39, 4258 (1989).
3. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos and V.M. Pinto Simoes. *Modern Physics Letters B (MPLB)*, 24, 2295 (2010).
4. L. Mendonca Ferreira, P. Pureur, H. A. Borges, and P. Lejay. *Phys. Rev. B*, 69, 212505 (2004).
5. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Physica B: Condensed Matter* 436, 88 (2014).
6. H.A. Borges and M.A. Continentino. *Solid State Commun.* 80, 197 (1991).
7. A.L. Solovyov, L.V. Omelchenko, V.B. Stepanov, R.V. Vovk, H.-U. Habermeier, P. Przyslupski and K. Rogacki. *Phys. Rev. B*, 94, 224505-1 (2016).
8. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, В.Н. Светлов, В.Б. Степанов. *ФНТ*, 29, 1281 (2003).
9. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Physica B*, 422, 33 (2013).
10. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, Z.F. Nazyrov, I.L. Goulatis, V.V. Kruglyak, A. Chroneos. *Modern Physics Letters B (MPLB)*, 25, 2131 (2011).
11. T. Timusk and B. Statt. *Rep. Prog. Phys.* 62, 61 (1999).
12. L.G. Aslamazov and A.I. Larkin. *Phys. Lett.*, 26A, 238 (1968).
13. W.E. Lawrence and S. Doniach. *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan*, ed. by E. Kanda, Tokyo, Keigaku, 361 (1970).
14. J.B. Bieri, K. Maki and R.S. Thompson. *Phys. Rev. B*, 44, 4709 (1991).
15. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.I. Chroneos. *J Mater Sci: Mater in Electron*, 18, 811 (2007).
16. N.A. Azarenkov, V.N. Voevodin, R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, S.V. Lebedev, V.V. Sklyar, S.N. Kamchatnaya, O.V. Dobrovolskiy, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 21, 15886 (2017).
17. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00770-x>
18. Akhavan M. *Physica B*, 321, 265 (2002).
19. A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko, E.V. Petrenko, R.V. Vovk, V.V. Khotkevych, and A. Chroneos. *Scientific Reports*, 9, 20424 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55959-1>
20. V.I. Beletskiy, G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, N.R. Vovk, A.V. Samoilyov, I.L. Goulatis, O.V. Dobrovolskiy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 6688 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00978-x>
21. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 24, 1281 (2011).
22. A.L. Solovjov, E.V. Petrenko, L.V. Omelchenko, R.V. Vovk, I. L. Goulatis and A. Chroneos. *Scientific Reports* 9, 9274 (2019).
23. Oduleye O. O., Penn S. J., Alford N. McN., et al. *IEEE Trans. Appl. Supercond*, 9, 2, 2621 (1999).
24. Q. Wang, G.A. Saunders, H.J. Liu, M.S. Acres, and D.P. Almond. *Phys. Rev. B*, 55, 8529 (1997).
25. А.Л. Соловьев и др. *ФНТ*, 29, 1281 (2003).
26. A.I. Chroneos, I.L. Goulatis and R.V. Vovk. *Acta Chim. Slov.*, 54, 179 (2007).
27. H.A. Азаренков, В.Н. Воеводин, Р.В. Вовк, Г.Я. Хаджай. *ФНТ*, 44, 8, 1100 (2018).
28. N.A. Azarenkov, V.N. Voevodin, R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, S.N. Kamchatnaya. *VANT ISSN 1562-6016. PAST*, 2 (126), 9 (2020).
29. G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy. *Physica B: Condensed Matter*, 566, 121 (2019).
30. G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, Z.F. Nazyrov, O.V. Dobrovolskiy. *Physica*, 565, 1353507 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.1353507>
31. G.Ya. Khadzhai, Yu.V. Litvinov, R.V. Vovk, S.F. Zdorovko, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 7725 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8768-y>
32. Q. Wang, G.A. Saunders, H.J. Liu, M.S. Acres, and D.P. Almond. *Phys. Rev. B*, 55, 8529 (1997).
33. Khadzhai G.Y., Sklyar V.V., Vovk R.V. *Low Temperature Physics*, 48(3), 271 (2022).
34. Ginsberg D.M. (ed). *Physical properties high temperature superconductors I*, Singapore, Word Scientific (1989), 640 p.
35. J.M. Valles, Jr., A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, A.F.J. Levi, M. Anzlowar, and K. Baldwin. *Phys. Rev. B*, 39, 11599 (1989).
36. M.C. Frishherz, M.A. Kirk, G.P. Zhang, H.W. Weber. *Philosophical Magazine A*, 67, 1347 (1993).
37. A.K. Gosh, S.K. Bandyopadhyay and A.N. Basu. *J. Appl. Phys.* 86, 3247 (1999).
38. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilyov, A.I. Chroneos. *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 69 (2008).
39. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Koufoudakis, C. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-

Seale, and D. Niarchos. Phys. C: Superconductivity, 254, 44 (1995).

40. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, Z.F. Nazzyrov, I.L. Goulatis, A. Chroneos and V.M. Pinto Simoes. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 23, 1255 (2012).

41. A. Chroneos, D.D. Kolesnikov, I.A. Taranova, A.V. Matsepulin, R.V. Vovk. ISSN 0957-4522 MSME. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04476-3>

42. R.V. Vovk, Z.F. Nazzyrov, L.I. Goulatis, A. Chroneos. Journal of Low Temperature Physics, 170, 3-4, 216 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10909-012-0755-8>

43. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. Solid State Communications, 190,18 (2014).

REFERENCES

1. R.V. Vovk, A.L. Solovyov. Low Temp. Phys., 44, 111 (2018).
2. T.A. Friedman, J.P. Rice, J. Giapintzakis, and D.M. Ginzberg. Phys. Rev. B, 39, 4258 (1989).
3. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos and V.M. Pinto Simoes. Modern Physics Letters B (MPLB), 24, 2295 (2010).
4. L. Mendonca Ferreira, P. Pureur, H. A. Borges, and P. Lejay. Phys. Rev. B, 69, 212505 (2004).
5. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. Physica B: Condensed Matter, 436, 88 (2014).
6. H.A. Borges and M.A. Continentino. Solid State Commun, 80, 197 (1991).
7. A.L. Solovyov, L.V. Omelchenko, V.B. Stepanov, R.V. Vovk, H.-U. Habermeier, P. Przyslupski and K. Rogacki. Phys. Rev. B, 94, 224505-1 (2016).
8. A.L. Solovjov V.M. Dmitriev V.N. Svetlov, V.B. Stepanov. Low Temp. Phys., 29, 1281 (2003). (In Russian).
9. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. Physica B, 422, 33 (2013).
10. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, Z.F. Nazzyrov, I.L. Goulatis, V.V. Kruglyak, A. Chroneos. Modern Physics Letters B (MPLB), 25, 2131 (2011).
11. T. Timusk and B. Statt. Rep. Prog. Phys. 62, 61 (1999).
12. L.G. Aslamazov and A.I. Larkin. Phys. Lett., 26A, 238 (1968).
13. W.E. Lawrence and S. Doniach. Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, ed. by E. Kanda, Tokyo, Keigaku, 361 (1970).
14. J.B. Bieri, K. Maki and R.S. Thompson. Phys. Rev. B, 44, 4709 (1991).
15. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.I. Chroneos. J Mater Sci: Mater in Electron, 18, 811 (2007).
16. N.A. Azarenkov, V.N. Voevodin, R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, S.V. Lebedev, V.V. Sklyar, S.N. Kamchatnaya, O.V. Dobrovolskiy. J Mater Sci: Mater Electron, 28, 21, 15886 (2017).
17. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy. Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00770-x>
18. Akhavan M. Physica B, 321, 265 (2002).
19. A.L. Solovjov, L.V. Omelchenko, E.V. Petrenko, R.V. Vovk, V.V. Khotkevych, and A. Chroneos. Scientific Reports, 9, 20424 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55959-1>
20. V.I. Beletskiy, G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk,

- N.R. Vovk, A.V. Samoylov, I.L. Goulatis, O.V. Dobrovolskiy. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30, 6688 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00978-x>
21. J. Ashkenazi, J. Supercond. Nov. Magn., 24, 1281 (2011).
22. A.L. Solovjov, E.V. Petrenko, L.V. Omelchenko, R.V. Vovk, I. L. Goulatis and A. Chroneos. Scientific Reports, 9, 9274 (2019).
23. Oduleye O. O., Penn S. J., Alford N. McN., et al. IEEE Trans. Appl. Supercond, 9, 2, 2621 (1999).
24. Q. Wang, G.A. Saunders, H.J. Liu, M.S. Acres, and D.P. Almond. Phys. Rev. B 55, 8529 (1997).
25. A.L. Solovjov and other. Low Temp. Phys 29, 1281 (2003) (In Russian).
26. A.I. Chroneos, I.L. Goulatis and R.V. Vovk. Acta Chim. Slov., 5, 179 (2007).
27. N.A. Azarenkov, V.N. Voevodin, R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai. ФИТ, 44, 8, 1100 (2018). (In Russian).
28. N.A. Azarenkov, V.N. Voevodin, R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, S.N. Kamchatnaya. VANT ISSN 1562-6016. PAST, 2 (126), 9 (2020).
29. G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, O.V. Dobrovolskiy, Physica B: Condensed Matter, 566, 121, (2019).
30. G.Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, Z.F. Nazzyrov, O.V. Dobrovolskiy. Physica C, 565, 1353507 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.1353507>
31. G.Ya. Khadzhai, Yu.V. Litvinov, R.V. Vovk, S.F. Zdorovko, I.L. Goulatis, A. Chroneos. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 7725 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8768-y>
32. Q. Wang, G.A. Saunders, H.J. Liu, M.S. Acres, and D.P. Almond. Phys. Rev. B, 55, 8529 (1997).
33. Khadzhai G.Y., Sklyar V.V. Vovk R.V. Low Temperature Physics, 48(3), 271 (2022).
34. Ginsberg D.M. (ed). Physical properties high temperature superconductors I, Singapore, Word Scientific (1989), 640 p.
35. J.M. Valles, Jr., A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garno, A.F.J. Levi, M. Anzlowar, and K. Baldwin. Phys. Rev. B, 39, 11599 (1989).
36. M.C. Frishherz, M.A. Kirk, G.P. Zhang, H.W. Weber. Philosophical Magazine A, 67, 1347 (1993).
37. A.K. Gosh, S.K. Bandyopadhyay and A.N. Basu. J. Appl. Phys. 86, 3247 (1999).
38. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, A.I. Chroneos. Journal of Alloys and Compounds, 453, 69 (2008).
39. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Koufoudakis, C. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seale, and D. Niarchos. Phys. C: Superconductivity, 254, 44 (1995).
40. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, Z.F. Nazzyrov, I.L. Goulatis, A. Chroneos and V.M. Pinto Simoes. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 23, 1255 (2012).
41. A. Chroneos, D.D. Kolesnikov, I.A. Taranova, A.V. Matsepulin, R.V. Vovk. ISSN 0957-4522 MSME. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04476-3>
42. R.V. Vovk, Z.F. Nazzyrov, L.I. Goulatis, A. Chroneos. Journal of Low Temperature Physics, 170, 3-4, 216 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10909-012-0755-8>
43. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. Solid State Communications, 190, 18 (2014).

EVOLUTION OF FLUCTUATION CONDUCTIVITY OF $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\Delta}$ SINGLE CRYSTALS UNDER THE INFLUENCE OF MEDIUM DOSES OF ELECTRON IRRADIATION AND DOPING WITH PRASEODYMIUM

M.O. Azarenkov^{1,2}, G.Ya. Khadzhai¹, A.V. Matsepulin¹,
M.V. Korobkov¹, A.O. Komisarov¹, A.I. Rusalovich^{1,3}, Junyi Du^{1,4},
S.M. Kamchatnaya^{1,3}, A.Yu. Vragov¹, L.O. Pashchenko¹,
V.Yu. Gres¹, E.S. Gevorkyan^{1,3,5}, R.V. Vovk^{1,3}

¹V.N. Karazin Kharkiv National University, 61022, Svoboda Sq. 4, Kharkiv, Ukraine

²Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technologies, NSC-KIPT, 61108, Akademichna St. 1, Kharkiv, Ukraine

³Ukrainian State University of Railway Transport, 61050, Feierbakh Sq. 7, Kharkiv, Ukraine.

⁴School of Mathematical Sciences, Luoyang Normal University, Luoyang 471934, China

⁵Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities in Radom, Stasickiego 54, 26-600 Radom, Poland.

E-mail: rvvovk2017@gmail.com

Received on March 09, 2023. Reviewed on April 12, 2023.

Accepted for publication on April 17, 2023.

