

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

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

---

---

**Серія “Фізика”**

Випуск 39

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 № 21 від 27 листопада 2023 р.)

#### **Головний редактор**

**Вовк Р.В.** – член-кореспондент НАН України, академік ТАУ, 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

ISSN 2222-5617

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

*Journal of V. N. Karazin*

*Kharkiv*

*National*

*University*

---

---

**Series Physics**

**Volume 39**

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 № 21 dated 27 November 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

Chronos 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

# Content

<i>L.O. Pashchenko, Junyi Du, A.O. Komisarov, Z.F. Nazyrov, K.A. Kotvytska, R.V. Vovk.</i> Features of the crystal structure and influence of long-term exposure in the air atmosphere on electrical transport of HTSC-compounds of system 1-2-3 (review)	7
<i>O.V. Sorokin, I.I. Grankina, I.I. Bespalova, S.L. Yefimova.</i> Features of plasmonic enhancement of luminescence of molecular aggregates of cyanine dyes	26
<i>K.I. Sokol, R.V. Vovk.</i> Functional characteristics of hydroxyapatite sintered at high temperatures	40
<i>V.P. Poyda, A.V. Poyda, D.Ye. Myla.</i> Mechanical behavior and mechanisms of superplastic deformation of aluminum alloys exhibiting the effect of structural superplasticity in solid and insolid-liquid states	47
<b>METHODS OF TEACHING PHYSICS</b>	
<i>Y.V. Litvinov, A.Y. Fedonenko.</i> Means and methods of conducting educational research at the general practicum in physics	60
<b>PHYSICS: EVENTS AND NAMES</b>	
<i>V.K. Berduta, R.V. Vovk.</i> Nobel prize in physics 2023	67
In memory of Valerian Ivanovich Startsev (1913 – 1988)	73

## Зміст

<i>Л.О. Пащенко, Джуньї Ду, А.О. Комісаров З.Ф. Назиров, К.А. Котвицька, Р.В. Вовк.</i> Особливості кристалічної структури та вплив тривалої витримки в атмосфері повітря на електротранспорт ВТНП-сполук системи 1-2-3 (огляд)	7
<i>О.В. Сорокін, І.І. Гранкіна, І.І. Беспалова, С.Л. Єфімова.</i> Особливості плазмонного підсилення люмінесценції молекулярних агрегатів ціанінових барвників	26
<i>К.І. Сокол, Р.В. Вовк.</i> Функціональні характеристики гідроксилапатиту після відпалу при високих температурах	40
<i>В.П. Пойда, А.В. Пойда, Д.Є. Мила.</i> Механічна поведінка та механізми надпластичної деформації алюмінієвих сплавів, які проявляють ефект структурної надпластичності в твердому та в твердо-рідкому стані	47

## МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ

<i>Ю.В. Литвинов, А.Ю. Федоненко.</i> Засоби та методика проведення навчальних досліджень на загальному практикумі з фізики	60
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## ФІЗИКА: ПОДІЇ ТА ІМЕНА

<i>В.К. Бердута, Р.В. Вовк.</i> Нобелівська премія з фізики 2023	67
Пам'яті Валеріана Івановича Старцева (1913 – 1988)	73

Original article





In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-01>

UDC 539.374; 669.715

PACS numbers: 74.25.Fy; 74.40.+k; 74.72.-h

## ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА ВПЛИВ ТРИВАЛОЇ ВИТРИМКИ В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ НА ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТ ВТНП-СПОЛУК СИСТЕМИ 1-2-3 (огляд)

Л.О. Пащенко<sup>1</sup> , Джуньї Ду<sup>1,2</sup>, А.О. Комісаров<sup>1</sup>, З.Ф. Назиров<sup>1</sup> ,  
К.А. Котвицька<sup>1</sup> , Р.В. Вовк<sup>1</sup> 

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

<sup>2</sup>Школа математичних наук Лоянського педагогічного університету, Лоян 471934, Китай

E-mail: [rvvovk2017@gmail.com](mailto:rvvovk2017@gmail.com)

Надійшла до редакції 2 жовтня 2023 р. Переглянуто 15 листопада 2023 р.

Прийнято до друку 20 листопада 2023 р.

Розглянуто проблему впливу дефектного ансамблю та тривалої витримки в атмосфері повітря на різні механізми електротранспорту ВТНП сполук  $\text{Re}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Re} = \text{Y}$  або інший рідкісноземельний іон). Обговорюються особливості кристалічної структури та впливу структурних дефектів різної морфології на електропровідність цих сполук у нормальному, псевдощілинному та надпровідному стані, а також дослідження флуктуаційної провідності і наявності 2D-3D кросовера в ВТНП. Проведено огляд експериментальних даних, отриманих при дослідженнях впливу тривалого старіння в атмосфері повітря на різні механізми електротранспорту сполук  $\text{Re}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  різного складу та технологічної передісторії. А тривалий відпал в атмосфері повітря сприяє значному розширенню температурного інтервалу реалізації псевдощілинного стану в аб-площині, тим самим звужуючи лінійну ділянку залежності  $\rho_{ab}(T)$ . Вивчено вплив старіння на стійкість кисневої підсистеми та електроопір чистих та допованих алюмінієм монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  із заданою топологією плоских дефектів. Обговорюються різні теоретичні моделі, присвячені питанню впливу тривалої витримки в атмосфері повітря на електропровідність ВТНП сполук системи 1-2-3. Визначено що після тривалого старіння температурні залежності опору в шарі зберегли свій металевий характер. Апроксимація цих залежностей на основі врахування розсіювання електронів на фононах і дефектах, а також флуктуаційної провідності в 3D-моделі Асламазова-Ларкіна показала значні зміни характеристик розсіювання при старінні, в той час як температура Дебая змінилася слабо, а поперечна довжина когерентності залишилася практично постійною.

**Ключові слова:** кристалічна структура, монокристали  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , механізми електротранспорту, надлишкова провідність, тривале старіння.

**Як цитувати:** Л.О. Пащенко, Джуньї Ду, А.О. Комісаров, З.Ф. Назиров, К.А. Котвицька, Р.В. Вовк. Особливості кристалічної структури та вплив тривалої витримки в атмосфері повітря на електротранспорт ВТНП-сполук системи 1-2-3. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 39, 2023, 7–25. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-01>

**In cites:** L.O. Pashchenko, Junyi Du, A.O. Komisarov, Z.F. Nazirov, K.A. Kotvytska, R.V. Vovk. Features of the crystal structure and influence of long-term exposure in the air atmosphere on electrical transport of HTSC -compounds of system 1-2-3 (review). Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 7–25. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-01> (in Ukrainian).

## ВСТУП

Останніми роками чітко простежується тенденція до розширення поля досліджень, присвячених можливому технологічному застосуванню високотемпературних надпровідників (ВТНП) [1]. Це, в першу чергу, пов'язано з усе більш інтенсивним використанням цих сполук у сучасній мікроелектроніці, телекомунікаційних системах і т.д. Найбільш перспективними в цьому аспекті є сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (система 1-2-3), що обумовлено одразу декількома причинами: ці надпровідники володіють високою критичною температурою, що перевищує температуру рідкого азоту; в них можна відносно легко варіювати структуру і провідні властивості шляхом зміни вмісту кисню [2] і заміни складових їх компонент ізоелектронними аналогами [3]; в цих сполуках також практично завжди є площини двійникування (ДМ), що дозволяє значно розширити область можливих досліджень [5]. У той же час всі перераховані вище особливості породжують ряд супутніх питань і нових завдань. Так, наприклад, присутність у сполуках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  лабільного кисню часто призводить до виникнення в системі нерівноважного стану, який може бути індукований за допомогою температури [2, 3] або високого тиску [4]. Як правило, ці явища спостерігаються в зразках нестехіометричного за киснем складу і практично не виявляються в зразках з малим дефіцитом кисню  $\delta \leq 0.15$  [5]. У той же час в літературі є ряд робіт [6, 7, 8], в яких наголошується можливість зміни надпровідних і електротранспортних властивостей в процесі тривалої витримки зразків системи 1-2-3 в атмосфері повітря. При цьому отримані експериментальні дані часто є суперечливими. Так, наприклад, у роботі [9] повідомляється про істотне поліпшення електротранспорту та підвищенні критичного струму в процесі довготривалого відпалу, водночас у [6-8] відзначається істотна деградація цих властивостей при тривалій витримці в атмосфері повітря.

Даний огляд складається з двох основних частин. У підрозділі 1 коротко наведені літературні дані про особливості кристалічної решітки та структурних дефектів сполук системи  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (1-2-3), а також їх вплив на різні режими нормального електротранспорту. У підрозділі 2 викладаються оригінальні авторські результати дослідження впливу тривалої витримки в атмосфері повітря (aging) на структурну релаксацію і електропровідність монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  і  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$  із заданою геометрією плоских дефектів.