The influence of medium doses (from 10^{19} cm⁻² to 10^{20} cm⁻²) of irradiation with fast electrons and changes in the concentration of praseodymium in the interval $0.0 \leq z \leq 0.5$ on the excess conductivity of optimally oxygen-doped $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals was studied. It is shown that electron irradiation and an increase in the degree of doping with praseodymium leads to a significant expansion of the temperature interval of the existence of excess conductivity, thereby narrowing the region of the linear dependence of $\rho(T)$ in the ab-plane. It was established that at doses $0 \leq D \leq 6.5 \times 10^{19}$ cm⁻² the value of the value of the transverse coherence length $\xi_c(0)$ increases with an increase in D approximately 3 times and more than four times as the praseodymium content in the sample increases to $z \approx 0.42$. At the same time, in both cases, the 2D-3D crossover point is shifted by temperature. In contrast to the case of irradiation with small doses ($D \leq 10^{19}$ cm⁻²) and doping with praseodymium up to concentrations $z \leq 0.39$, irradiation with medium doses and doping with praseodymium at higher concentrations leads to a non-monotonic dependence of the transverse coherence length $\xi_c(0)$ with characteristic maxima at $D \sim (7-8) \times 10^{19}$ cm⁻² and $z \approx 0.42$, which may be related to the general suppression of superconducting characteristics.

Keywords: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, superconductivity, irradiation, fast electrons, 2D-3D crossover.

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-02>

UDC 576.3/7.002:531/534

PACS numbers: 81.35. +k

STRUCTURAL CHANGES IN CERAMIC CARBONIZED HYDROXYAPATITE AS A RESULT OF LONG-TERM STORAGE AT ROOM TEMPERATURE

M.V. Tkachenko 

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

E-mail: tkanick53@ukr.net

Received on March 12, 2023. Reviewed on April 14, 2023.

Accepted for publication on April 22, 2023.

Carbonated hydroxyapatite (CHA) is the basic mineral component of animal and human bone. Therefore, it is widely used in medicine to repair bone defects. In orthopedic surgeries, ceramic implants are usually used as a biologically active defect filler. In the lattice of CHA carbonate ions can occupy two non-equivalent positions - A and B. A position corresponds to the position of OH⁻ anions in the lattice of hydroxyapatite (HA), and B - PO₄³⁻. It is well known that substitution of B-positions with carbonate groups leads to significant distortions of HA lattice, which causes microstresses and crystalline defects in it. Therefore, CHA ceramics as a result of sintering is characterized by significant internal stresses whose relaxation at room temperature can lead to a change in both its phase composition and biological activity. By methods of chemical and X-ray structural analysis, infrared spectroscopy and electron scanning microscopy the ageing process of pressed CHA at room temperature, sintered in an atmosphere of dry carbon dioxide at temperatures 800÷1200 °C was studied. The phase composition and structure of freshly prepared and aged for two years ceramic samples were compared. It is shown that relaxation of internal stresses arising during sintering of presses causes plastic deformation of crystallites accompanied by redistribution of carbonate ions from B to A-position. As a result, displacement of OH⁻ ions from channel (A) positions and decomposition of B-type CHA on CaO and A-type CHA becomes energetically advantageous.

Keywords: carbonated hydroxyapatite, internal stresses, ageing process, bioactive ceramics.

In cites: M.V. Tkachenko. *Structural Changes in Ceramic Carbonized Hydroxyapatite as a Result of Long-Term Storage at Room Temperature*. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics" Iss. 38, 2023; 15-20. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-02>

INTRODUCTION

Among calcium phosphates, which have recently been widely used in medicine to restore bone defects formed in various osteopathologies, carbonated hydroxyapatite (CHA) occupies a special place, since it is the basis of the mineral component of animal and human bones. Due to a number of reasons associated with physiological processes leading to the "washout" of the implanted material from the defect, during operations, not powder, but ceramic implants are usually used as a biologically active defect filler. In this regard, when preparing ceramics, biological materials science is faced with the problem of retaining carbonate groups in the structure of hydroxyapatite, since, as is known, CO₃²⁻ ions at temperatures above 800 °C become unstable and

decompose with release from the sample in the form of carbon dioxide. On the other hand, diffusion processes leading to a significant compaction of carbonate-containing hydroxyapatite compacts, depending on the initial content of carbonate groups in the samples and the atmosphere in which sintering is carried out, are activated at temperatures above 900 °C. For this reason, carbonate-substituted hydroxylapatite ceramics with satisfactory density and mechanical properties can only be obtained in a dry or humid atmosphere of carbon dioxide [1–5]. Moreover, carbonate ions can occupy two non-equivalent places in the CHA lattice: when OH⁻ groups are replaced, A-type CHA is formed (in this case, one carbonate group replaces two hydroxyl ions), when the PO₄³⁻ group is replaced, we deal with CHA B- type (in this case, to

maintain the charge balance, a charged vacancy arises in the cationic sublattice during substitution). When replacing B positions, carbonate groups create significant lattice distortions on the mirror plane of phosphate tetrahedra [6], microstresses, and crystal defects [7]. Numerous CHA studies have shown that, upon A-type substitution, the lattice parameter a increases, while c decreases slightly relative to the stoichiometric value for hydroxyapatite. Conversely, the substitution of carbonate ions for orthophosphorus groups PO_4^{3-} is accompanied by a significant decrease in the parameter a and some increase in the parameter c [8, 9]. In the case of AB-type CHA, the values of unit cell parameters are affected by the degree of substitution of A and B positions. However, the generally accepted picture can be disturbed by the presence of structural water, as a result of which a significant increase in the parameter a is observed due to the replacement of vacancies in the channel, oxygen tetrahedra, and, probably, calcium positions by water molecules [9, 10].

Forced retention of carbonate ions in the structure of hydroxyapatite (HA), provided by sintering presses in an atmosphere of carbon dioxide, leads to the formation of CGA ceramics with significant internal stresses, which relaxation at room temperature can lead to aging of the material, that is, changes in both the phase composition of samples, and their biological activity. This issue, to our knowledge, has not been studied in the literature so far, although it is important both from the point of view of the conditions and time of storage of implanted materials, and from the point of view of fundamental research to elucidate the mechanisms of aging of CHA ceramics.

In this regard, the task is to study the phase and structural changes that occur in CHA ceramics during its exposure to ambient conditions at room temperature for two years.

MATERIALS AND METHODS

Sample preparation

The precipitate was formed by the wet method using the reaction between calcium carbonate and phosphoric acid. Finely dispersed CaCO_3 powder (Merck, Darmstadt, Germany, analytical purity) and H_3PO_4 solution (Merck, Darmstadt, Germany, analytical purity) were used, which were quickly poured into the CaCO_3 suspension with further continuous stirring of the reaction medium at 45 °C for a day. The weight ratio of the reagents was chosen in such a way as to obtain stoichiometric HA [11].

From the powder obtained by drying the precipitate in an oven at 90 °C by pressing in a steel mold at a pressure of 120 MPa, compacts were prepared in the form of tablets 3 mm high and 8 mm in diameter. The average porosity of the compacts was 51%. The compacts were fired in a flow of dry CO_2 (4 ml/min) at 800–1200 °C in increments of 100 °C for 2 hours at each temperature [12]. Five batches of

annealed compacts were prepared (10 samples per batch).

Structural studies

Structural measurements were performed on a Philips APDW 40C diffractometer in copper K_α radiation ($\lambda = 0.154056$ nm) with a nickel filter in the range of diffraction angles 2θ 20–70, scanning step 0.01 deg. and a scan time of 0.6 s.

Spectroscopic analysis and electron microscope studies

IR spectra were recorded using a Bruker-Vortex 70 spectrometer operating in the transmission mode of wavenumbers between 400–4000 cm^{-1} , averaged over 200 scans, with a resolution of 2 cm^{-1} using the KBr technique. The morphology and microstructure of the samples were studied using an ESEM Quanta 400FEG scanning electron microscope. To remove the charge induced by the action of electrons, the samples were sputtered with gold. We analyzed micrographs of fractures of freshly prepared samples obtained at different sintering temperatures, and of the same samples, but aged for two years.

Chemical analysis

The amount of calcium in the samples was determined by atomic absorption spectroscopy (Thermo Electron Corporation, M-series AA spectrometer). The corresponding amount of orthophosphates was found by colorimetry using the molybdenum blue method (Varian Cary Win UV spectrophotometer, $\lambda = 725$ nm). Carbon and hydrogen were determined by standard ashing analysis using an EA 1110 spectrophotometer (CE Instruments). All experiments on the study of elements were performed twice.

RESULTS AND DISCUSSION

The studies included: comparison of diffractometric, IR spectroscopic and electron microscopic measurements, as well as chemical analysis of two batches of samples - freshly prepared and aged for two years. The phase composition and lattice constants of ceramics were determined from diffraction patterns, the type of carbonate substitution was determined from IR spectra, and the change in the microstructure during aging was determined from electron microscopy measurements.

Fig. 1 shows the diffraction patterns of freshly prepared (a), obtained at different temperatures, and aged (b) ceramic samples. It can be seen that in the initial samples, as the synthesis temperature increases, the intensity is redistributed between the lines (211), (112), (300), which is apparently associated with the appearance of a texture during sintering. In addition, ceramics obtained at temperatures below 1100 °C is single-phase, and above 1100 °C a line ($2\theta = 37.347^\circ$) appears on the diffraction patterns, which in the literature [1] is associated with calcium oxide. After two years, the diffraction patterns of the same ceramics differ significantly. First, the

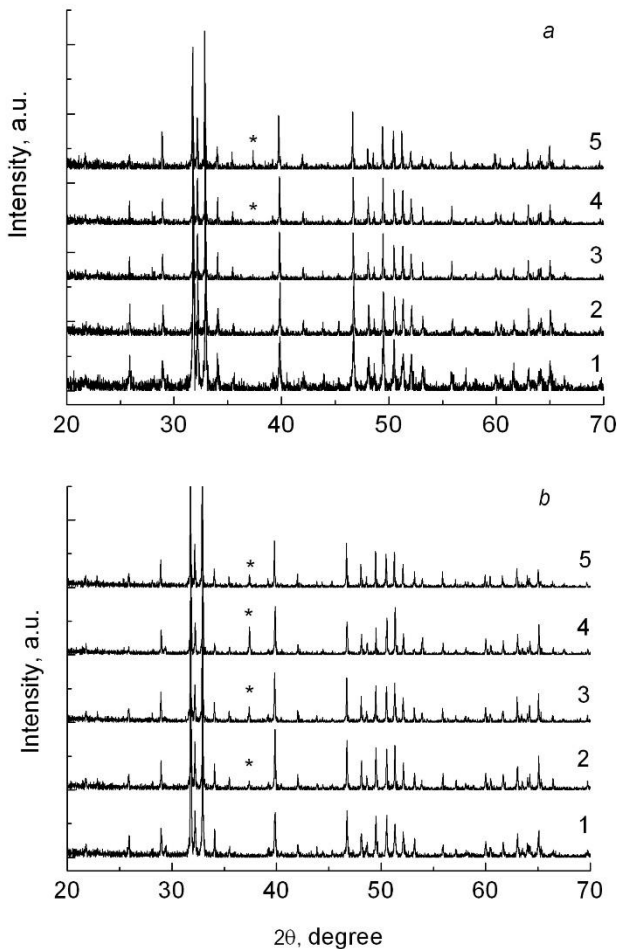


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of freshly prepared (a) and aged for two years (b) samples sintered at different temperatures: 1 - 800 °C; 2 - 900 °C; 3 - 1000 °C; 4 - 1100 °C; 5 - 1200 °C.

redistribution of line intensity becomes less pronounced and the diffractograms are more in line with the JCPDS-ICDD PDF-2 Data Base (Sets 1-46). Secondly, the phase associated with CaO already appears in samples obtained at lower temperatures (900 °C). Those, the aging process of CHA ceramics is accompanied by the breakdown of the CHA structure with the formation of calcium oxide. Comparison of these data with previously published data [7], where it was shown that the loss of carbonate ions from the B positions leads to the formation of CaO, gives reason to conclude that carbonate groups are preferentially isolated from the B positions of the studied CHA.

Such changes in the phase composition of the apatite matrix, depending on the synthesis temperature and aging time, affect the behavior and values of its lattice parameters. So, in freshly prepared samples, an increase in the values of parameters a and c is observed with increasing sintering temperature (Fig. 2), which indicates an increase in the volume of the unit cell and, accordingly,

internal stresses, and with aging, due to the relaxation of internal stresses, the lattice volume decreases, tending to the equilibrium value.

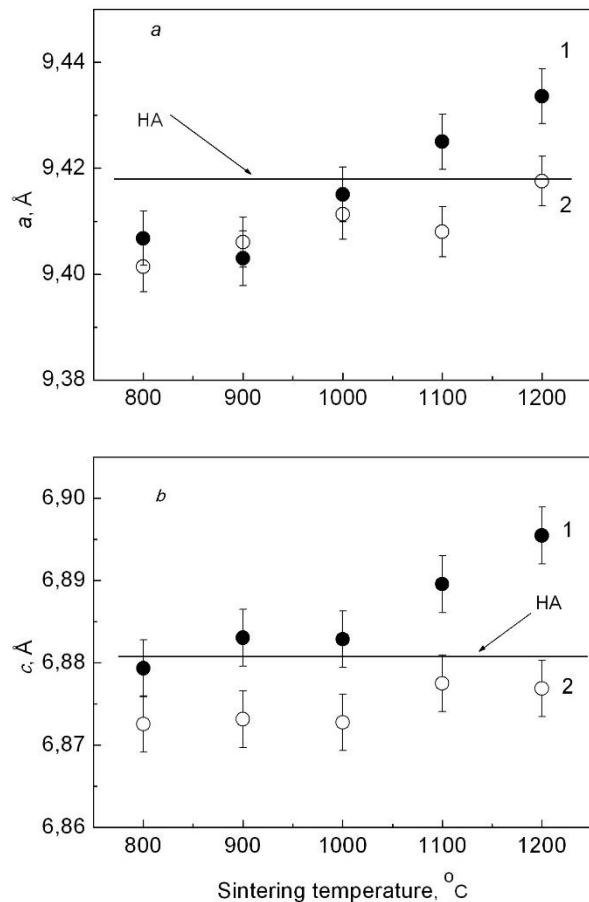


Fig. 2. Lattice parameters (a and c) of freshly prepared (1) and aged (2) samples as a function of sintering temperature.