## 1. Елементарна комірка і структурні дефекти різної морфології в ВТНП-системі 1-2-3 на основі ітрію

### 1.1. Кристалічна структура сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Структура і властивості  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  безпосередньо пов'язані з індексом  $\delta$ , що характеризує вміст вакансій кисню. Методами рентгенівської та нейтронної дифракції [2] встановлено, що в межах зміни кисневої стехіометрії  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  існують дві фази. На рис. 2.1a,b показані елементарні комірки для сполук з мінімальним і максимальним вмістом кисню ( $\delta = 0$  і  $\delta = 1$ ). Елементарна комірка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  є ромбічної (Pmmm), а елементарна комірка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  - тетрагональною (P4/mmm).

В обох випадках структура є похідною від структури перовскіту з потроєним за рахунок впорядкування катіонів по типу Ва-Y-Ва значенням періоду с. Дві третини атомів міді (Cu (2)) знаходяться в тетрагональній пірамідальній координації (4 + 1) атомів кисню, причому останні зміщені з базисної площини пірамід приблизно на 0,3 Å уздовж осі с. Одна третина атомів міді (Cu (1)) знаходиться в базисних площинах і має змінну координацію за киснем (рис. 1). У структурі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (координаційне число Cu (1) дорівнює 4) можна виділити лінійні ланцюжки, утворені плоскими квадратами Cu (1) O4, витягнутими вздовж осі b. У разі  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  в базисних площинах атоми кисню відсутні повністю і атоми Cu (1) мають координаційне число по кисню рівне двом. Заселеність кисневих позицій у базисних площинах визначає таким чином кисневу нестехіометрію  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

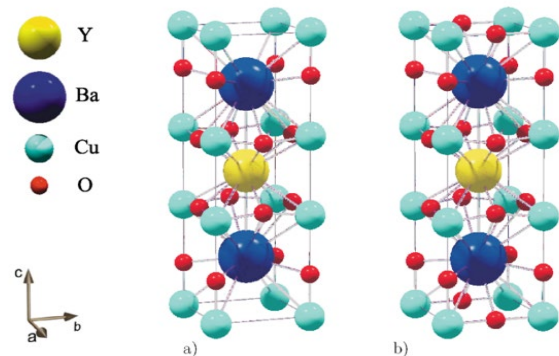


Рис. 1. Кристалічна ґратка сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Fig. 1. Crystal lattice of compound  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

### 1.2. Структурні дефекти у сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

У бездомішкових кристалах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , залежно від дефіциту кисню і технології синтезу, спостерігаються такі дефекти структури: точкові дефекти типу вакансій кисню, які формуються в



площинах CuO, планарні дефекти типу (001), межі двійників, дислокації і так звані  $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$  структури [10], які спостерігаються при дефіциті кисню  $\delta = 6.8 - 6.9$ .

Плоскими дефектами є площини двійникування, які утворюються при "тетра-орто" переході і мінімізують пружну енергію кристала. Межі двійників являють собою площини, що мають тетрагональну структуру як результат присутності шарів, що містять вакансії кисню, розташовані уздовж межі двійника [11, 12]. Електронномікроскопічні дослідження показали [11], що на початковій стадії тетра-орто переходу утворюються зародки доменів, в яких формуються два сімейства когерентних поверхонь розділу (110) і (110). Це може служити причиною утворення структури типу "твіду" при перекритті близьких мікродвійників. Період такої структури залежить від вмісту кисню і може бути стимульований при допуванні тривалентним металом і, зокрема, алюмінієм [11, 12]. На початковій стадії формування мікродоменів формування ДМ відбувається за допомогою процесу дифузії структурних вакансій в CuO шарах. Розповсюдження ДМ здійснюється за допомогою руху двійникових дислокацій керованих напругою.

Лінійні дефекти (дислокації) скоріше характерні для епітаксійних плівок і текстурованих зразків. Джерелом цього типу дефектів можуть служити дислокації невідповідності, породжувані межею розділу плівка-підкладка в плівкових зразках, і дислокації невідповідності, породжувані на межі розділу фаз  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  і  $YBa_2Cu_3O_5$  в текстурованих плавлених зразках. Щільність дислокацій в плівках може досягати значень близько  $1.4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  [13].

Висока щільність дислокацій в монокристалах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  може бути отримана при вирощуванні кристалів у процесі протікання перитектичної реакції [14], що ймовірно пов'язано з наявністю дрібних включень фази  $YBa_2Cu_3O_5$ . У кристалах ж вирощуваних розчин-розплавним методом щільність дислокацій становить близько  $5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$  [15]. Відзначимо, що щільність дислокацій може бути збільшена при термомеханічній обробці матеріалів [16].

Точкові дефекти (вакансії кисню), присутні у всіх зразках  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , що пов'язано з нестехіометричним вмістом кисню. При цьому коефіцієнт заповнення близький до одиниці для всіх кисневих позицій, за винятком CuO (1). Залежно від вмісту кисню, можливе утворення надструктур при періодичному розподілі вакансій кисню. Щільність кисневих вакансій відносно велика і при  $\delta = 0.03$  становить близько  $10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

У літературі є також повідомлення про систематичний дефіцит міді в площинах CuO, який може досягати значень 0.09 у сполуках [17]. Точкові дефекти також можуть бути отримані при легуванні. Як правило, легуючі елементи (за винятком рідкоземельних елементів і Sr) впроваджуються в позиції Cu (1) [18]. Іони ж рідкоземельних елементів і K заміщають атоми ітрію, а Sr впроваджується в позиції атомів Ba.

Додаткові дефекти можуть бути створені при опроміненні [19, 20]. Залежно від типу частинок і їх енергії можуть бути створені як точкові, так і лінійні дефекти (треки важких частинок з високою енергією).

### 1.3. Вплив дефектів на транспортні властивості надпровідника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в нормальному стані

Транспортні властивості ВТНП матеріалів істотно залежать від дефектності структури і, зокрема, від вмісту кисню [21] і домішок [22, 23]. Питомий електроопір при кімнатній температурі монокристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з вмістом кисню близьким до стехіометричного становить  $\rho_{ab} = 200 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  в ab-площині і  $\rho_c = 10 \text{ мОм} \cdot \text{см}$  уздовж осі c. У досконалих монокристалах електропровідність є квазіметалевою у всіх кристалографічних напрямках [24–26]. Однак, навіть незначне відхилення від стехіометрії,  $\delta \leq 0.1$ , призводить до квазіполупровідникової залежності  $\rho_c(T)$  при збереженні квазіметалевого характеру залежності  $\rho_{ab}(T)$ . Подальше зменшення вмісту кисню призводить до зменшення щільності носіїв струму, тепло- і електропровідності надпровідника  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , а при дефіциті кисню  $\delta \geq 0.6$  спостерігається перехід метал-ізолятор [26]. Легування монокристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , металевими елементами, за винятком випадків обумовлених вище, призводить до заміщення атомів міді в площинах CuO. При цьому дані про ступінь впливу такої заміни значною мірою суперечливі. Наприклад, у роботі [27] повідомляється, що за даними різних авторів зростання величини  $\rho_{ab}$  в кристалах  $YBa_2Cu_{3-z}Al_zO_7$  при  $z = 0.1$  може бути менше 10 %, або вона може збільшуватися в два рази при тій же концентрації Al. Причиною такої розбіжності, ймовірно, є неоднорідний розподіл Al в об'ємі кристалів, оскільки при вирощуванні монокристалів в корундових тиглях впровадження Al відбувається неконтрольованим чином. Зокрема, про неоднорідний розподіл Al свідчать широкі переходи в надпровідний стан  $T_c \approx 2 \text{ К}$ . Є також істотні розбіжності і в параметрах надпровідного стану. Легування  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при заміщенні ітрію іонами рідкоземельних елементів практично не змінює транспортні характеристики нормального і надпровідного стану [25, 28]. Виняток становить

заміна атомів ітрію на празеодим. В області концентрацій  $y \leq 0.05$  концентрація носіїв струму і  $\rho_{ab}$  в надпровіднику  $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  слабо залежать від концентрації Pr [29]. При  $y \approx 0.5$  спостерігається різке зменшення концентрації носіїв струму і при  $y > 0.5$  спостерігається залежність  $\rho(T)$  характерна для напівпровідників [29, 30].

Як вже зазначалося, в монокристалах  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  є плоскі дефекти – межі двійників. Вплив цих дефектів на транспортні властивості в нормальному стані досліджували в роботі, в якій було показано, що двійники є ефективними центрами розсіювання носіїв струму. Згідно [31], довжина вільного пробігу електронів в монокристалах оцінюється рівною 0.1 мкм, що на порядок менше міждвійникової відстані. Тому максимальне збільшення електроопору за рахунок розсіювання може скласти 10 %. Приблизно таке збільшення опору спостерігали при протіканні струму поперек двійників, в порівнянні з опором при протіканні струму уздовж двійників [32].