The observed structural changes are also manifested at the molecular level, as evidenced by the IR spectra of the samples under study. Fig. 3 shows the characteristic fragments of the spectra in the wavenumber range 400–1600 cm^{-1} of freshly prepared (1) and aged (2) samples sintered at 900 °C (a) and 1100 °C (b) and the spectra in the wavenumber range 860–900 cm^{-1} of all studied samples (c-g), sintered at temperatures of 800–1200 °C. The last range of wave numbers most clearly reflects the type of carbonate substitution in the HA lattice. It can be seen from the IR spectra that all the studied ceramic samples belong to the carbonized HA of the mixed AB type. Both in freshly prepared and aged samples, the degree of substitution of A positions (OH^- ions) by carbonate ions increases with an increase in the sintering temperature, which perfectly correlates with changes in the lattice parameters (Fig. 2). Comparison of the IR spectra shows that during the aging of ceramics sintered at the same temperature, the intensity of the band at 880 cm^{-1}

increases with a simultaneous decrease in the intensity of the band at 631 cm^{-1} , characteristic of the absorption of the OH.

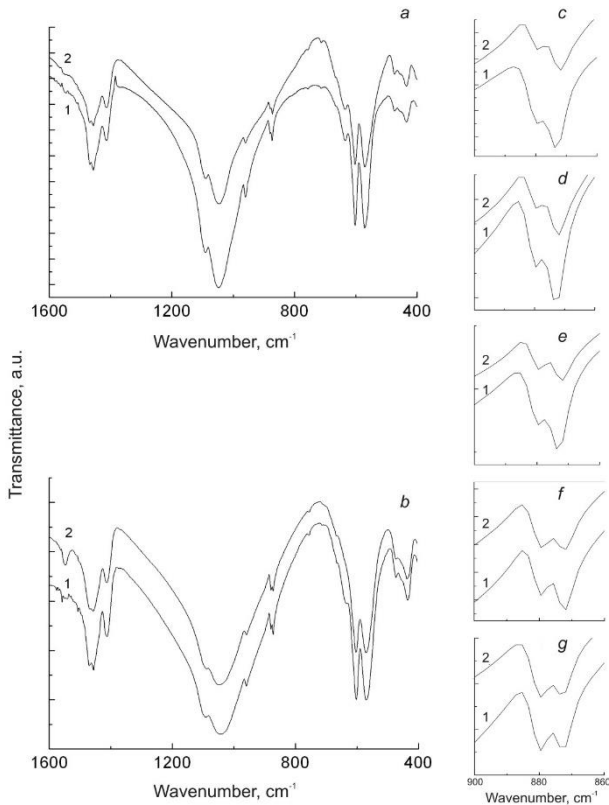


Fig. 3. IR spectra of freshly prepared (1) and aged for two years (2) samples sintered at different temperatures: *c* – 800 °C; *a* and *d* – 900 °C; *e* – 1000 °C; *b* and *f* – 1100 °C; *g* – 1200 °C.

This may primarily indicate a redistribution of carbonate ions from B to A positions and a decrease in the OH⁻ concentration in the structure. The process of redistribution of carbonate ions was observed earlier in [6], where it was found that when carbonized B-type apatites are heated in the temperature range from 480 to 800 °C, the position of CO₃²⁻ ions changes: some of them move from PO₄ in the OH position (the appearance in the IR spectrum of bands from CO₃²⁻, replacing OH⁻ ions).

The HA line corresponds to the stoichiometric concentration of ions in the HA structure.

It can be seen from the results of chemical analysis (Fig. 4) that in the samples obtained at the same temperatures, the concentration of Ca²⁺, PO₄³⁻ and CO₃²⁻ ions practically does not change during aging (the exception is the change in the concentration of CO₃²⁻ ions at 1200 °C temperature). Those. the degree of carbonization of ceramics is preserved. Only the content of OH⁻ ions changes, which are located in the channel positions of the HA structure and have facilitated conditions for leaving the lattice.

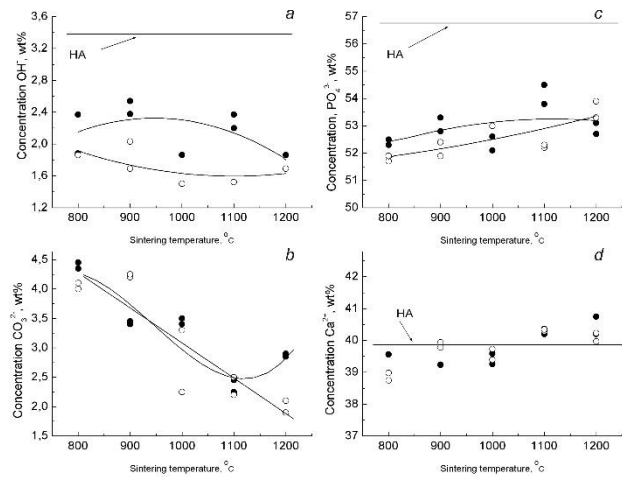


Fig. 4. The results of chemical analysis for the content of: *a* - OH⁻; *b* - CO₃²⁻; *c* - PO₄³⁻; *d* - Ca²⁺ in freshly prepared (o) and aged (●) ceramic samples synthesized at different temperatures.

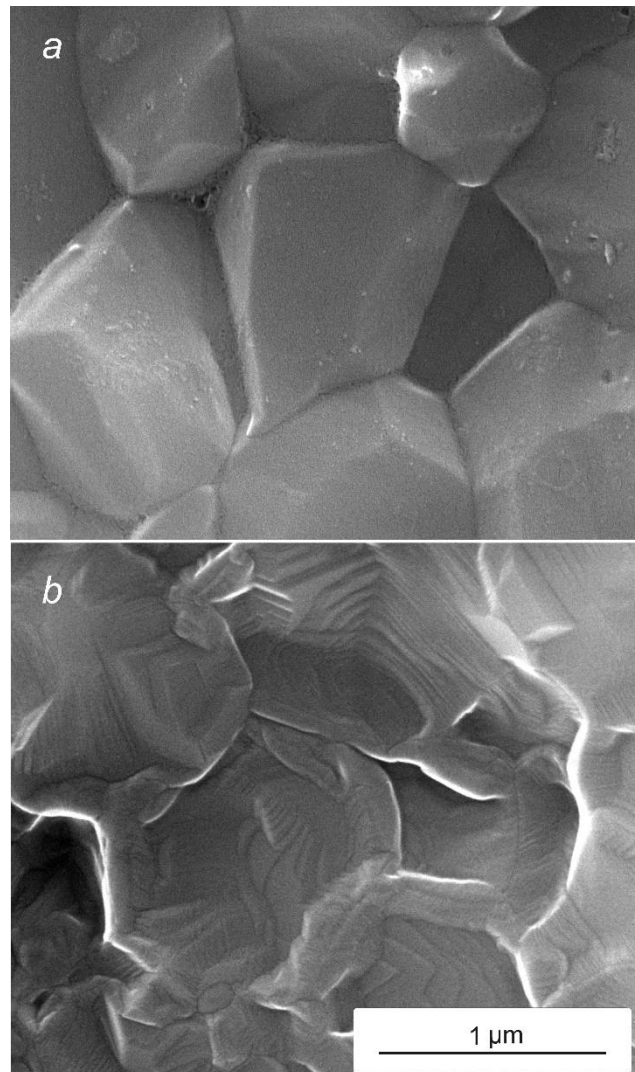


Fig. 5. Electron microscopic images of freshly prepared (a) and aged for two years (b) ceramics.

The above research results allow us to state that the preservation of carbonate groups in ceramics sintered at temperatures exceeding the decomposition temperature of CO_3^{2-} ions, provided by the atmosphere of carbon dioxide, leads to a nonequilibrium substitution of A and B positions in the CHA structure. As a result, the apatite lattice experiences large internal stresses, the relaxation of which causes the appearance of shear stresses that exceed the critical stress for the start of dislocation slip, mainly in the basal plane, which has the largest number of slip systems. Plastic deformation begins in crystallites, which can be judged by the presence of characteristic slip bands and shifts of slip planes relative to each other, observed in electron microscope images (Fig. 5). Moreover, during aging, the concentration of carbonate groups in ceramics does not change, therefore, the resulting structural changes lead to a redistribution of carbonate ions over the A and B positions, as well as the decomposition of CHA with the formation of CaO.

It has been found that the intensity of the process of structural and phase transformations increases with an increase in the sintering temperature of the compacts. Ceramic specimens sintered at temperatures exceeding 1000 °C are more susceptible to aging.

CONCLUSION

The studies allow assuming that the chain of phase and structural changes during aging is as follows: relaxation of internal stresses causes plastic deformation in grains favorable for sliding, which results in energetically advantageous redissolution of CO_3^{2-} ions from B to A positions and displacement of OH^- ions from channel (A) positions. This process is accompanied by decomposition

of B-type CHAs into CaO and A-type CHAs. Displacement of carbonate from B-positions leads to formation of CaO in hydroxyapatite matrix which is observed in X-ray diffraction analysis (Fig. 1). Since the number of carbonate ions in the channel positions (A), is limited by the number of hydroxyl ions in these positions, the observed redistribution of carbonate ions leads to the displacement of OH^- ions from the CHA structure, which is confirmed by the data of chemical analysis (Fig. 4).

REFERENCES

1. J.C. Merry, I.R. Gibson, S.M. Best, W. Bonfield. Journal of materials science: Materials in medicine, 9, 779 (1998).
2. M.V. Tkachenko, Z.Z. Zyman. Functional mater., 15, 4, 574 (2008).
3. Zyman, Z., Epple, M., Goncharenko, A., Tkachenko M., Rokhmistrov, D., Sofronov, D. Ceramics International, 48, 5, 6716 (2022).
4. J.E. Barralet, G.J.P. Fleming, C. Campion, J.J. Harris, A.J. Wright. J. Mater. Sci., 38, 3979 (2003).
5. J.P. Lafon, E. Championa, D. Bernache Assollant. Journal of the European Ceramic Society, 28, 139 (2008).
6. Th. Leventouri. Biomaterials, 27, 3339 (2006).
7. S.M. Barinov, J.V. Rau, I.V. Fadeeva, S. Nunziante Cesaro, D. Ferro, G. Trionfetti, V.S. Komlev, V.Yu. Bibikov. Materials Research Bulletin, 41, 485 (2006).
8. R.Z. LeGeros, O.R. Trautz, E. Klein and J.P. LeGeros. Cellular and Molecular Life Sciences, 25, 1, 5 (1969).
9. T.I. Ivanova, O.V. Frank-Kamenetskaya, A.B. Kol'tsov, and V.L. Ugolkov. Journal of Solid State Chemistry, 160, 340 (2001).
10. S.V. Dorozhkin, J. Funct. Biomater., 1, 22 (2010).
11. Z.Z. Zyman, M.V. Tkachenko, D.V. Polevodin. J. Mater. Sci: Mater. Med., 19, 1928 (2008).
12. Zyman Z., Tkachenko M. J. Eur. Ceram. Soc, 31, 241 (2011).

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ КЕРАМІЧНОГО КАРБОНІЗОВАНОГО ГІДРОКСИПАТИТУ ВНАСЛІДОК ТРИВАЛОГО ЗБЕРІГАННЯ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

М.В. Ткаченко

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
E-mail: tkanick53@ukr.net

Надійшла до редакції 12 березня 2023 р. Переглянуто 14 квітня 2023 р.
Прийнято до друку 22 квітня 2023 р.

Карбонізований гідроксилапатит (КГА) є основою мінеральної складової кістки тварин і людини. Тому його широко застосовують у медицині для відновлення кісткових дефектів. Під час ортопедичних операцій як біологічноактивні заповнювачі дефектів зазвичай застосовують керамічні імплантати. У решітці КГА карбонатні іони можуть займати дві нееквівалентні позиції А і В. А позиція відповідає положенню OH^- аніонів у ґратці гідроксилапатиту (ГА), а В - PO_4^{3-} . Добре відомо, що заміщення В-позицій карбонатними групами призводить до суттєвих спотворень ґратки ГА, які спричиняють виникненню в ній мікронапружень та кристалічних дефектів. Тому КГА кераміка в результаті спікання характеризується значними внутрішніми напруженнями, релаксація

*Structural Changes in Ceramic Carbonized Hydroxyapatite
as a Result of Long-Term Storage at Room Temperature*

яких при кімнатній температурі може призвести до зміни як її фазового складу, так і біологічної активності. Методами хімічного та рентгенівського структурного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та електронної скануючої мікроскопії досліджено процес старіння пресовок карбонізованого гідроксилапатиту (КГА) за кімнатної температури, спечених в атмосфері сухого двоокису вуглецю при температурах 800÷1200 °С. Проведено порівняння фазового складу та структури свіжовиготовлених і зістарених протягом двох років керамічних зразків. Показано, що релаксація внутрішніх напружень, які виникають під час одержання кераміки, визиває пластичну деформацію кристалітів, яка супроводжується перерозподілом карбонатних іонів із В в А-позиції. В результаті цього енергетично вигідним стає витіснення з каналних (А) позицій іонів OH^- і розпад КГА В-типу на CaO і КГА А-типу.