#### 1.4. Флуктуаційна провідність і 2D-3D кросовер в ВТНП

Як відомо, мале значення довжини когерентності і квазішарувата структура ВТНП призводить до виникнення широкої флуктуаційної області на температурних залежностях провідності поблизу температури переходу в надпровідний стан [25, 32–39]. При цьому зміна вмісту кисню і домішок істотно впливає на процеси формування флуктуаційних куперівських пар і, відповідно, реалізацію різних режимів існування флуктуаційної провідності (ФП) при температурах вище критичної ( $T_c$ ) [25, 32–35, 40]. Згідно з наявними до теперішнього часу уявленнями, область існування ФП можна умовно розділити на три характерні температурні інтервали, що визначаються співвідношенням між довжиною когерентності перпендикулярно  $ab$ -площині  $\xi_c(T)$  і міжшаровою відстанню  $d$ :

- 1)  $\xi_c(T) \ll d$  – 2D-область (найбільш віддалена від  $T_c$ );
- 2)  $\xi_c(T) \approx d$  – 3D-область (ближча до  $T_c$ );
- 3) вузьку ділянку в безпосередній близькості до  $T_c$  – так званий режим «beyond – 3D».

Механізм виникнення останнього режиму залишається все ще до кінця не з'ясованим. Передбачається, що він відповідає так званому «паруванню першого рівня» [35, 40]. 3D-область відповідає режиму, при якому джозефсонівська взаємодія між парами реалізується у всьому обсязі надпровідника. Вважається, що в цій області основний внесок в ФП вносять куперівські пари, що спонтанно виникають при  $T > T_c$  в результаті класичного

механізму, вперше описаного у відомій роботі Асламазова-Ларкіна. Згідно [41] цей внесок для ВТНП може бути записаний як:

$$\Delta\sigma_{AL}(T) = [e^2/32\hbar\xi_c(0)]\varepsilon^{1/2}, \quad (1)$$

де  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$  – приведена температура ( $T_c$  – критична температура в наближенні середнього поля). При цьому  $\Delta\sigma_{AL}$  практично не залежить від дефектності структури зразка.

У 2D-області двочастинкове тунелювання між шарами виключено, в результаті чого надпровідні і нормальні носії знаходяться безпосередньо в площинах провідних шарів. Важливого значення, в цьому випадку, набуває облік ступеня неоднорідності структури зразка. Питання впливу дефектності структури на ФП-режим в півкових зразках сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  був досліджений в роботах [33, 34]. При цьому було показано, що для зразків гарної структури домінуючий внесок у ФП в 2D-області вносить додатковий внесок, обґрунтований Макі-Томпсоном і визначається як результат взаємодії флуктуаційних пар з нормальними носіями заряду. Такий внесок залежить від часу життя флуктуаційних пар і визначається процесами розпарування в конкретному зразку. Згідно [36]:

$$\Delta\sigma_{MT}(T, H) = \frac{e^2}{8\hbar d(1 - \alpha/\delta)\varepsilon} \ln \left\{ \frac{\delta}{\alpha} \cdot \frac{1 + \alpha + \sqrt{1 + 2\alpha}}{1 + \delta + \sqrt{1 + 2\delta}} \right\}. \quad (2)$$

При наявності у зразку неоднорідностей структури залежність  $\Delta\sigma(T)$  визначається моделлю Лоуренса-Доніаха [37]:

$$\Delta\sigma_{LD} = [e^2/16\hbar d](1 + 2\alpha)^{1/2}\varepsilon^{-1}. \quad (3)$$

Тут  $\alpha = 2\xi_c^2(T)/d^2 = 2[\xi_c(0)/d]^2\varepsilon^{-1}$  – параметр зв'язку, а  $\delta = 1.203(1/\xi_{ab}(0))(16/\pi\hbar)[\xi_c(0)/d^2]kBT\tau_\varphi$  – параметр розпарування. Тут  $l$  – довжина вільного пробігу,  $\xi_{ab}$  – довжина когерентності в  $ab$ -площині і  $\tau_\varphi$  – час життя флуктуаційних пар.

Слід зазначити, що важливим питанням є також те, до якої температури залежність  $\Delta\sigma(T)$  може бути описана в рамках флуктуаційної теорії, оскільки, згідно з сучасними уявленнями, надлишкова провідність при температурах досить віддалених від критичної  $T \gg T_c$  є наслідком прояву, так званої, «псевдоціліної аномалії». Раніше експериментально було виявлено [25], що при досить великому підвищенні температури над  $T_c$  флуктуаційна провідність зменшується швидше, ніж передбачає



розташовується відразу за кривою надпровідного переходу, знижена щільність станів обумовлена існуванням нескорельованих куперівських пар. В області ж «слабкої» псевдоцілини, що знаходиться вище на фазовій діаграмі (рис. 2), існує орбітальний магнітопорядкований стан, який руйнується при більш високих температурах. Однак, як було показано в роботах Боярського (див. [61] і посилання в ній), вся сукупність наведених авторами статті [58] міркувань і фактів містить в собі численні внутрішні суперечності. При цьому досі не було отримано жодних серйозних експериментальних доказів її справедливості.

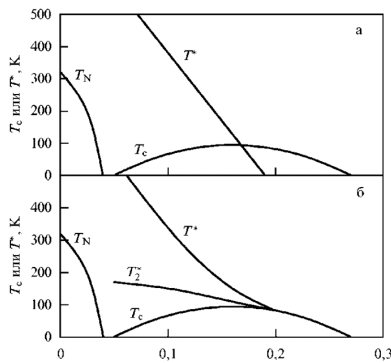


Рис. 2. Варіанти фазової діаграми ВТНП-купратів згідно [43].

Fig. 2. Variants of the phase diagram of HTSC-cuprates according to [43].

## 2. Вплив старіння на стійкість кисневої підсистеми і електроопір чистих і допованих алюмінієм монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ із заданою топологією плоских дефектів

Заміна складових компонент сполук  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  є важливим інструментом пошуку емпіричних шляхів поліпшення їх технологічних параметрів. При цьому відомо, що заміна ітрію рідкоземельними елементами, за винятком празеодиму (аномалія празеодиму), пригнічуючого надпровідні параметри сполуки, слабо впливає на їх фізичні характеристики в нормальному і надпровідному стані [3, 62]. Важливу роль відіграє часткова заміна міді такими елементами як золото, срібло і алюміній [63–65, 27]. Золото і срібло в малих концентраціях покращують провідність цих сполук і перешкоджають деградації їх надпровідних властивостей в процесі старіння [63, 64]. Дані про вплив алюмінію на електротранспортні властивості сполуки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  все ще залишаються остаточно нез'ясованими. Так, наприклад, в роботі [27] повідомлялося про незначне збільшення електроопору в базисній площині  $\rho_{ab}$  в кристалах  $YBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{7-\delta}$  при  $y \leq 10\%$ , а в роботі [65] спостерігалось двократне збільшення величини  $\rho_{ab}$  при тій же концентрації

алюмінію. Причиною такої розбіжності, ймовірно, був неоднорідний розподіл алюмінію в об'ємі кристала, оскільки при вирощуванні кристалів у алундових тиглях впровадження алюмінію відбувається неконтрольованим чином. Зокрема, про неоднорідний розподіл алюмінію свідчать широкі переходи в надпровідний стан  $\Delta T_c \geq 2K$  і їх ступінчаста форма [27, 65]. Є також істотний розкид в параметрах надпровідного стану. Слід також зазначити, що допування алюмінієм призводить до зменшення в кілька разів періоду двійникової надструктури, а при великих концентраціях - формування структури пересічних двійникових доменів типу "твід" [11]. Двійникові межі (ДМ), будучи протяжними плоскими дефектами, сприяють посиленню процесів пінінгу [66], що розширює область їх можливого застосування при одержанні високих магнітних полів. У той же час наявність ДМ часто ускладнює дослідження резистивних характеристик через складність визначення їх внеску в електропровідність ВТНП-сполук. Відкритим залишається і питання впливу допування алюмінієм на процеси старіння. З урахуванням вищесказаного, в цій роботі було досліджено вплив тривалої витримки в атмосфері повітря на різні режими провідності чистих і допованих алюмінієм монокристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  з високою критичною температурою  $T_c$  і системою односпрямованих ДМ при орієнтації вектора транспортного струму  $I \parallel$  ДМ, коли вплив двійників на процеси розсіювання носіїв мінімальний.

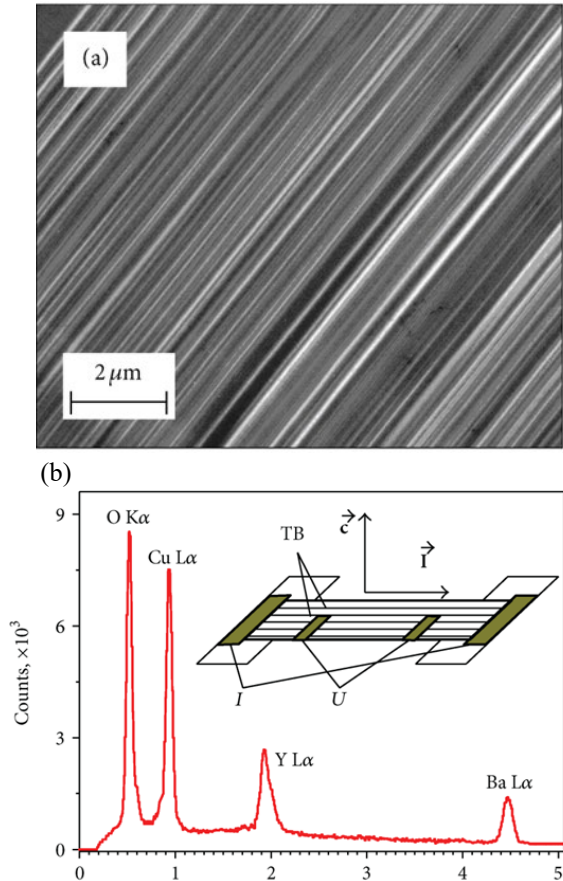
### 2.1. Нормальний електроопір

Монокристали  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  і  $YBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{7-\delta}$  вирощували в золотому тиглі за розчин-розплавною технологією, докладно описаною в попередньому розділі. Електроопір в  $ab$ -площині вимірювали за стандартною 4-х контактною методикою на постійному струмі до 10 мА. Температуру зразка визначали платиновим терморезистором. Перші (тестові) вимірювання електроопору в базисній  $ab$ -площині були проведені безпосередньо після вилучення кристалів з розплаву і насичення киснем до оптимального значення ( $\delta \leq 0.1$ ). Після цього кристали зберігали в скляному контейнері аж до повторного проведення вимірювань, які були проведені через 6 років. Резистивні вимірювання проводили як повторне тестування зразка безпосередньо перед проведенням досліджень динаміки магнітного потоку в зразках.

На рис. 3 (а) представлений знімок поверхні кристала допованого Al з характерним малюнком двійникової сітки.

Як відомо, домішки тривалентних іонів є центрами дефектоутворення, при підвищенні

щільності яких період доменної двійникової структури зменшується. Наслідком цього є перекриття близьких мікродвійників і утворення структури типу "твід" [11]. Як видно з рисунка, в досліджених кристалах  $YBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{7-\delta}$ , «твідова» структура не спостерігалася, що, ймовірно, пов'язано з малою концентрацією Al, а міждвійникова відстань була в два-три рази менше, ніж в чистих кристалах.



**Рис. 3.** Фотографія ділянки кристала K2 з односпрямованими межами (а) і геометрія експерименту (б).

**Fig. 3.** Photograph of a section of K2 crystal with unidirectional boundaries (a) and the geometry of the experiment (b).

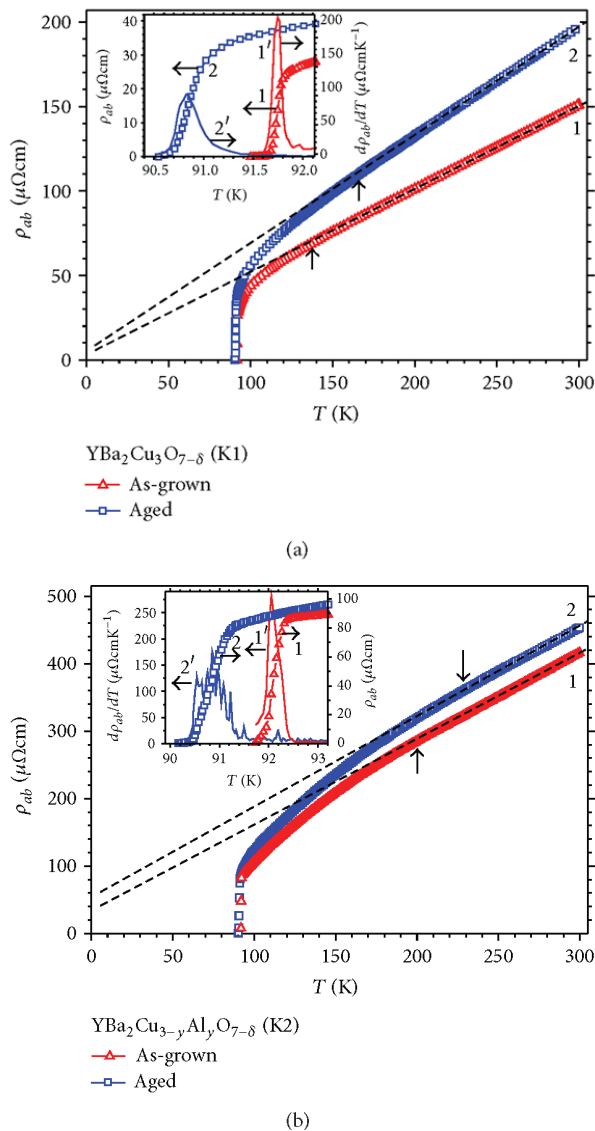
Температурні залежності питомого електроопору в  $ab$ -площині  $\rho_{ab}(T)$  кристалів K1 і K2, виміряні до і після тривалої витримки в атмосфері повітря, показані на рис. 4 (а) і (б), відповідно. Резистивні переходи в надпровідний стан цих же зразків в координатах  $\rho_{ab} - T$  і  $d\rho_{ab}/dT - T$  показані на відповідних вставках.

Видно, що у всіх випадках залежності є квазіметалевими, проте відношення  $\rho_{ab}(300K) / \rho_{ab}(0K)$ , отримане до і після тривалої

витримки в атмосфері повітря істотно зменшилось для кристалів K1 і K2 від 40 до 31 і від 12 до 8, відповідно (значення  $\rho_{ab}(0K)$  визначалося інтерполяцією лінійної по температурі ділянки залежності  $\rho_{ab}(T)$ , як це показано на рис. 4). У той же час питомий електроопір в  $ab$ -площині для кристалів K1 і K2, при кімнатній температурі зріс від 155 до 209 і від 421 до 453 мкОм·см, а їх критичні температури знизилися від 92 до 90.8 і від 92.05 до 90.85 К, відповідно. При цьому ширина резистивного переходу в надпровідний стан  $\Delta T_c$  значно збільшилася для обох зразків (від 0.3 і 0.5 до  $\approx 1$  К для K1 і K2, відповідно), а сам перехід придбав східчасту форму. Параметри досліджених зразків представлені в таблиці. Використовуючи літературні дані по залежності  $T_c$  від концентрації кисню можна зробити висновок про те, що його вміст у процесі витримки незначно (на 1–2 %) зменшився в обох кристалах і знаходиться в межах  $\delta \leq 0.15$  [67]. Збільшення ширини резистивних переходів кристалів K1 і K2 свідчить про зниження ступеня однорідності досліджуваних зразків [3, 5], а ступінчаста форма, яка спостерігається після витримки – про появу ознак фазового розшарування в їх об'ємі. Останнє припущення підтверджується наявністю чітко вираженого додаткового піку на залежності  $d\rho_{ab}/dT - T$  кристала K1 і ряду дрібніших піків на аналогічних залежності кристала K2. Згідно з [3], такі піки відповідають  $T_c$  різних фаз в об'ємі кристала.

Як впливає з отриманих результатів, відносна зміна резистивних параметрів в процесі старіння у бездомішкового кристала K1 була істотно більше, ніж у допованого алюмінієм кристала K2. Оскільки у всіх зразках вектор  $I$  був орієнтований паралельно ДМ, то ця відмінність не могла бути зумовлена підвищеною щільністю ДМ в кристалі з добавкою Al, що має меншу міждвійникову відстань. Спостережуване в процесі старіння збільшення  $\rho_{ab}$  ймовірно може бути викликано зменшенням щільності носіїв струму або появою ефективних центрів розсіювання, про що також свідчить зміна співвідношення  $\rho_{ab}(300K) / \rho_{ab}(0K)$ . Роль таких центрів може грати зростаюче число вакансій, що виникають у процесі тривалої витримки зразків в атмосфері повітря і підвищують ступінь нестехіометричності сполуки, ймовірно, в результаті часткової втрати кисню. При цьому, як зазначалося вище, у кристала K2 істотно збільшилася кількість піків на залежності  $d\rho_{ab}(T)/dT$ , що, можливо, свідчить про збільшення числа різних фазових включень (фаз-кластерів 1997 [68]) в об'ємі досліджуваного зразка.

Як відомо, домішки тривалентних іонів алюмінію, що має значно менший іонний радіус, ніж у



**Рис. 4.** Залежності  $\rho_{ab}(T)$  для монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (a) і  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$  (b), до і після тривалого відпалу в повітрі, криві 1 і 2, відповідно. Стрілочки показують середньопольові температури переходу в псевдощільний режим,  $T^*$ . На вставках показані надпровідні переходи в  $\rho_{ab} - T$  і  $d\rho_{ab}/dT - T$  координатах для тих же зразків. Нумерація кривих на вставках відповідає нумерації на рисунку.

**Fig. 4.** Dependencies of  $\rho_{ab}(T)$  for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (a) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$  (b) single crystals, before and after long-term annealing in air, curves 1 and 2, respectively. The arrows show the mean field temperatures of the transition to the pseudogap regime,  $T^*$ . The insets show superconducting transitions in  $\rho_{ab} - T$  and  $d\rho_{ab}/dT - T$  coordinates for the same samples. The numbering of the curves in the insets corresponds to the numbering in the figure.