***Ключові слова:** вуглекислий гідроксиапатит, внутрішні напруження, процес старіння, біоактивна кераміка.*

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-03>

UDC 538.9

PACS numbers: 74.10.+v

ELECTROACOUSTIC EFFECT AND ELECTRICAL SUPERCONDUCTIVITY OF METALS

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

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

²Institute for Scintillation Materials, STC "Institute for Single Crystals", National Academy of Science of Ukraine, 60 Nauky Ave., 61072 Kharkiv, Ukraine

E-mail: bogdanov@karazin.ua

Received on February 05, 2023. Reviewed on March 13, 2023.

Accepted for publication on March 19, 2023.

The paper discusses the conditions under which superconductivity of metals would be detected at atmospheric pressure and at room temperature. One of the possible directions of research to achieve these conditions is to change the phonon spectrum of metals in order to increase the Debye temperature, and therefore to increase the temperature of the superconducting transition T_c . According to the idea of the work and to the estimates made in it, the maximum frequency of phonons ν_{\max} in metals can be increased by the short-term action of an external constant electric field (electric pulse). The duration of the pulse should be $(10^{-5}-10^{-7})$ s. The voltage of the constant electric field source is $U \approx 1$ V. A decrease in the crystal lattice parameter should be accompanied by an increase in the maximum phonon frequency ν_{\max} and, accordingly, by an increase in the Debye temperature. The characteristic size of the sample, in which the change in electron concentration can be realized, should not exceed the length of electron shielding in metals, i. e. $\approx 10^{-8}$ m. The sequential action of a certain number of electric field pulses can maintain a superconducting state in a metal sample for some finite time.

Keywords: metals, superconductors, change of the phonon spectrum of metals.

In cites: Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk, B.V. Grinyov. *Electroacoustic Effect and Electrical Superconductivity of Metals*. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics", Iss. 38, 2023; 21-24. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-03>

INTRODUCTION

The electrical superconductivity of metals (zero electrical resistance) is an unique physical property, the study of which is extremely important, both from the point of view of the development of fundamental science and from the point of view of using this phenomenon in practice [1]. Microscopic theory of superconductivity of metals was published in 1957 (BCS theory) (Bardeen, Cooper, Schrieffer) [2]. According to this theory, the main mechanism of superconductivity of metals is the electron-phonon interaction, which causes the formation of special quantum particles – bosons (paired electrons), capable of carrying an electric charge in a metal without energy loss. According to the BCS theory, the critical temperature T_c at which bosons can be formed (a quantitative estimate of the transition temperature of a metal to the superconducting

state) is described by the following relation:

$$T_c \approx \theta \exp(-1 / \lambda). \quad (1)$$

Here θ is the characteristic temperature (Debye temperature), the value of which is determined by the maximum value of the oscillation frequency of atoms (phonons) ν^{\max} : $\theta \approx (h\nu^{\max}) / k$, h is Planck's constant, k is Boltzmann's constant, and λ is the so-called pairing constant. For most metals $\lambda \approx (0.1 - 0.3)$, $\theta \approx 300$ K and, thus, the temperature T_c is characterized by the range of values $\approx (1-10)$ K, which is in good agreement with the experimental data.

Such a small value of T_c significantly limits the possibility of using metallic superconductors for technical purposes. Therefore, the most important task of researchers

and materials scientists is to search for conditions under which the superconductivity of metals would manifest itself at higher temperatures up to room temperature. In accordance with the theory, it is obvious that one of the possible directions of research to achieve this goal is to change the phonon spectrum of metals in order to increase the Debye temperature [see. formula (1)].

Previously, we considered the possibility of changing the value of v^{\max} and, accordingly, the value of T_c under the conditions of generation of a sound wave in metals by a laser pulse (photoacoustic effect) [3]. In this paper, we discuss the possibility of increasing v^{\max} and, accordingly, increasing the Debye temperature, and hence the temperature T_c , as a result of a short-term action of an external electric field (electric pulse).

CHANGES IN THE PHONON SPECTRUM OF METALS AND THE TEMPERATURE OF TRANSITION TO THE SUPERCONDUCTING STATE UNDER THE ACTION OF AN EXTERNAL ELECTRIC FIELD PULSE

It is known that the existence of a stable metallic phase is due to the interaction between "collectivized" valence electrons and a sublattice of ionized atoms. In other words, "collectivized" electrons form a "gas" of free electrons, the pressure of which ensures the stable state of the metal crystal lattice. The value of this pressure is described by the relation:

$$P \approx 0.1h^2n/mr^2. \tag{2}$$

Here h is Planck's constant, m is the electron mass, r is the radius of the electron orbit in the atom (Bohr radius),

n is the concentration of the electron "gas" [4, 5]. Substituting into (2) the numerical values of the constants, and taking into account that $n \approx n_{at}$, where $n_{at} \approx 1/a^3 \approx 10^{28} \text{ 1/m}^3$, a is the crystal lattice parameter, we have: $P \approx 10^2 \text{ GPa}$.

From relation (2) it follows that by increasing the concentration of electrons in the metal, it is possible to cause an additional pressure of the electron "gas" on the atomic lattice. In turn, the action of additional pressure should be accompanied by a decrease in the crystal lattice parameter and, accordingly, an increase in the value v^{\max} . It is possible to increase the concentration of "free" ("collectivized") electrons in a metal using an external source of a constant electric field. In this case, it is obvious that the characteristic size of the sample R , in which a change in the electron density can be realized, should not significantly exceed the electron screening length δ .

For metals, the average screening length is $\approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ (Thomas-Fermi model). Using the simplest experimental scheme shown in Fig. 1 (spherical capacitor), the increase in the electron concentration in the sample per atom under the action of an external source can be characterized by the dimensionless coefficient χ [6]:

$$\chi \approx 3\varepsilon U\Omega/deR. \tag{3}$$

Here ε is the permittivity of the electric field source medium (capacitor), U is the voltage value, $\Omega = a^3$, d is the distance between the electrodes, and e is the electron charge. Substituting in (3) the values of the constants and the real values of the quantities: $\varepsilon \approx 1$, $d \approx 10^{-9} \text{ m}$, and also assuming that $U \approx 1 \text{ V}$, and $R \approx 3\delta \approx 10^{-8} \text{ m}$, we have: $\chi \approx 0.1$.

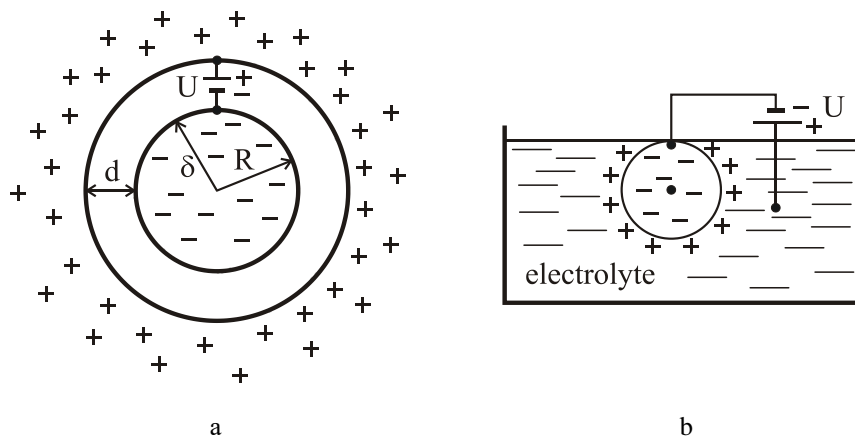


Fig. 1. Scheme of the experiment for the realization of the manifestation of the electroacoustic effect in metals, which leads to an increase in the temperature of the transition to the superconducting state. a) Schematic cross-section of a spherical capacitor. b) Scheme of the experiment, which allows changing the electronic structure of the sample, the size of which is $R \approx \delta$ (δ is the shielding length).

Structural Changes in Ceramic Carbonized Hydroxyapatite as a Result of Long-Term Storage at Room Temperature

This estimate indicates that using a constant electric field source, it is possible to increase the electron concentration and, accordingly, to cause an additional pressure ΔP in the metal sample, the value of which is $\approx 10\%$ of the internal pressure of the electron "gas", i.e. $\Delta P \approx 10$ GPa. This pressure, in accordance with Hooke's law, should cause the elastic deformation of the crystal ($\Delta a/a \approx \Delta P/K$, where K is the elastic modulus of the crystal. Since for most metals the value of the elastic modulus K is characterized by a value of $\approx 10^2$ GPa, then $(\Delta a/a) \approx 0.1$.

Thus, the action of a source of an external constant electric field at a voltage of ≈ 1 V can reduce the crystal lattice parameter in metals by about 10%. This decrease in the crystal lattice parameter should be accompanied by an increase in the maximum phonon frequency ν^{\max} and, accordingly, an increase in the Debye temperature. At the same time, it is obvious that the change in the Debye temperature associated with the elastic deformation of the metal sample as a result of the additional pressure of the electron "gas" is not very significant in absolute value.

A more significant change in the value of ν^{\max} can be realized using a short-term action of an electric field (impulse). Indeed, a short-term action of the pressure of the electron "gas" with a value of $\Delta P \approx 10$ GPa can cause the generation of a "shock" sound wave, the frequency of which is determined by the relation: $\nu \approx 3 \Delta P/hn$. Substituting the numerical values of the quantities included in the written formula, we have: $\nu \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, which is approximately 5 times greater than the value of ν^{\max} characteristic of metals in the absence of an external electric field. Accordingly, for this reason, the Debye temperature should also increase from the value of $\theta \approx 300$ K to the value of ≈ 103 K. The duration time of the pulse, which causes the generation of a "shock" sound wave of the specified frequency, should be $\tau \approx (10^{-5} - 10^{-7})$ s [7]. It should be kept in mind that this change in the phonon spectrum is also accompanied by an increase in the pairing constant to the values $\lambda \geq 1$. For such values of θ and λ , the temperature of the transition to the superconducting state T_c is characterized by a different relation, which differs from relation (1) [8]:

$$T_c \approx 0.20\lambda^{1/2}. \quad (4)$$

From relation (4) it follows that the impulse of the electric field at the specified parameters can cause an increase in the value of T_c up to the value $\approx (200 - 300)$ K. In this case, it is obvious that the successive action of a certain number of electric field pulses can maintain the superconducting state in a metal sample for some finite time.

CONCLUSIONS

1. The action of electric field pulses can cause the transition of metals to the superconducting state at temperatures close to room temperature at atmospheric pressure.

2. The duration of the pulse must be $\approx (10^{-5} - 10^{-7})$ s.

3. Electric field source voltage $U \approx 1$ V.

4. The characteristic size of a sample that can be transferred to the superconducting state should not significantly exceed the electron screening length in metals, i.e. $R \leq 3\delta \approx 10^{-8}$ m.

CONFLICT OF INTEREST

The authors tell about the current conflict of interest.

REFERENCES

1. E. Linton. Superconductivity, 2nd ed., Rev. and add. Mir, M. (1971), 264 p.
2. J. Bardeen, L. M. Cooper, J. R. Schrieffer. Phys. Rev., 108, 1175 (1957).
3. Yu. I. Boyko, V. V. Bogdanov, R. V. Vovk, B. V. Grinev. Functional Materials, 28, 4, 637 (2021).
4. Ya. I. Frenkel. Introduction to the theory of metals, Nauka, M. (1972) 424 p. [In russian].
5. Yu. I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk. Low. Temp. Physics, 46, 5, 658 (2020).
6. S. A. Nepijko. Physical properties of small metal particles, Kiev, Nauka, (1985) 248 p. [In russian]
7. B. P. Feirand, A. H. Clauer. J. Appl. Phys, 50, 1497 (1979).
8. V. Kresin, H. Gutfreund, W. Little. Solid State Common, 51, 339 (1984).

ЕЛЕКТРОАКУСТИЧНИЙ ЕФЕКТ І ЕЛЕКТРИЧНА НАДПРОВІДНІСТЬ МЕТАЛІВ

Ю.І. Бойко¹, В.В. Богданов¹, Р.В. Вовк¹, Б.В. Гриньов²

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

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НТЦ «Інститут монокристалів» НАН України, пр. Науки, 60, 61072 Харків, Україна

E-mail: bogdanov@karazin.ua

Надійшла до редакції 05 лютого 2023 р. Переглянуто 13 березня 2023 р.

Прийнято до друку 19 березня 2023 р.