міді, є центрами дефектоутворення. При цьому атоми алюмінію можуть утворювати характерне для них октаедричне оточення з атомів кисню що, в свою чергу, може сприяти розпаду провідної підсистеми на кілька фаз з різними  $T_c$ .

Присутність таких фаз може проявлятися у вигляді сходинки на резистивних переходах в надпровідний стан (і відповідних піків в координатах  $d\rho_{ab}/dT - T$ ) [3, 5], а також змінювати механізм протікання дифузійних процесів і, тим самим, ймовірно зменшуючи інтенсивність деоксигенації об'єму експериментального зразка.

## 2.2. Надлишкова провідність і псевдощільна аномалія

Як видно з рис. 4, при зниженні температури нижче деякого характерного значення  $T^*$  відбувається відхилення  $\rho_{ab}(T)$  від лінійної залежності, що свідчить про появу деякої надлишкової провідності, яка, згідно з сучасними уявленнями, обумовлена переходом до псевдощільного режиму (ПЩ) [69, 70, 57].

В даний час в літературних джерелах інтенсивно дискутуються два основні сценарії виникнення псевдощільної аномалії в ВТНП-системах. Згідно з першим, виникнення ПЩ пов'язане з флуктуаціями ближнього порядку «діелектричного» типу, що мають місце у недодопованих складах (див. наприклад огляд [69]). Другий сценарій передбачає формування куперовських пар вже при температурах істотно вище критичної  $T^* \gg T_c$  із подальшим встановленням їх фазової когерентності при  $T < T_c$  [70, 57].

Як видно з таблиці 1 і рис.4, тривалий відпал призводить до суттєвого звуження області лінійної залежності  $\rho_{ab}(T)$  обох кристалів у порівнянні з вихідними зразками, а температура  $T^*$  зміщується в область високих температур на 54 К і 29 К для монокристалів K1 і K2, відповідно, що свідчить про відповідне розширення температурного інтервалу існування надлишкової провідності.

Температурна залежність надлишкової провідності зазвичай визначається з рівності:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (5)$$

де  $\sigma_0 = \rho_0^{-1} = (A + BT)^{-1}$  – провідність, обумовлена екстраполяцією лінійної ділянки в нульове значення температури, а  $\sigma = \rho^{-1}$  – експериментально визначене значення провідності у нормальному стані.

Отримані експериментальні залежності  $\Delta\sigma(T)$  представлені на рис. 5 в координатах  $\ln\Delta\sigma - 1/T$ . Видно, що в досить широкому температурному інтервалі ці залежності мають вигляд прямих, що відповідає їх опису експоненційною залежністю виду:

$$\Delta\sigma \sim \exp(\Delta^*_{ab}/T), \quad (6)$$

де  $\Delta^*_{ab}$  – величина, що визначає деякий термоактиваційний процес через енергетичну щілину – «псевдощілину». Величина  $\Delta^*$ , отримана з (6) для наших експериментальних зразків, приведена в таблиці 1. Видно, що тривалий відпал призводить до значного зниження абсолютного значення величини псевдощілини  $\Delta^*_1/\Delta^*_2 \approx 1.34$  і  $\Delta^*_1/\Delta^*_2 \approx 1.28$  для кристалів K1 і K2, відповідно.

Таблиця 1.

Резистивні параметри зразків до і після тривалого відпалювання.

Зразки		$T_c, K$	$\rho_{ab}(300), \mu\Omega \cdot cm$	$T^*, K$	$\Delta^*_{ab}, meV$	$\epsilon_0$	$\sigma_{3D}$	$\sigma_{2D}$	$\xi_c(0), \text{Å}$
K1	До відпалу	92	155	143	87.2	0.065	-0.509	-1.124	1.49
	Після відпалу	90.8	209	172	65.3	0.034	-0.512	-0.992	1.98
K2	До відпалу	92.05	421	199	58.1	0.157	-0.506	-0.990	2.32
	Після відпалу	90.85	453	228	45.5	0.188	-0.495	-1.017	2.54

### 2.3. Температурна залежність псевдощілини і БКШ-БЕК кросовер

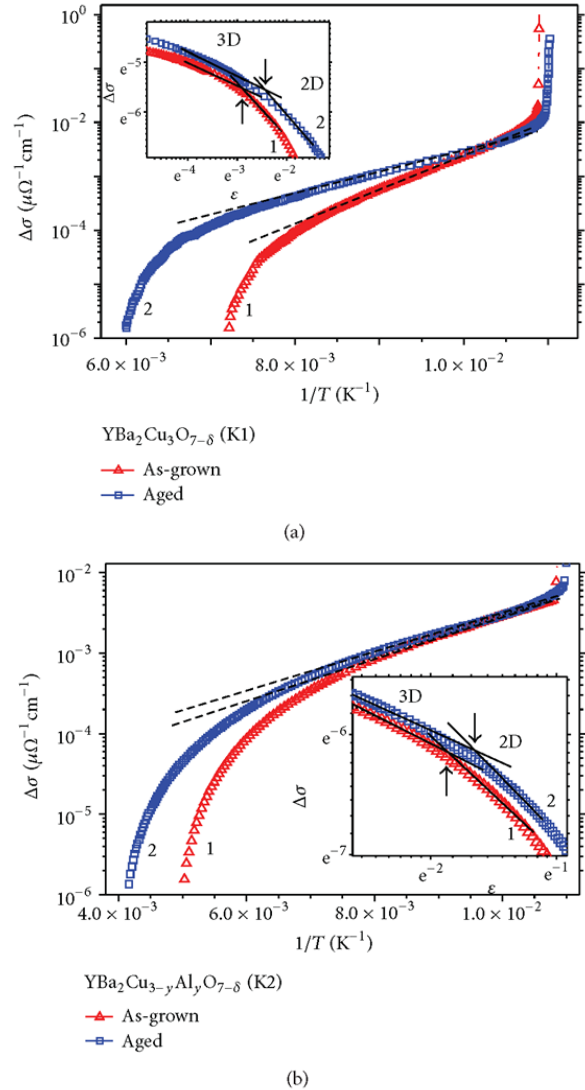
Серед теоретичних робіт, які відстоюють сценарій формування куперовських пар вже при температурах істотно вище критичної  $T^* \gg T_c$  з подальшим встановленням їх фазової когерентності при  $T < T_c$ , слід зазначити теорію кросовера від механізму БКШ до механізму бозе-ейнштейнівської конденсації (БЕК) [56], в якій були отримані температурні залежності псевдощілини для випадку слабого і сильного парування. У загальному вигляді ці залежності описуються рівнянням:

$$\Delta(T) = \Delta(0) \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right] \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\sqrt{x_0^2 + 1} - 1}{T/\Delta(0)}}\right) \right], \quad (7)$$

де  $x_0 = \mu/\Delta(0)$ ,  $\mu$  – хімпотенціал системи носіїв;  $\Delta(0)$  – величина енергетичної щілини при  $T = 0$ , а  $\operatorname{erf}(x)$  – функція похибок.

У граничному випадку  $x_0 \rightarrow \infty$  (слабого парування) аналітичний вираз (7) набуває вигляду:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0) \sqrt{2\pi\Delta(0)T} \exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \quad (8)$$



**Рис. 5.** Температурні залежності надлишкової провідності в  $ab$ -площині для монокристалів  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (a) і  $YBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{7-\delta}$  (b), до і після тривалого відпалу в повітрі, в координатах  $\ln\Delta\sigma - 1/T$  і  $\ln\Delta\sigma - \ln\varepsilon$  (вставки). Нумерація кривих відповідає нумерації на рис. 4. Пунктирними лініями на рис. 5 показана апроксимація рівнянням (5), а прямими лініями - апроксимація з кутом нахилу  $tg\alpha_1 \approx -0.5$  (3D режим) і  $tg\alpha_2 \approx -1.0$  (2D режим). Стрілочками показані точки 2D-3D кросовера.

**Fig. 5.** Temperature dependences of excess conductivity in the  $ab$ -plane for  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (a) and  $YBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{7-\delta}$  (b) single crystals, before and after long-term annealing in air, in coordinates  $\ln\Delta\sigma - 1/T$  and  $\ln\Delta\sigma - \ln\varepsilon$  (inset). The numbering of the curves corresponds to the numbering in fig. 4. Dashed lines in fig. 5 shows the approximation by equation (5), and the straight lines show the approximation with the tilt angle  $tg\alpha_1 \approx -0.5$  (3D mode) and  $tg\alpha_2 \approx -1.0$  (2D mode). Arrows indicate the 2D-3D crossover points.

добре відомого в теорії БКШ. У той же час для межі сильних взаємодій в 3-х мірному випадку ( $x_0 < -1$ ) формула (8) переходить в:

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-x_0} \left( \frac{\Delta(0)}{T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{\sqrt{\mu^2 + \Delta^2(0)}}{T} \right]. \quad (9)$$

У той же час, як було показано в роботі [42], при досить високій точності вимірювань значення псевдощільнини в широкому інтервалі температур можна визначити із залежностей  $\rho_{ab}(T)$  (електроопір в базисній площині) при температурах нижче деякого характерного значення  $T^*$  (температури відкриття псевдощільнини).

Експоненціальна залежність  $\Delta\sigma(T)$  вже спостерігалася раніше на зразках  $YBaCuO$ . Як було відомо з літератури (див., наприклад [42, 71], апроксимація експериментальних даних може бути істотно розширена за допомогою введення співмножника  $(1 - T/T^*)$ . У цьому випадку надмірна провідність виявляється пропорційною щільності надпровідних носіїв  $n_s \sim (1 - T/T^*)$  і обернено пропорційною числу пар  $\sim \exp(-\Delta^* ab/kT)$ , зруйнованих тепловим рухом:

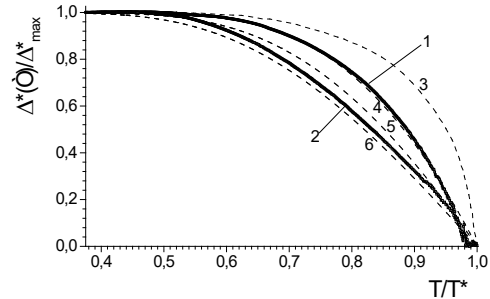
$$\Delta\sigma \sim \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \exp\left(\frac{\Delta^* ab}{T}\right). \quad (10)$$

При цьому  $T^*$  розглядається як середньо-польова температура надпровідного переходу, а температурний інтервал  $T_c < T < T^*$  в якому існує псевдощільнинний стан, визначається жорсткістю фази параметра порядку, який, у свою чергу, залежить від дефіциту кисню або концентрації допуючого елемента. Таким чином, використовуючи методику [42], з експериментальної кривої  $\ln\Delta\sigma$  можна побудувати температурну залежність  $\Delta^*_{ab}(T)$  аж до  $T^*$ .

На рис. 6 показані температурні залежності псевдощільнини монокристалів допованих алюмінієм в наведених координатах  $\Delta^*_{ab}(T)/\Delta_{\max} - T/T^*$  ( $\Delta_{\max}$  – значення  $\Delta^*_{ab}$  на плато оддалік від  $T^*$ ) отримані при різному тиску.

Залежність  $\Delta^*(T)/\Delta(0)$  від  $T/T^*$ , розраховані згідно (8), (9) в наближенні середнього поля в рамках теорії кросовера БКШ-БЕК [56, 57] для значень параметра кросовера  $\mu/\Delta(0) = 10$  (межа БКШ), -2, -5, -10 (межа БЕК) показані на рис. 6 пунктирними лініями. Видно, що в міру зростання величини прикладеного тиску, відбувається зміщення експериментальних кривих від залежностей виду (9) до (8). Така поведінка якісно подібно еволюції залежностей  $\Delta^*_{ab}(T)$ , що спостерігалася для зразків

$ReBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Re = Y, Ho) при зниженні ступеня кисневої стехіометрії. Це побічно підтверджує висунуте раніше припущення про часткову втрату кисню в обсязі експериментального зразка в процесі тривалої витримки в атмосфері повітря.



**Рис. 6.** Температурна залежність ПЩ для монокристала  $YBa_2Cu_{3-y}Al_xO_{7-\delta}$ , в координатах  $\Delta^*(T)/\Delta_{\max} - T/T^*$ , де  $\Delta_{\max}$  – величина  $\Delta^*$  на плато вдалині від  $T^*$ . Нумерація кривих відповідає рис. 4. Пунктирними лініями показані залежності  $\Delta^*(T)/\Delta(0) - T/T^*$  розраховані згідно [72] для величини параметра кросовера  $\mu/\Delta(0) = 10$  (межа БКШ, крива 3) і  $\mu/\Delta(0) = -2, -5, -10$  (межа БЕК, криві 4–6).

**Fig. 6.** Temperature dependence of the PC for the  $YBa_2Cu_{3-y}Al_xO_{7-\delta}$ , single crystal, in the coordinates  $\Delta^*(T)/\Delta_{\max} - T/T^*$ , where  $\Delta_{\max}$  is the value of  $\Delta^*$  on the plateau at a distance from  $T^*$ . The numbering of the curves corresponds to fig. 4. Dotted lines show the dependences  $\Delta^*(T)/\Delta(0) - T/T^*$  calculated according to [72] for the value of the crossover parameter  $\mu/\Delta(0) = 10$  (BKSH limit, curve 3) and  $\mu/\Delta(0) = -2, -5, -10$  (BEC limit, curves 4–6).

#### 2.4. Флуктуаційна парaproвідність і 2D-3D кросовер

Як впливає з рис. 5, в міру наближення до  $T_c$  відбувається різке зростання величини  $\Delta\sigma$ . З теорії [73] відомо, що поблизу  $T_c$  надлишкова провідність зумовлена процесами флуктуаційного парування носіїв, внесок яких в провідність при  $T > T_c$  для двох (2D) і тривимірного (3D) випадків визначається ступеневими залежностями виду:

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}, \quad (11)$$

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2}, \quad (12)$$

де  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ ,  $e$  – заряд електрона,  $\xi_c(0)$  –



довжина когерентності вздовж осі  $c$  при  $T \rightarrow 0$  і  $d$  – характерний розмір двовимірного шару. У нашому випадку  $T_c$ , визначалася в точці максимуму на залежностях  $d\rho_{ab}(T)/dT$  в області надпровідного переходу (вставки до рис. 4).

На відповідних вставках до рис. 5 представлені температурні залежності  $\Delta\sigma(T)$  в координатах  $\ln\Delta\sigma - \ln\varepsilon$ . Видно, що поблизу  $T_c$  ці залежності задовільно апроксимуються прямими з кутом нахилу  $\text{tg}\alpha_1 \approx -0.5$ , відповідним показником ступеня  $-1/2$  в рівнянні (11), що, очевидно, свідчить про тривимірний характер флуктуаційної надпровідності в цьому температурному інтервалі. При подальшому підвищенні температури швидкість зменшення  $\Delta\sigma$  істотно зростає ( $\text{tg}\alpha_2 \approx -1$ ), що, у свою чергу, можна розглядати як вказівку на зміну розмірності флуктуаційної провідності. Як випливає з (11) і (12), в точці 2D-3D кросовера:

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d/2. \quad (13)$$

У цьому випадку, визначивши значення  $\varepsilon_0$  і використовуючи літературні дані про залежність міжплощинної відстані від  $\delta$  [19] ( $d \approx 11.7 \text{ \AA}$ ), можна обчислити значення  $\xi_c(0)$ . Проведені розрахунки показали, що в процесі старіння, відбувається зміна величини довжини когерентності від  $\xi_c(0) = 1.49 \text{ \AA}$  до  $\xi_c(0) = 1.98 \text{ \AA}$  у кристала К1 і від  $\xi_c(0) = 2.32 \text{ \AA}$  до  $\xi_c(0) = 2.54 \text{ \AA}$  у кристала К2, а також значно зміщується по температурі точка 3D-2D кросовера (таблиця і рис. 5).

### 2.5. Еволюція електроопору бездомішкових монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у процесі тривалого старіння

Використання різних технологічних пристроїв на основі ВТНП вимагають вивчення питання про стійкість їх електрофізичних характеристик протягом тривалого часу експлуатації. Крім того, мікроскопічний механізм високотемпературної надпровідності досі залишається нез'ясованим [25]. Тому дослідження зміни електротранспортних параметрів високотемпературних надпровідників в процесі їх старіння є актуальною фундаментальною та прикладною задачею сучасної фізики твердого тіла [64]. Зокрема, ключем до розуміння природи ВТНП можуть виявитися їх властивості не тільки в надпровідному, але і в нормальному стані [25, 74]. До їх числа можна віднести виникнення в ВТНП-сполуках флуктуаційної провідності в широкій області температур [75, 76], переходів виду метал - діелектрик [77], некогерентного електротранспорту [78, 79] та ряду інших цікавих явищ [25]. При цьому, надзвичайно цікавим видається

вивчення впливу тривалого відпалу при кімнатній температурі в повітрі [64, 80–82] на перераховані вище електротранспортні особливості ВТНП-зразків.

Найбільш затребуваними є ВТНП-сполуки системи  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , що обумовлено одразу декількома причинами. По-перше, ці сполуки мають критичну температуру  $T_c = 90 \text{ K}$ , що перевищує температуру кипіння рідкого азоту [83]. По-друге, присутність у системі 1-2-3 лабільного кисню сприяє виникненню в системі процесів структурної релаксації. Це дозволяє контрольованим чином впливати на їх електротранспортні характеристики. Слід зазначити, що, незважаючи на надзвичайно велику кількість робіт з вивчення електротранспорту в ВТНП (див., напр. [25, 64, 74–77]), накопичених за ці роки, лише невелика їх частина [64, 80–82] була присвячена впливу тривалого відпалу в повітрі. При цьому отримані експериментальні дані найчастіше є досить суперечливими. Певну роль при цьому відіграє той факт, що накопичений експериментальний матеріал був отриманий на зразках з дуже різною технологічною передісторією (плівкових, керамічних, текстурованих, і т.д.) [80–84]. Додаткові труднощі у сполуках 1-2-3 виникають через наявність у системі протяжних плоских дефектів – меж двійникування (ДМ) [79, 84, 85], визначення вкладу яких в процеси розсіювання носіїв струму найчастіше наштовхується на певні експериментальні труднощі.