У роботі обговорюються умови, за яких виявлялася б надпровідність металів при атмосферному тиску і кімнатній температурі. Один із можливих напрямів досліджень для досягнення зазначених умов – зміна фононного спектру металів з метою підвищення температури Дебая, а отже, і температури надпровідного переходу T_c . Відповідно до ідеї роботи та зроблених у ній оцінок, підвищити максимальну частоту фононів ν^{\max} у металах може короткочасна дія зовнішнього сталого електричного поля (електричного імпульсу). Час дії імпульсу має становити (10^{-5} – 10^{-7}) с. Напруга джерела постійного електричного поля $U \approx 1$ V. Зроблені у роботі оцінки свідчать, що, використовуючи джерело постійного електричного поля, можна збільшити концентрацію вільних електронів i , відповідно, зумовити в металевому зразку дію додаткового тиску ΔP , величина якого становить $\approx 10\%$ від внутрішнього тиску електронного «газу», тобто $\Delta P \approx 10$ GPa. Цей тиск має зумовити пружну деформацію кристала ($\Delta a/a$) ≈ 0.1 . Зменшення параметра кристалічної ґратки має супроводжуватися збільшенням максимальної частоти фононів ν^{\max} i , відповідно, збільшенням температури Дебая. Характерний розмір зразка, в якому може бути реалізована зміна концентрації електронів, не має перевищувати довжину екранування електронів у металах, тобто $\approx 10^{-8}$ м. Послідовна дія певної кількості імпульсів електричного поля може підтримувати надпровідний стан у металевому зразку протягом деякого кінцевого часу.

Ключові слова: метали, надпровідники, зміна фононного спектру металів.

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-04>

UDC 538.975

PACS numbers: 68.35.bd

MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF THE PB ISLAND FILMS MELTED ON THE TA LAYER SURFACE

I.G. Churilov , O.O. Nevgasimov , S.I. Petrushenko ,
S.V. Dukarov , V.M. Sukhov 

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svoboda Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

E-mail: igor.churilov@karazin.ua

Received on February 05, 2023. Reviewed on March 11, 2023.

Accepted for publication on March 17, 2023.

An effective way to create self-organizing arrays of metal particles is to melt thin layers of substance on a poorly wetted surface. Such arrays may improve the technological properties of functional structures, and are themselves functional elements of modern devices and systems.

During the melting of a solid layer on a poorly wetted substrate, an array of spherical particles is formed, which are evenly distributed over the surface of the substrate. The distribution of particles by size is determined by the thickness of the fusible layer and conditions of the deposition. The location of islands, formed after the melting of vapour-crystal deposited solid films, is determined primarily by the initial stages of de-wetting, when the thin continuous film starts to decay while remaining in solid state.

This work studied self-organizing processes during the melting of Pb films deposited on a Ta substrate. The films were deposited on glass plates in a high vacuum and then after deposition were heated to a temperature slightly above the Pb melting point. After the heat treatment the samples were removed from the vacuum chamber and examined using SEM microscopy and EDS analysis.

It was discovered that arrays of spherical particles are formed during the melting of micron-thick Pb films. The histograms of the size distribution of such particles are quite wide and can be represented as bimodal with partially overlapping maxima. This can be explained by active coalescence processes in thicker samples. This study demonstrated that small temperature gradients can cause noticeable kinetic effects that allow separate particles to move macroscopic distances and capture the surrounding substance. The study also estimated the energy associated with the optimization of the morphological structure of vacuum condensate and which is a physical factor of de-wetting.

Keywords: *de-wetting, self-organization, island films, melting, particle arrays, size distribution.*

In cites: I.G. Churilov, O.O. Nevgasimov, S.I. Petrushenko, S.V. Dukarov, V.M. Sukhov. Morphological structure of the Pb island films melted on the Ta layer surface. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics" Iss. 38, 2023; 25-30. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-04>

INTRODUCTION

Arrays of metal particles, chemical compound particles, composites and organic particles are critically important for modern technologies, such as catalysis, green energy, medicine, etc. [1, 2, 3, 4]. Such arrays can be produced in different ways [5, 6, 7, 8, 9]. Vacuum thermal de-wetting of initially continuous films is a convenient method for research purposes [10, 11, 12, 13, 14, 15]. This method of nanoarray formation allows us to find out the fundamental patterns of self-organization of the film substance, that affect the technological features of the production of functional layers.

Previous studies of the processes of self-organization of substance of films under the temperature factor are presented in [16, 17, 18]. Studies have shown that an array of metal particles of a regular shape (a spherical segment) is formed during the melting of metal films on a carbon substrate. The formation of the spherical particles arrays has been observed during the melting of binary alloys [17]. At the same time, for metal-metal systems that have stronger interaction, significant differences from metal-nonmetal systems [16, 18] are expected. In the study of supercooling during crystallization of the Ag/Bi system [19], it was found that in the case of Bi condensation on Ag by the vapor-crystal mechanism, a connected system of bismuth inclusions of irregular shape is formed, which is not destroyed after cycles of melting and crystallization. The arrays of particles formed during the melting of the Pb-In alloy on a molybdenum substrate are separate particles of regular shape and are similar to those observed during the dispersion of metallic films on amorphous carbon. The structures formed during the melting of bismuth on a vanadium layer intermediate between these structures [20]. In this case, arrays of large separated particles are formed, which do not form a bonded system. Such contact pairs, which have an intermediate interaction between low-melting and higher-melting point components, are promising objects for research. In addition, layers of refractory materials that allow forming ultrathin electrically continuous films [21, 22, 23, 24, 25], are of interest to applied researchers for modern nanoelectronics.

Note, that the formation of self-organized arrays is a result of several simultaneous processes of decay, complicated by a possible coalescence of particles. Although the contribution of the coalescence process decreases with sample thickness, this process can have a significant impact on the formation of structures, which may affect the properties of a functional layer. With this in mind, the current study investigates self-organized arrays formed during the melting of micron-thick Pb films condensed on a tantalum layer.

EXPERIMENTAL

Samples were created by vacuum deposition to a

glass plate of the electron beam evaporated Ta and thermally sputtered Pb. The chamber was pumped down to pressure 10^{-7} Torr with a combination of turbomolecular and ion pumps. The thickness of the samples was monitored by the quartz balance method and, further, if necessary, refined by SEM microscopy studies. After deposition, the glass plate was heated to ensure complete melting of the fusible component. As with decreasing film thickness the influence of additional mechanisms of film de-wetting, except for grain boundary de-wetting, increases [16], thick films (6 microns) were chosen for study.

A Tescan Vega 3 LMH scanning electron microscope equipped with a Bruker XFlash 5010 X-ray spectral analysis system were used for surface morphological studies. The obtained images were analyzed with the use of software developed in our laboratory.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the SEM image of the Pb/Ta/glass sample, where the Pb film is completely melted. The traces of thermocapillary motion of melted drops that captured the substance and formed much larger particles appear on the substrate surface (fig. 2). Similar effects were observed in the study [26] during the melting of binary films.

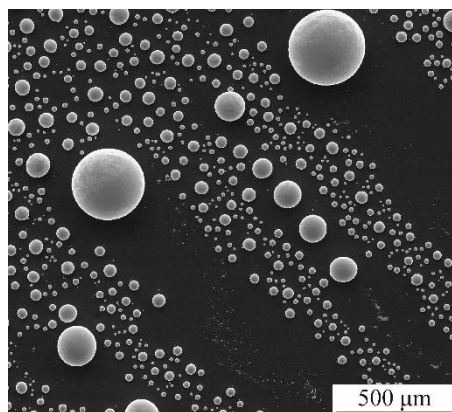


Fig. 1. SEM image of a Pb/Ta film on a glass plate after melting of a fusible component.

Note that, in contrast to [26], in the case of Pb/Ta films, the direction of movement of these droplets appears to be random. This is clearly shown in Fig. 2. Such microstructures may be a result of uneven heating of the film sample. Structurally, the substrate was a glass plate pressed by a metal mask to the massive heater. The edges of the plate have better thermal contact than the central part, which causes a temperature gradient. температура становила близько 5 мК.

This can explain why the detected capillary phenomena appear due to small temperature gradients, the presence of which can significantly change the morphology of the formed structures when heated. Such

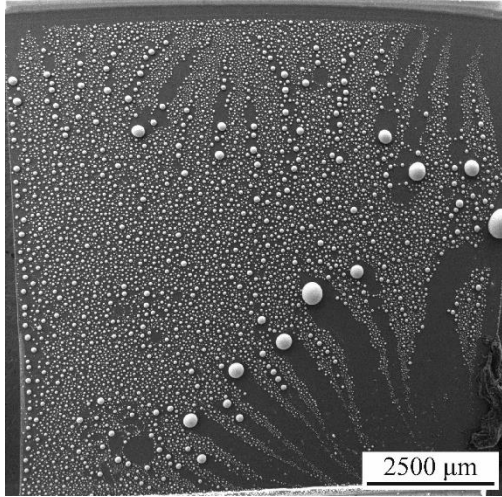


Fig. 2. SEM image of the glass plate with Pb/Ta deposited film obtained after complete melting of Pb.

gradients can occur naturally in many technological processes. Thus, the development of technologies for the creation of self-organizing arrays should take into account such phenomena, reduce their influence, or, conversely, use such capillary motion.

To prove this assumption EDS analysis of the areas with particle motion traces (Fig. 3a) and ordered structure (Fig. 3b) was conducted. In addition to Ta, the presence of Si was detected in obtained spectra. Due to the small thickness of the Ta layer, it was possible to see the spectrum of the glass substrate even at the minimum accelerating voltage. Taking the above into consideration, it is possible to estimate the relative thickness of the Ta layer. As seen in spectra (Fig. 3a, 3b), the thickness variation is insignificant and cannot affect the melting substance behavior.

Consequently, the capillary motion of droplets (Fig.1) is caused by random factors and should be considered as an influence of temperature gradients during film dewetting. This phenomenon should be separated from the matter self-organization processes when structures of regularly shaped spherical particles are formed (Fig.4).

Particle size distribution histograms for an area with an ordered structure of particles were plotted using the method applied in previous studies [16, 18]. The dimensionless size W which is delayed by vertical axis is determined by the formula $W = \frac{4}{3} \frac{\pi N(r)r^3}{S\Delta r}$ and is

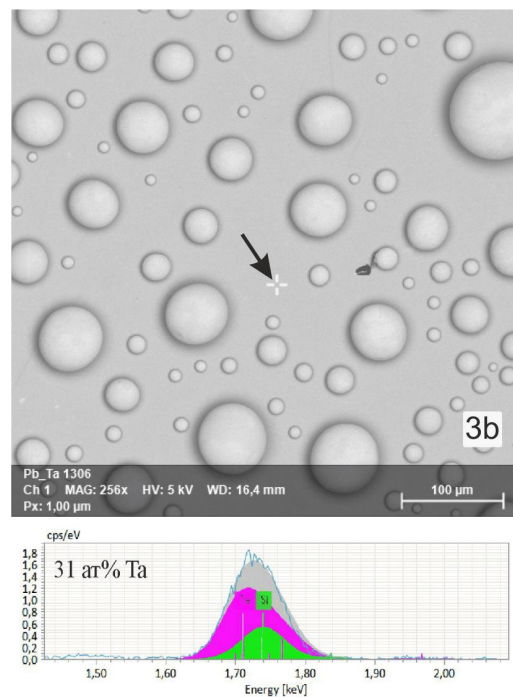
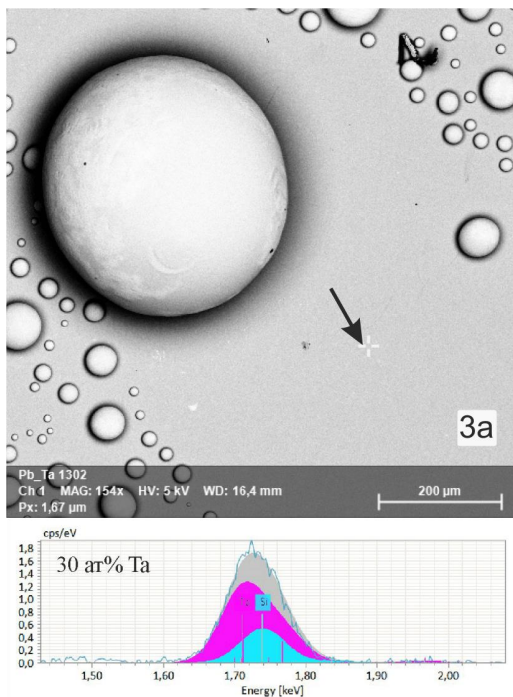


Fig. 3. BSE images of different areas of Pb/Ta film and the corresponding fragments of the EDS spectra. The concentration of Ta, on fig. 3a and fig. 3b, calculated in %, as compared to Si, is a quantitative measure of the thickness of the metallic layer.

An area of the ordered structure particles, similar to those studied previously [16, 18] has been observed together with the areas with molten particle motion traces. We assume that the molten particle motion is a result of the uniformity of the deposited Ta layer.

numerically equal to the mass thickness of the film (in units of Δr), which would form $N(r)$ is particles whose radius (r) get into the interval $(r, r + \Delta r)$. Here S is the area of the site on which the histogram is calculated, and Δr is the plotting step.

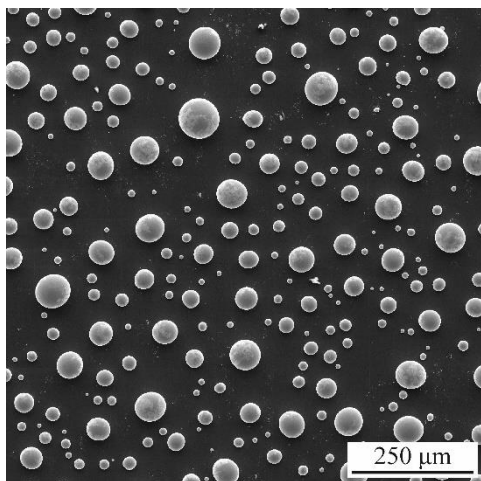


Fig. 4. SEM images of an area of ordered particles Pb/Ta film after thermal treatment.

The shape of the resulting histogram is asymmetric with one maximum (Fig. 5). This is in agreement with the results of [16], which show that the bimodal appearance of the histogram, observed in a narrow interval of mass thicknesses, changes to a unimodal one as the film thickness continues to grow.

The physical reason for de-wettings of a continuous film to islands in the melting process indicates the system tendency to minimize its energy. Energy gain of the de-wetted film may be evaluated using coverage of the film on a substrate or using the most probable radius of the formed particles. Taking into account that the substrate coverage is 0.2 and the most probable radius of the formed particles is 30 μm , the energy gain can be estimated as 370 mJ/m^2 .

The density of particles on the substrate is an important characteristic of the sample, which provides information about the evolution mechanisms of the film morphology during the formation of the surface structure. The determination of the particle density, the smallest particles are excluded from calculations. The following criterion is used: all particles in the image are sorted out by size and only the first N particles that contain 90% mass of the layer, are taken for calculations. Such particles affect the main properties of functional structures and are easy to observe. It was observed that Pb film on the Ta layer had a density of 300 particles per mm^2 . This value is noticeably smaller in comparison with the particles density for lead deposited on carbon [16]. This indicates a decisive role of the tantalum layer in the formation of the studied structures. It appears that despite poor wetting by Pb, a layer of Ta simplifies the particles motion. This facilitates coalescence, which is present both in the region of capillary motion (Figs. 1, 2) and in the areas of the substrate where ordered structures were observed. Taking into consideration all the above, we can conclude that the asymmetry of the obtained distribution histogram is natural and can be explained by the presence of the two types of

particles in the heat-treated sample. Primary particles are formed by grain-boundary dispersion and secondary particles are formed by coalescence of primary particles.

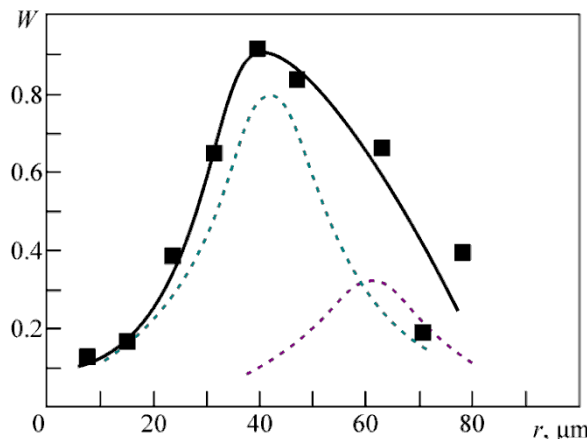


Fig. 5. Histogram of the size distribution of particles formed during the melting of a continuous film of Pb on the Ta surface.

ACKNOWLEDGMENT

This project has received funding through the MSCA4Ukraine project, which is funded by the European Union and was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine

CONCLUSIONS

1. This study shows that the Pb films of micron thickness, deposited on thin layers of Ti, form arrays of spherical particles after melting.
2. The shape of the particles indicated the poor wetting in the system.
3. The histogram of distribution by the size of Pb particles is single-modal but has signs of asymmetry. Asymmetry may indicate that the microstructure of the studied samples is formed by the two mechanisms. The first mechanism is the thermal decay of the initial solid films, occurred on the boundaries of grains of the polycrystalline film. As a result, primary type particles are formed. The second mechanism is the coalescence of such primary particles, due to which particles of a different size type appear.

CONFLICT OF INTEREST

The authors report no conflict of interest.

REFERENCES

1. B. Zhang, P.X. Gao. *Frontiers in Materials*, 6, 55 (2019). <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00055>
2. Y. Qiu, et al. *Science Bulletin*, 64(18), 1348 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.07.017>
3. C. Zhang, et al. *Nanophotonics*, 11(1), 33 (2022). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0476>
4. Z. Xie, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 861, 157999

- (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157999>
5. C. Ge, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical* 366, 131991 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131991>
6. Q. Yang, et al. *Advanced Energy Materials*, 10(7), 1903193 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903193>
7. Z. Cen, et al. *New Journal of Chemistry*, 46(14), 6587 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2NJ00213B>
8. N.P. Klochko, et al. *Solar Energy*, 232, 1 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.051>
9. R.M. Shetty, et al. *ACS nano*, 15(7), 11441 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01150>
10. J. Ye, D. Zuev, S. Makarov. *International Materials Reviews*, 64(8), 439 (2019). <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1543832>
11. L. Kondic, et al. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 52, 235 (2020). <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010719-060340>
12. J.A. Badán, et al. *Ceramics International*, 47(23), 32685 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.165>
13. A.A. Shklyayev, A.V. Latyshev. *Scientific Reports*, 10, 13759 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70723-6>
14. A.O. Nevgasimov, et al. In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), p. 9568560 (2021). <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568560>
15. M. Sriubas, et al. *Surfaces and Interfaces*, 25, 101239 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101239>
16. O.O. Nevgasimov, et al. *Materials Today: Proceedings*, 62(9), 5787 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.491>
17. S.V. Dukarov, et al. In *Microstructure and Properties of Micro-and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*, Springer Proc. in Physics, Springer, Singapore (2020), v. 240, p. 379. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_37
18. S.V. Dukarov, et al. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41(4), 445 (2019). <https://doi.org/10.15407/mfint.41.04.0445>
19. S.V. Dukarov, et al. *Funct. Mater.*, 25(3) 601 (2018). <https://doi.org/10.15407/fm25.03.601>
20. S. Petrushenko, S. Dukarov, V. Sukhov. In 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), p 9934108 (2022). <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934108>
21. R.I. Bihun, Z.V. Stasyuk, O.A. Balitskii. *Physica B: Condensed Matter*, 487, 73 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.02.003>
22. Y.G. Bi, et al. *Advanced Optical Materials*, 7(6), 1800778 (2019). <https://doi.org/10.1002/adom.201800778>
23. J. Guan, R.A. Campbell, T.E. Madey. *Surface science*, 341(3), 311 (1995). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00741-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00741-5)
24. C. Ji, et al. *Nature communications*, 11(1), 1 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17107-6>
25. C. Zhang, et al. *Advanced Optical Materials*, 9(3), 2001298 (2021). <https://doi.org/10.1002/adom.202001298>
26. V.N. Sukhov, I.G. Churilov. *Adhesion of Melts and Brasing of Materials*, 41, 9 (2008). <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/4371>

МОРФОЛОГІЧНА СТРУКТУРА ОСТРІВЦЕВИХ ПЛІВОК СВИНЦЮ, РОЗПЛАВЛЕНИХ НА ПОВЕРХНІ ТАНТАЛУ.

І.Г. Чурілов, О.О. Невгасимов, С.І. Петрушенко,
С.В. Дукаров, В.М. Сухов

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна
E-mail: igor.churilov@karazin.ua

Надійшла до редакції 05 лютого 2023 р. Переглянуто 11 березня 2023 р.

Прийнято до друку 17 березня 2023 р.

Плавлення тонких шарів речовини, що знаходиться на погано змочуваній поверхні, розглядається як ефективний спосіб створення самовпорядкованих масивів металевих частинок. Такі масиви здатні як покращувати технологічні властивості функціональних структур, так і самі виступати функціональним елементом сучасних приладів та систем.

Під час плавлення твердого шару на погано змочуваній підкладці утворюється масив частинок сферичної форми, що рівномірно розподілені поверхнею підкладки. Розподіл за розмірами острівців, що утворюються після плавлення суцільних плівок, осаджених за механізмом пара-кристал, визначається насамперед початковими етапами їх диспергування, за яких достатньо тонка суцільна плівка розпадається ще у твердому стані.

Робота присвячена дослідженню процесів самовпорядкування, які відбуваються під час плавлення плівок свинцю, що були осаджені на танталову підкладку. Плівки конденсували на скляні пластини, у високому вакуумі після чого нагрівали до температури, що дещо перевищує температури плавлення свинцю. По завершенню термічного впливу зразки діставали з вакуумної камери та досліджували з використанням SEM мікроскопії та EDS аналізу.

М.О. Азаренков, Г.Я. Хаджай, А.В. Маценулін, М.В. Коробков, А.О. Комісаров, А.І. Русалович, Луні Ду, С.М. Камчатна, О.Ю. Врагов, Л.О. Пащенко, В.Ю. Гресь, Е.С. Геворкян, Р.В. Вовк

Встановлено, що під час плавлення плівок свинцю мікронної товщини утворюються масиви частинок сферичної форми. Гістограми розподілу за розмірами таких частинок є досить широкими та можуть бути представлені як бімодальні з максимумами, що частково перекриваються. Це можна пояснити активними процесами коалесценції у зразках великої товщини. Показано, що незначні температурні градієнти можуть викликати помітні кінетичні ефекти, завдяки яким окремі частинки пересуваються на макроскопічні відстані та захоплюють оточуючу речовину. Оцінено енергію, яка пов'язана з оптимізацією морфологічної структури вакуумного конденсату та є фізичним чинником диспергування.

Ключові слова: диспергування, самовпорядкування, острівцеві плівки, плавлення, масиви частинок, розподіл за розмірами.

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-05>

UDC 537.32

PACS numbers: 72.15.Jf, 44.10.+i

КОНЦЕНТРАЦІЙНІ АНОМАЛІЇ ГАЛЬВАНОМАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ Sb_2Te_3 В СИСТЕМІ $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$

К.В. Мартинова , О.І. Рогачова 

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", вул. Курпичова, 2, 61002 Харків, Україна
E-mail: Kateryna.Martynova@khipt.edu.ua

Надійшла до редакції 02 березня 2023 р. Переглянуто 05 квітня 2023 р.

Прийнято до друку 15 квітня 2023 р.

На сьогодні тверді розчини на основі телуридів сурми та вісмуту є одними з найбільш широко вживаних матеріалів для р- гілок термоелектричних перетворювачів, які використовують при кімнатній температурі і нижче. В даній роботі представлені результати дослідження гальваномагнітних властивостей (електропровідності σ , коефіцієнта Холла R_H , холлівської рухливості носіїв заряду μ_n) термоелектричних твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в інтервалі складів поблизу чистого Sb_2Te_3 ($x = 1 - 0.96$) при температурах $T = 80$ К та $T = 300$ К.

Дослідження проведено на литих полікристалічних зразках, отриманих методом кристалізації з розплаву з подальшим довгостроковим відпалом у вакуумі при температурі $T = 650$ К. Гальваномагнітні властивості вимірювали стандартним $d\sigma$ -методом. Експериментальна комірка охолоджувалась рідким азотом. Похибка при вимірюванні R_H та σ не перевищувала $\pm 5\%$.

Показано, що введення перших порцій Bi_2Te_3 призводить до різкого зниження σ , що пов'язується із високим ступенем розпорядкування кристалічної решітки. В інтервалі складів $x = 0.99 - 0.9825$ на концентраційних залежностях $\sigma(x)$ і $\mu_n(x)$ виявлене аномальне зростання σ та μ_n . Наявність таких концентраційних аномалій пов'язується з переходом від розведених до концентрованих твердих розчинів. Висловлено припущення про перколяційну природу зазначеного фазового переходу. В рамках задачі сфер теорії перколяції надана оцінка радіуса деформаційної сфери R_0 для атома домішки (Bi). Отримане значення R_0 узгоджується із короткодіючим потенціалом домішки. Встановлено, що положення аномалій $\sigma(x)$ і $\mu_n(x)$ не змінюється при зниженні температури від 300 К до 80 К.

Таким чином, спостереження концентраційних аномалій властивостей для твердого розчину $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в інтервалі складів поблизу чистого Sb_2Te_3 є ще одним підтвердженням гіпотези про універсальний характер поведінки твердих розчинів за малої концентрації домішки. Виявлені аномалії необхідно враховувати при розробці методів підвищення термоелектричної ефективності матеріалів шляхом створення твердих розчинів або додавання легуючих компонентів.

Ключові слова: тверді розчини $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, склад, електропровідність, коефіцієнт Холла, холлівська рухливість, перколяція.