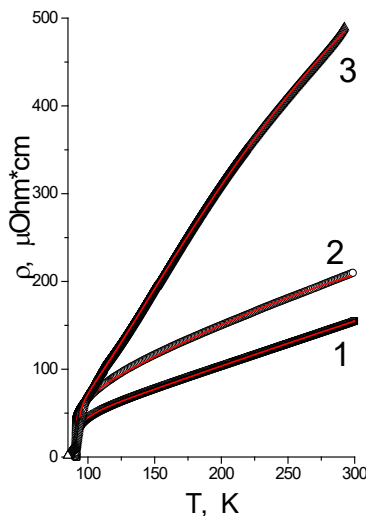
У цьому підрозділі наведені результати дослідження впливу тривалого старіння при кімнатній температурі (до 17 років) на провідність в  $ab$ -площині оптимально допованих киснем монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  високою критичною температурою  $T_c = 90 \text{ K}$

Монокристали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  вирощували в золотом тиглі за розчин-розплавною технологією, докладно описаною в першому розділі. Електроопір в  $ab$ -площині вимірювали за стандартною 4-х контактною методикою на постійному струмі до 10мА. Температуру зразка визначали платиновим терморезистором. Перші (тестові) вимірювання електроопору в базисній  $ab$ -площині були проведені безпосередньо після вилучення кристала з розплаву і насичення киснем до оптимального значення ( $\delta \leq 0.1$ ). Після цього кристал зберігали в скляному контейнері аж до повторного проведення вимірювань, які були проведені через 6 і 17 років.

Температурні залежності питомого електроопору в  $ab$ -площині,  $\rho_{ab}(T)$ , виміряні до і після тривалого старіння зразка при кімнатній температурі в повітрі, показані на рис. 7. Видно, що на залежностях  $\rho_{ab}(T)$ , зберігається досить протяжна лінійна ділянка, однак відхилення від лінійної залежності в процесі тривалого відпалу в повітрі істотно зміщується в область високих

температур.

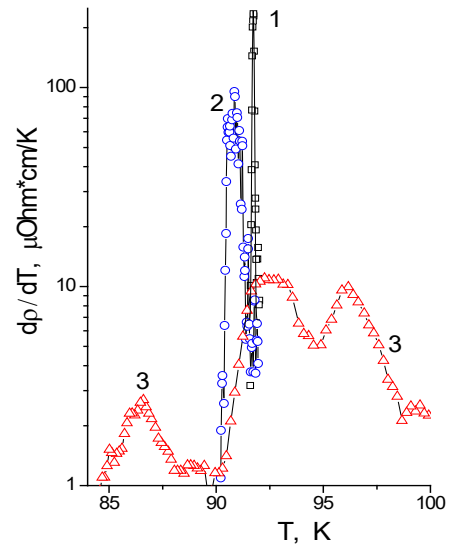
Резистивні переходи в надпровідний стан показані на рис. 8. в координатах  $d\rho_{ab}(T)/dT - T$ . У початковому стані спостерігається 1 надпровідна фаза (1 максимум  $d\rho_{ab}/dT$ ), після 6 років старіння цей максимум розширюється, що свідчить про зниження ступеня однорідності надпровідної фази [68], і після 17 років старіння видно 3 максимуми  $d\rho_{ab}/dT$ , тобто 3 надпровідні фази, які відрізняються, очевидно, величиною відхилення від кисневої стехіометрії. Таким чином, старіння призводить до фазового розшарування зразка, причому високотемпературні фази трохи шунтують одна одну, тобто ці фази мають макроскопічні розміри (співмірні з розмірами зразка) і розташовані послідовно. Ширина максимумів  $d\rho_{ab}/dT$ , тобто ширина переходу в надпровідний стан,  $\Delta T_c$ , при тривалому старінні значно збільшилася, що означає погіршення однорідності всередині фаз. У таблиці 2 наведені величини  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  і обчислені з [87, 88] значення кисневого дефіциту,  $\delta$ . З табл. 2 і рис. 8 видно, що фаза з  $0.33 < \delta < 0.45$  ( $\langle \delta \rangle \approx 0.04$ ) присутня постійно і її можна вважати основною, але після 17 років старіння з'являються фази з більшим і меншим значеннями  $\delta$ .



**Рис. 7.** Температурні залежності питомого електроопору в аб-площині оптимально допованих монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 1 – початковий стан; 2 – через 6 років; 3 – через 17 років. Точки – експеримент, лінії – підгонка по (14) – (15).

**Fig. 7.** Temperature dependence of specific electrical resistance in the ab-plane of optimally doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals: 1 – initial state; 2 – after 6 years; 3 – after 17 years. Points – experiment, lines – fitting according to (14) – (15).

Температурні залежності опору,  $\rho_{ab}(T)$  в нормальному стані (рис. 7.) мають металевий характер. Тому їх можна аналізувати в термінах розсіювання електронів на фонах і дефектах структури з урахуванням флуктуаційної провідності поблизу  $T_c$  [75, 76].



**Рис. 8.** Температурні залежності похідних  $d\rho_{ab}/dT$  монокристалів  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в області надпровідного переходу: 1 – початковий стан; 2 – через 6 років; 3 – через 17 років.

**Fig. 8.** Temperature dependences of  $d\rho_{ab}/dT$  derivatives of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals in the region of the superconducting transition: 1 – initial state; 2 – after 6 years; 3 – after 17 years.

Таблиця 2.

Параметри надпровідного переходу в залежності від часу старіння.

	Початковий стан	6 років відпалу	17 років відпалу
$T_c, \text{K}$	91.73	90.84	96.10
			92.71
			86.47
$\delta$	0.039	0.045	0.012
			0.033
			0.072
$\Delta T_c, \text{K}$	0.1	0.7	2.9
			3.0
			3.7

Ми апроксимували температурні залежності

опору досліджених монокристалів в інтервалі  $T_c - 300$  К виразом, що враховує міжзонне розсіювання електронів на фононах [89], дефектах, а також флуктуаційну провідність в 3D-моделі Асламазова-Ларкіна. Загальний вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \rho_N^{-1} + \Delta\sigma_{AL}; \rho_N = (\rho_0 + \rho_3) \cdot (1 + b_0 T^2), \quad (14)$$

$$\rho_3 = C_3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^n e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

Тут  $\rho_0$  – залишковий опір, що характеризує розсіювання на дефектах;  $\rho_3$  – вклад в опір за рахунок міжзонного розсіювання електронів на фононах;  $\theta$  – температура Дебая;  $b_0$  залежить від форми кривої щільності електронних станів, ефективних мас носіїв струму та енергії Фермі [90, 91]:

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar\xi_c(0)\sqrt{2\varepsilon_0 \sin h\left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)}}. \quad (15)$$

Такий вираз для флуктуаційної провідності вибрано для обмеження області її впливу [92],  $\varepsilon = \ln(T/T_c)$  – приведена температура,  $T_c$  – критична температура,  $T > T_c$ ,  $\xi_c(0)$  – поперечна довжина когерентності,  $\varepsilon_0$  визначає температурний інтервал надпровідних флуктуацій -  $\varepsilon_0 = \ln(T^*/T_c)$ ,  $T^*$  – характеристична температура, яка визначає разом з  $\xi_c(0)$  – колапс надпровідних флуктуацій.

Оптимальний набір підгінних параметрів, що забезпечує мінімальну середню по інтервалу  $T_c - 300$  К похибку, наведено в таблиці 3. Відзначимо, що похідні,  $d\rho/dT$ , обчислені з (14) та (15), адекватно апроксимують поведінку  $d\rho/dT$ , обчислених з експериментальних даних.

Апроксимуючи криві зображені на рис. 7 суцільними лініями.

Зазначимо, що після 17 років старіння зразок містить 3 фази, а співвідношення (14) та (15) застосовні до однорідного провідника. Проте, враховуючи, що фази відрізняються у першу чергу вмістом кисню, а це відміна невелика (див. табл. 2), ми вважаємо використання апроксимації (14) – (15) для підгонки опору 3-фазного зразка досить коректним. У цьому випадку ми проводили підгонку, використовуючи по черзі всі три значення  $T_c$ . Обидва високотемпературних значення  $T_c$  (96.10 і 92.71 К) дали дуже близькі підгінні параметри (див. табл. 2) і малу похибку, в той час як використання  $T_c = 86.47$  К призвело до значного збільшення похибки і появи неправдоподібних значень надпровідних

характеристик. Ці параметри в табл. 3 не наведено.

З табл. 3 видно, що при старінні зміна параметрів, пов'язаних з розсіюванням електронів ( $\rho_0$ ,  $c_3$  і  $b_0$ ), є значною.

Таблиця 3.

Підгоночні параметри для різних часів старіння.