Як цитувати: К.В. Мартинова, О.І. Рогачова. Концентраційні аномалії гальваномагнітних властивостей твердих розчинів на основі Sb_2Te_3 в системі $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика». вип. 38. 2023; 31-35. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-05>

In cites: K.V. Martynova, O.I. Rogachova. Concentration anomalies of galvanomagnetic properties of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ solid solutions based on Sb_2Te_3 in the $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ system. The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University. Series "Physics" Iss. 38, 2023; 31-35. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-38-05> (in Ukrainian).

ВСТУП

Вже багато десятиріч найважливішою задачею термоелектричного (ТЕ) матеріалознавства є підвищення ТЕ добротності Z матеріалів ($Z = S^2\sigma/\lambda$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, λ – теплопровідність) [1-3]. Одним із широко використовуваних методів підвищення Z лишається метод утворення твердого розчину (ТР) між двома ТЕ матеріалами.

Тверді розчини $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ утворені заміщенням $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ в катіонній підгратці, належать до широко вживаних ТЕ матеріалів для p -гілок ТЕ перетворювача, що застосовуються за температур поблизу кімнатної [1-14]. Нещодавно відкриті топологічні властивості матеріалів типу V_2VI_3 [15] привертають увагу до більш детального дослідження залежностей їх властивостей від різних параметрів (температури, складу та інш). Електропровідність σ і рухливість носіїв заряду μ є одними з характеристик, що визначають ТЕ ефективність матеріалів, у зв'язку з чим дослідження гальваномагнітних властивостей має суттєве прикладне значення.

Телурид сурми – це сильно вироджений дірковий напівпровідник з шириною забороненої зони $\Delta E = 0.2$ еВ [9]. Sb_2Te_3 кристалізується в ромбоєдричну решітку з параметрами $a_R = 10.447$ Å, $\alpha_R = 23.55^\circ$ [3]. Основними носіями заряду у Sb_2Te_3 виступають атоми Sb , що займають антиструктурні позиції в решітці (Sb_{Te}) [5, 10]. Кожен атом Sb_{Te} привносить одну дірку, що обумовлює p – тип провідності Sb_2Te_3 . Значення концентрації дірок в Sb_2Te_3 $p \sim 10^{20}$ см⁻³ за кімнатної температури [3,5]. Значення σ та μ_H Sb_2Te_3 за кімнатної температури за даними різних робіт становили для σ 2500 - 4500 (Ом·см⁻¹) [11-14], для μ_H : 80 – 400 см²/(В·с) [13, 14] залежно від способу приготування зразків.

В одній із наших попередніх робіт [16] ми отримали залежності ТЕ-властивостей нелегованих литих полікристалів $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ від складу ТР в широкому діапазоні x ($x = 0 - 1$) і встановили, що катіонне заміщення $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ призводить до різкого зниження σ і збільшення S . При більш детальному дослідженні інтервалу концентрацій $x = 0 - 0.07$ нами були виявлені аномалії механічних та ТЕ властивостей (мікротвердість, S , σ , коефіцієнт Холла R_H) в інтервалі складів $x = 0.005 - 0.01$ [17].

На сьогодні зібраний великий об'єм свідочств (огляд таких робіт дано у [18, 19]) про виявлення в різних системах аномалій на залежностях властивостей від складу ТР при вмісті домішки ~ 1 ат.%. В цих роботах висловлюється припущення про зв'язок цих аномалій із реалізацією фазового переходу (ФП) перколяційного типу (розведений-концентрований ТР), що супроводжується критичними явищами [20, 21]. Закономірно очікувати, що таке

явище матиме універсальний характер, тобто буде властивим для будь-яких ТР. Для підтвердження цієї гіпотези необхідно поширювати клас досліджуваних об'єктів і асортимент властивостей, які вивчаються.

Об'єктами дослідження в даній роботі були литі нелеговані полікристалічні тверді розчини на основі Sb_2Te_3 системи $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в інтервалі складів $x = 1 - 0.96$.

Мета роботи – дослідити залежності кінетичних коефіцієнтів від складу ТР $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в інтервалі $x = 1 - 0.96$ при температурах $T = 80$ К та $T = 300$ К задля виявлення можливого існування концентраційних аномалій властивостей та їх залежності від температури.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Полікристалічні зразки виготовляли з високочистих (не менш ніж 99.999 % основного компонента) вихідних елементів шляхом їх прямого сплавлення при $T = (1075 \pm 10)$ К протягом 2 годин у вакуумованих кварцових ампулах, охолодженням до температури $T = (650 \pm 5)$ К і наступним відпалом при цій температурі протягом 300 годин. Після відпалу зразки охолоджувались зі швидкістю вимкненої печі. Гальваномагнітні властивості (σ , R_H) досліджували методом постійного струму та постійного магнітного поля в термічно ізольованій вакуумованій експериментальній комірці при температурах 80 та 300 К. Комірка була розташована в зазорі електромагніту, величина магнітного поля у зазорі складала $B = 1$ Тл. Зразки у формі паралелепіпедів $3 \times 3 \times 10$ мм для вимірювання випилювали із злитків. Похибка вимірювання R_H та σ не перевищувала $\pm 5\%$. Значення холлівської рухливості носіїв заряду μ_H розраховували як $\mu_H = \sigma R_H$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для всіх зразків в інтервалі складів $x = 1 - 0.96$ було проведено вимірювання кінетичних коефіцієнтів R_H та σ при температурах 80 та 300 К. На рис. 1 зображені залежності σ (рис. 1,а) і μ_H (рис. 1,б) від складу x при цих температурах.

Досліджуваний інтервал складів ($x = 1 - 0.96$) прилягає до чистого Sb_2Te_3 . При збільшенні вмісту Bi_2Te_3 в ТР відбувається катіонне заміщення $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$. Можна побачити, що залежності σ і μ_H від складу ТР мають спільний хід: при доданні перших порцій Bi ($x = 1 - 0.995$) рухливість носіїв заряду знижується і відповідно знижується σ . Після цього спостерігається інтервал аномального зростання σ і μ_H ($x = 0.99 - 0.9825$), після чого σ і μ_H знову знижуються.

Як і в попередній нашій роботі [17], ділянку аномального зростання σ і μ_H в інтервалі $x = 0.99 -$

0.9825 можна пов'язати з реалізацією концентраційного ФП перколяційного типу від розведеного ТР до концентрованого. Відповідно до теорії перколяції, за певної критичної концентрації, що називається «порогом перколяції», у ТР утворюється нескінченний континуум пов'язаних між собою деформаційних полів атомів домішки, т. зв. "нескінченний перколяційний кластер".

Hall mobility of charge carriers μ_H (b) of samples of solid solutions $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ on composition x for temperatures: 1 – $T = 80$ K; 5 – $T = 300$ K.

В [19] було зазначено, при формуванні ТР значну роль має взаємодія деформаційних полів атомів домішки. Перекриття деформаційних полів окремих атомів призводить до того, що напруги протилежних знаків компенсуються. За рахунок цього рух носіїв заряду всередині кластера полегшується, що сприяє підвищенню μ_H . Враховуючи, що електропровідність прямо пропорційна рухливості ($\sigma = ne\mu$, де e – заряд електрона) підвищення μ_H як наслідок призводить до збільшення σ . Таким чином, аномальний ріст σ і μ_H поблизу $x = 0.99$ можна пов'язати з критичними явищами, що супроводжують утворення нескінченного кластера взаємодіючих атомів домішки.

Перколяційний перехід розбавлений – концентрований ТР в значній мірі представляє собою геометричний ФП. При зниженні температури і зменшенні дії теплових факторів, вплив перетворень у кристалічній решітці на властивості матеріалу стає визначальним. Тому закономірно, що при переході до нижчих температур ($T = 80$ K) спостережувані аномалії проявляються більш чітко.

Доцільним представляється взяти у якості критичного складу x_c концентрацію, що відповідає початку аномального зростання σ та μ_H ($x = 0.99$). Користуючись висновком задачі сфер теорії перколяції [20, 21], знаючи значення x_c , можна обчислити радіус «сфери взаємодії» атома домішки (Bi) з умови:

$$\frac{4}{3}\pi N_c (2R_0)^3 \approx 2.7 \quad (1)$$

де N_c – середнє число центрів сфер в одиниці об'єму при складі, що відповідає порогу перколяції ($x = x_c$).

Розраховане значення складало $R_0 = (1.2 \pm 0.05) a_0$, де a_0 – параметр елементарної комірки Sb_2Te_3 (в квазікубічному представленні). Таке значення відповідає короткодючому характеру деформаційної взаємодії.

ВИСНОВКИ

У роботі проведено дослідження гальваномагнітних властивостей полікристалів твердих розчинів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ($x = 1 - 0.96$) у залежності від складу твердого розчину при різних температурах.

1. Показано, що залежності електропровідності σ і холлівської рухливості носіїв заряду μ_H від складу x мають виражено немонотонний характер. Виявлене різке зниження σ при введенні перших порцій Bi_2Te_3

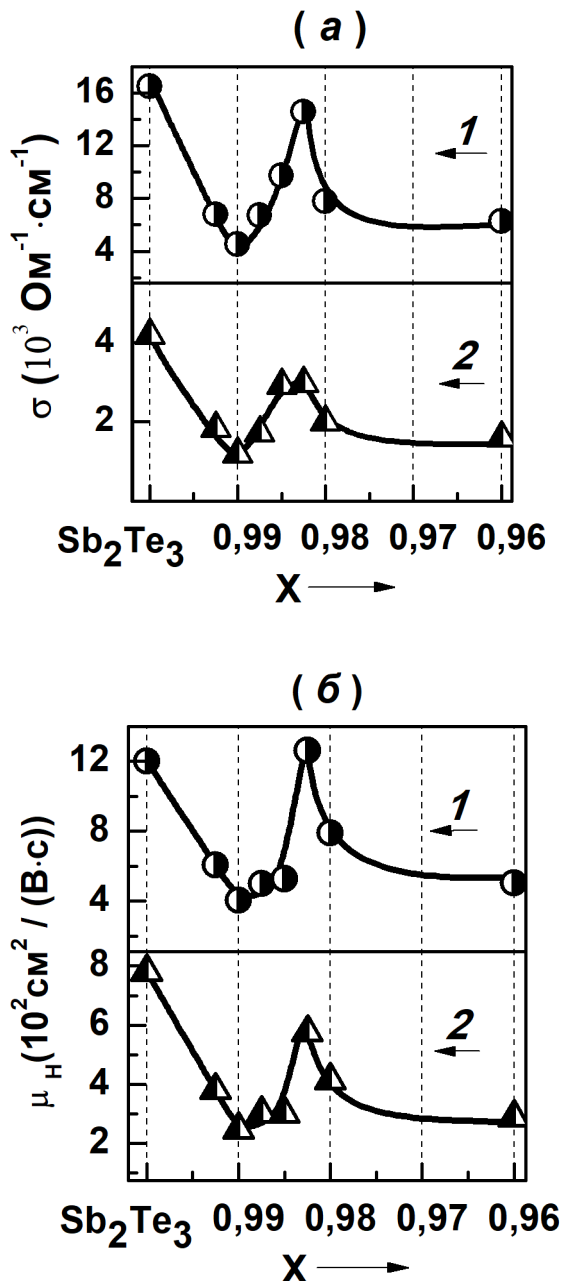


Рис. 1. Залежності електропровідності σ (а) та холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (б) зразків твердих розчинів $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ від складу x для температур: 1 – $T = 80$ K; 5 – $T = 300$ K.

Fig. 1. Dependences of electrical conductivity σ (a) and

пов'язується із високим ступенем розупорядкування кристалічної решітки. Аномальне зростання σ і μ_n в інтервалі складів $x = 0.99 - 0.9825$ пов'язується із релаксацією внутрішніх напруг, що супроводжує утворення «нескінченного кластера» при переході від розведеного до концентрованого твердого розчину.

2. Показано, що положення аномалій не змінюється при зниженні температури.

3. Надана оцінка радіуса деформаційної сфери для атома домішки (Bi). Величина $R_0 = (1.2 \pm 0.05) a_0$ відповідає короткодіючому характеру деформаційної взаємодії.

3. Спостереження концентраційних аномалій властивостей для твердого розчину $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ як з боку чистого Bi_2Te_3 [18], так і з боку чистого Sb_2Te_3 , підтверджує гіпотезу про універсальний характер поведінки твердих розчинів за малої концентрації домішки, висловлену у попередніх роботах.

4. Виявлені ефекти важливо враховувати при розробці методів підвищення термоелектричної ефективності матеріалів шляхом формування твердих розчинів та легування.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. M. Mukherjee, A. Srivastava and A.K. Singh. *J. Mater. Chem. C*, 10, 12524 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2TC02448A>
2. C. Uher (ed.). *Materials Aspect of Thermoelectricity*, CRC Press, Boca Raton, 624 (2016). <https://doi.org/10.1201/9781315197029>
3. D.M. Rowe. *CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano*. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, (2006). <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
4. J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang. *J. Ma [et. al.]*, *J. Mater. Sci.*, vol. 5512642+ (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>
5. М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* . М.: Наука (1972).
6. T. Cao, X.-L. Shi, M. Li, B. Hu, W. Chen, W.-D. Liu, et al. *eScience*, 3(3), 2667 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100122>
7. X.-L. Shi, J. Zou, and Z.-G. Chen. *Chem. Rev.*, 120 (15), 7399, (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
8. Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad. *Y. Cui Sustain.*, 37, 2213 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seta.2019.100604>
9. J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng and K. Li. *Nat. Commun.*, 2:574 (2011). <https://doi.org/10.1038/ncomms1588>
10. V.A. Kulbachinsky, H. Ozaki, Y. Miyahara and K. Funagai. *JETP*, 97(6), 1212 (2003). <https://doi.org/10.1134/1.1641903>
11. Н.Х. Абрикосов, Л.В. Порецкая, И.П. Иванова, *ЖНХ*, 4,

(11), 2525 (1959).

12. B. Roy, B.R. Chakraborty, R. Bhattacharya, A.K. Dutta. *Solid State Commun*, 25, 617 (1978). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)91503-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91503-X)
13. L.R. Testardi, J.N. Bierly and F.J. Donahoe. *J Phys Chem Solids*, 23, 1200 (1962). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90168-3)
14. H.-W. Jeon, H.-Ph. Ha, D.-B. Hyun and J.-D. Shim, *J. Phys. Chem. Solids*, 52(4), 579 (1991). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90151-O](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90151-O)
15. L.D. Ivanova, Yu.V. Granatkina, *Inorg. Mater.*, 36, 672, (2000). <https://doi.org/10.1007/BF02758419>
16. K Martynova, E. Rogacheva, *Funct Mater*, 25(1), 54 (2018). DOI:10.15407/fm25.01.054
17. E.I. Rogacheva, K.V. Martynova and A.S. Bondarenko, *J. Thermoelectr*, 5, 47 (2016).
18. E.I. Rogacheva, *J. Thermoelectr*, 2, 61 (2007)
19. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina. In: *Advanced Thermoelectric Materials*, Ed. Ch.R. Park, 2019, John Willey & Sons (2019) 383. DOI:10.1002/9781119407348.ch9
20. B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, New York, (1984) 388 <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
21. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London/Washington DC (1992), 192 p. <https://doi.org/10.1201/9781315274386>

REFERENCES

1. M. Mukherjee, A. Srivastava and A. K. Singh. *J. Mater. Chem. C*, 10, 12524 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2TC02448A>
2. C. Uher (ed.). *Materials Aspect of Thermoelectricity*, CRC Press, Boca Raton, 624 (2016). <https://doi.org/10.1201/9781315197029>
3. D.M. Rowe. *CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano*. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, (2006). <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
4. J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma [et. al.]. *J. Mater. Sci.*, vol. 5512642+ (2020). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>
5. M. Goltsman, V.A. Kudinov, and I.A. Smirnov. *Semiconducting thermoelectric materials based on Bi_2Te_3* . М.: Nauka (1972) (in Russian).
6. T. Cao, X.-L. Shi, M. Li, B. Hu, W. Chen, W.-D. Liu, et al. *eScience*, 3(3), 2667 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100122>
7. X.-L. Shi, J. Zou, and Z.-G. Chen. *Chem. Rev.*, 120 (15), 7399, (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
8. Z. Soleimani, S. Zoras, B. Ceranic, S. Shahzad, Y. Cui *Sustain.*, 37, 2213 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seta.2019.100604>
9. J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng and K. Li. *Nat. Commun.*, 2:574 (2011). <https://doi.org/10.1038/ncomms1588>
10. V.A. Kulbachinsky, H. Ozaki, Y. Miyahara and K. Funagai. *JETP*, 97(6), 1212 (2003). <https://doi.org/10.1134/1.1641903>
11. N.Kh. Abrikosov, L.V. Poretskaya, and I.E. Ivanova. *Russ. J. Inorganic Chem.*, 4(11), 2525 (1959). (In Russian)
12. B. Roy, B.R. Chakraborty, R. Bhattacharya, A.K. Dutta. *Solid State Commun*, 25, 617 (1978). <https://doi.org/10.1016/0038->

1098(78)91503-X

13. L.R. Testardi, J.N. Bierly and F.J. Donahoe. J Phys Chem Solids, 23, 1200 (1962). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90168-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90168-3)

14. H.-W. Jeon, H.-Ph. Ha, D.-B. Hyun and J.-D. Shim. J. Phys. Chem. Solids, 52(4), 579 (1991). [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90151-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90151-0)

15. L.D. Ivanova, Yu.V. Granatkina. Inorg. Mater., 36, 672, (2000). <https://doi.org/10.1007/BF02758419>

16. K Martynova, E. Rogacheva. Funct Mater, 25(1), 54 (2018). DOI:10.15407/fm25.01.054

17. E.I. Rogacheva, K.V. Martynova and A.S. Bondarenko.

J. Thermoelectr, 5, 47 (2016).

18. E.I. Rogacheva. J. Thermoelectr, 2, 61 (2007).

19. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina. In: Advanced Thermoelectric Materials, Ed. Ch.R. Park, 2019, John Willey & Sons (2019) 383. DOI:10.1002/9781119407348.ch9

20. B.I. Shklovskii, A.L. Efros. Electronic Properties of Doped Semiconductors, Springer-Verlag, New York, (1984) 388 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>

D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to Percolation Theory, Taylor & Francis, London/Washington DC (1992), 192 p. <https://doi.org/10.1201/9781315274386>

CONCENTRATION ANOMALIES OF GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ SOLID SOLUTIONS BASED ON Sb_2Te_3 IN THE $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ SYSTEM

K.V. Martynova, O.I. Rogacheva

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kyrpychova St. 2, 61002 Kharkiv, Ukraine

E-mail: Kateryna.Martynova@khp.edu.ua

Received on March 02, 2023. Reviewed on April 05, 2023.

Accepted for publication on April 15, 2023.

Today, solid solutions based on antimony and bismuth tellurides are among the most widely used materials for the p-legs of thermoelectric converters used at room temperature and below. This paper presents the results of a study of galvanomagnetic properties (electrical conductivity σ , Hall coefficient R_H , Hall mobility of charge carriers μ_H) of thermoelectric solid solutions $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ in the range of compositions close to pure antimony telluride ($x = 1 - 0.96$) at temperatures $T = 80$ K and $T = 300$ K.

The study was carried out on cast polycrystalline samples obtained by the method of crystallization from the melt followed by long-term annealing in vacuum at a temperature of $T = 650$ K. Galvanomagnetic properties were measured by the standard dc-method, the experimental cell was cooled with liquid nitrogen. The measurement error of R_H and σ did not exceed $\pm 5\%$.

It is shown that the introduction of the first portions of Bi_2Te_3 leads to a sharp decrease in σ , which is associated with a high degree of disorder of the crystal lattice. In the range of compositions $x = 0.99 - 0.9825$, the concentration dependences of $\sigma(x)$ and $\mu_H(x)$ revealed anomalous growth of σ and μ_H . The presence of concentration anomalies is associated with the transition from dilute to concentrated solid solutions. An assumption is made about the percolation nature of the phase transition. Within the framework of the problem of spheres of percolation theory, within the framework of the task of spheres of the theory of percolation the radius of the deformation sphere of an impurity atom (Bi) is estimated. The obtained value is consistent with the short-range potential of the impurity. It is shown that the position of the anomalies in the $\sigma(x)$ and $\mu_H(x)$ dependences does not change with the decrease in temperature down to 80K.

Thus, the observation of concentration anomalies of the properties for the solid solution $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ is another confirmation of the hypothesis about the universal nature of the behavior of solid solutions at a low impurity concentration. The detected anomalies must be taken into account when developing methods for increasing the thermoelectric performance of materials by creating solid solutions and doping.

Keywords: $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ solid solutions, composition, electrical conductivity, Hall coefficient, Hall mobility, percolation.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ
журналу "Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія "Фізика"

У журналі 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 та англійська.

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛУ

1. Теоретична фізика.
2. Фізика твердого тіла.
3. Фізика низьких температур.
4. Фізика магнітних явищ.
5. Оптика та спектроскопія.
6. Загальні питання фізики 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 вказані: назва статті, ініціали, прізвища, ORCID, посада і науковий ступінь авторів, поштова адреса установи, в якій була виконана робота, класифікаційні індекси за системами PACS та УДК; анотацій на окремому аркуші з прізвищем та ініціалами авторів і назвою статті, викладеними українською та англійською мовами; основного тексту статті; списку літератури з посиланням на doi, якщо він присвоєний; підписів під рисунками; таблиць; рисунків: графіків, фотознімків.

В україномовних статтях підписи до рисунків і таблиць дублюються англійською мовою. За наявності в тексті кирилических цитувань надаються список літератури і розділ REFERENCES. За їх відсутності – тільки розділ REFERENCES.

При оформленні у REFERENCES кирилических цитувань вказується авторський (офіційний) англійський варіант назви роботи та імен авторів. За його відсутності наводиться переклад англійською мовою (загальнозвживаний у літературі, якщо він існує). Наприкінці посилання необхідно вказати мову першоджерела, з якого зроблено переклад – наприклад, (In Ukrainian).

Анотація має бути за обсягом не менш ніж 1800 символів. Стаття має бути структурована. Висновки потрібно пронумерувати і в них навести саме висновки, а не повторювати анотацію.

Електронний варіант рукопису статті повинен відповідати таким вимогам: текст рукопису статті має бути набраний у форматі MicrosoftWord версії 2013; вирівнювання тексту здійснено за лівим краєм; гарнітура TimesNewRoman; назва статті набрана прописними літерами; поля ліворуч праворуч, зверху і знизу по 2,5 см; формули мають 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 у графічному форматі, розрізнення не менше 300 dpi, поширення файлів має бути *.jpg, ширина зображень для однієї або двох колонок 8 см та 16 см відповідно. Масштаб на мікрофотографіях необхідно надавати у вигляді масштабної лінійки.

ПРИКЛАД ОФОРМЛЕННЯ СПИСКУ ЛІТЕРАТУРИ

1. І.П. Пінкевич, В.Й. Сугаков. Теорія твердого тіла, ВПЦ "Київський університет", К. (2006), 333 с.
2. М.В. Гнатенко. УФЖ, 60, 5, 390 (2015).
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 НАДАЮТЬСЯ

1. Два роздруковані примірники рукопису статті, які підписані її авторами.
2. Електронна версія рукопису та дані щодо контактів для спілкування з її авторами. Матеріали слід надіслати електронною поштою на адресу physics.journal@karazin.ua.
3. Направлення від установи, де була виконана робота, і акти експертизи у двох примірниках; адреса, прізвище, повне ім'я та по-батькові авторів; номери телефонів, E-mail. Необхідно 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», Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет, майдан Свободи, 4, Харків.

INFORMATION FOR THE AUTHORS OF THE ARTICLES
in 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 and English.

TOPICS 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 ARTICLE MANUSCRIPTS

The total volume of the manuscript should be no more than 15 pages.

The manuscript of the article consists of a cover page, which contains title of the article, initials, surnames, ORCID, position and academic degree of the authors, postal address of the institution where the work was performed, classification indices according to PACS and UDC systems; abstracts with keywords on a separate page with the authors' surnames and initials and article title, set out in Ukrainian and English; the main text of the article; a list of references with a link to doi, if it is assigned; captions under the figures; tables; figures: graphs, photographs.

In Ukrainian-language articles, figure and table captions are duplicated in English. If there are Cyrillic citations in the text, both a list of references in Ukrainian (“Список літератури”) and a REFERENCES section are provided. If they are not present, only the REFERENCES section is provided.

When citing Cyrillic citations in REFERENCES, the author's (official) English version of the title of the work and the names of the authors should be given. If it is not available, an English translation (commonly used in the literature, if any) is given. At the end of the reference, the language of the original source from which the translation was made should be indicated, for example, (In Ukrainian).

The abstract 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 in TimesNewRoman font and be left-aligned; the title of the article should be written in capital letters; left, right, top and bottom margins should be 2.5 cm; formulas must be typed in MathType (version not lower than 6.5), Cyrillic in formulas is not allowed, characters with lower and upper indexes should be typed in MicrosoftWord, formula width should not be more than 70 mm; graphics and photos should be given in graphical format, with a resolution of at least 300 dpi, the file format should be *.jpg, the image width for 1 or 2 columns should be 8 cm or 16 cm, respectively. 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; use Arial font for captions.

EXAMPLE OF THE REFERENCES

1. I.P. Pinkevich, V.Y.Sugakov. Theory of solids, PPC "Kiev University", K. (2006), 333 p. (In Ukrainian).
2. M.V. Gnatenko. Ukr. J. Phys., 60, 5, 390 (2015). (In Ukrainian).
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.

MATERIALS 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 sent to physics.journal@karazin.ua.
3. A referral 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, with indication of 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 Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series “Physics”, V.N. Karazin Kharkiv National University, Faculty of Physics, 4 Svobody Square, Kharkiv.

Наукове видання

Вісник Харківського національного університету

імені В.Н. Каразіна

Серія “Фізика”

випуск 38'2023

Збірник наукових праць

Українською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання Р.В. Шурінов

Підписано до друку 01.05.2023. Формат 60x84 1/8.

Папір офсетний. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 3,7. Обл.-вид. арк 4,6.

Наклад 100 пр. Зам. № 13/23

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