	Початковий стан	6 років старіння	17 років старіння		Загальні зміни
$T_c$ , К	91.73	90.84	96.10	92.71	
$\rho_0$ , $\mu\Omega\text{cm}$	33.1	48.0	7.05	10.2	зменшилася ~ 5 разів
$C_3$ , $\mu\Omega\text{cm}$	476	742	2213	2216	збільшилася ~ 5 разів
$\theta$ , К	520	512	513	513	+1.3%
$b_0 \cdot 10^6$ , $T^{-2}$	0	-1.56	-1.49	-1.60	
$\Delta T$ , К	9	19	23	22	збільшилася ~ 2.5 рази
$\xi_c(0)$ , Å	1.2	1.6	1.7	1.3	~0
Похибка, %	1	2	0.6	0.6	

Порівняння табл. 2 і 3 показує, що, незважаючи на погіршення однорідності всередині фаз (ширини максимумів  $d\rho_{ab}/dT$  монотонно збільшуються),  $\rho_0$ , пройшовши максимум, значно зменшилася. Тому можна припустити, що фази мають кластерну структуру і, у міру старіння, відмінність надпровідних характеристик кластерів збільшується, але дефектність самих кластерів зменшується, тобто макроскопічна однорідність погіршується, а мікроскопічна – поліпшується.

Параметр  $c_3$  монотонно зростає при старінні. Параметр  $b_0$  відчуває стрибок в області часів старіння 0–6 років (табл. 3). Ці параметри визначаються електронною структурою зразка.  $C_3 \propto N_d(E_F) N_d(E_F)$  – густина станів електронів на рівні Фермі;  $E_F$  – енергія Фермі [89],  $b_0$  залежить, головним чином, від величин

$$\left[\frac{1}{N} \frac{dN}{dE}\right]_{E_F} \text{ і } \left[\frac{1}{N} \frac{d^2N}{dE^2}\right]_{E_F}$$

[90, 91]. Зміна цих параметрів пов'язана, очевидно, зі зміною електронної структури кластерів при старінні.

Температура Дебая,  $\theta$ , узгоджується з літературними даними [94, 95]; значення цього параметра дещо зменшується в області 0–6 років і далі залишається постійною, тобто можна вважати, що параметри решітки та міжатомна взаємодія при старінні змінюються незначно.

Що стосується параметрів флуктуаційної провідності, то поперечна довжина когерентності,  $\xi_c(0)$ , залишається постійною (~ 1.5 Å), а область існування флуктуаційної провідності розширюється

від  $0.1 T_c$  до  $0.2 T_c$ .

Кореляція між  $T_c$  і  $\theta$  описується формулою Макміллана:

$$T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp \left[ \frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)} \right]. \quad (16)$$

Тут  $\lambda$  – константа електрон-фононої взаємодії, яка залежить від параметрів електронного та фононного спектра надпровідника:  $\lambda = N(E_F) < I^2(k - k') > (M\theta^2)$ , де  $N(E_F)$  – густина станів на рівні Фермі,  $\langle I^2 \rangle$  – усереднений по поверхні Фермі квадрат матричного елемента електрон-фононої взаємодії,  $M$  – маса іона,  $\mu^*$  – екранований кулонівський псевдопотенціал, що характеризує відштовхування електронів.

Використовуючи дані табл. 3, можна отримати при  $\mu^* \approx 0$   $\lambda \approx 3-4$ . Збільшення  $\mu^*$  призводить до збільшення  $\lambda$ . В [93] зазначено, що формула Макміллана цілком коректна тільки при  $\lambda \leq 1$ , тому з викладеного можна зробити лише якісний висновок про сильну електрон-фононну взаємодію в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , яка практично не змінюється при старінні зразка

### ВИСНОВКИ

На закінчення коротко підсумуємо основні результати, отримані в цій роботі. Тривала витримка в атмосфері повітря оптимально допованих киснем монокристалів  $\text{YBaCuO}$  призводить до часткової деградації провідних властивостей і появи ефективних центрів розсіювання носіїв струму. Внесення домішок алюмінію сприяє частковому уповільненню деградації провідних властивостей, в процесі старіння експериментальних зразків. Надлишкова провідність  $\Delta\sigma(T)$  чистих і допованих алюмінієм монокристалів  $\text{YBaCuO}$  в широкому інтервалі температур  $T_f < T < T^*$  підпорядковується експоненційній температурній залежності, а в разі наближення до  $T_c$  – задовільно описується в рамках теоретичної моделі Асламазова-Ларкіна. При цьому їх тривалий відпал в атмосфері повітря сприяє значному розширенню температурного інтервалу реалізації псевдоціліного стану в  $ab$ -площині, тим самим звужуючи лінійну ділянку залежності  $\rho_{ab}(T)$ . У процесі старіння також з'являються ознаки фазового розшарування в обсязі експериментальних зразків, які проявляються в наявності додаткових піків на залежностях  $d\rho_{ab}(T)/dT$  в області надпровідного переходу.

Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки. Тривале старіння (17 років) оптимально допованого монокристала  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в повітрі при кімнатній температурі призвело до розпаду

зразка на фази з різними температурами переходу в надпровідний стан, як вище, так і нижче початкової. Ширини надпровідних переходів у цих фазах значно збільшилися при старінні.

Після тривалого старіння температурні залежності опору в шарі зберегли свій металевий характер. Апроксимація цих залежностей на основі врахування розсіювання електронів на фонах і дефектах, а також флуктуаційної провідності в 3D-моделі Асламазова-Ларкіна показала значні зміни характеристик розсіювання при старінні, в той час як температура Дебая змінилася слабо, а поперечна довжина когерентності залишилася практично постійною.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J.G Bednorz, K.A. Muller. Z. Phys. B., 64, 2, 189 (1986). <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
2. J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, B.W. Veal. Physica C., 167, 5–6, 571 (1990). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90676-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(90)90676-6)
3. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chronos. Physica C., 469, 203 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.01.011>
4. S. Sadewasser, J. S. Schilling, A.P. Paulikas, B.W. Veal. Physical Review B., 61, 1, 741 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.741>
5. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Y. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chronos. Physica B., 422, 33 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.04.032>
6. Z. Li, H. Wang, N. Yang, X. Jin, L. Shen. Journal of the Chinese Ceramic Society, 18, 6. 555 (1990). <https://doi.org/10.1155/2013/931726>
7. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, X. Obradors. Applied Physics Letters, 66, 772 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.114089>
8. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi. Journal of Physics, 234, 1 (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012036>
9. Q.-R. Feng, X. Zhu, S.-Q. Feng, H. Zhang, and Z.-Z. Gan. Superconductor Science and Technology, 6, 10, 715 (1993). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.1047>
10. T. Kemin, H. Meisheng, W. Yening. J. Phys. Condens. Matter, 1, 6. 1049 (1989). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/6/002>
11. G. Lacauc, R. Hermann, G. Kaestener. 192, 207 (1992). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2209.14636>
12. V.M. Pan, V.L. Svechnikov, V.F. Solovjov. Supercond. Sci. Technol, 5, 707 (1992).
13. P.H. Kes. Proceedings of the Los Alamos Symposium “Phenomenology and Application of HTSC”, Los Alamos, NM, 22 (1991).
14. W. Gawalek, W. Schueppel, R. Hergt. Supercond. Sci. Technol, 5, 407 (1992).

15. В.В. Квардаков, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн. СФХТ, 5 (4), 630, (1992).
16. V. Selvamanickam, M. Mironova. S. Son., 208, 238 (1993).
17. G. Roth, G. Heger, P. Schweiss. Zh. Physica. 152, 4, (1988). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(88\)90091-3](https://doi.org/10.1016/0921-4534(88)90091-3)
18. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Kafoudakis, Mitros C., G. Kallias, E. Gamari-Seale, D. Niarchos. Physica C., 254, 44 (1995).
19. A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, Yu.T. Petrusenko, V.N. Borisenko, F. Dworschak, U. Dedek. Magnetic and superconducting materials, World Scientific, A, 499 (1999). [https://doi.org/10.1142/9789812793676\\_0063](https://doi.org/10.1142/9789812793676_0063)
20. A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, Yu.T. Petrusenko, V.N. Borisenko, F. Dworschak, U. Dedek. Phys. Rev. B., 64, 9, 92513 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.092513>
21. M.A. Obolensky, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, A.A. Prodan. LTP, 23, 11, 1178 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.593496>
22. М.О. Оболенский, О.В. Бондаренко, В.І. Білецький, О.В. Самойлов, М.ель-Сїдаві, Д. Ніархос, М. Пісас, Г. Каліас, А.Г. Сїваков., Функціональні матеріали 2, 4, 409 (1995).
23. 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). <https://doi.org/10.1007/s10854-006-9086-3>
24. M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko, N.N. Chebotaev. LTP, 32, 6, 805 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2215373>
25. J. Ashkenazi. J. Supercond. Nov. Magn., 24, 1281 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0823-8>
26. І.В.Александров. Листи в ЖЕТФ, 48, 8, 449 (1988).
27. R.B. Van Dover, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak et al. Phys. Rev. B., 39, 2932 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.2932>
28. Д.М. Гінзберг. Фізичні властивості високотемпературних надпровідників, Вища школа, К. (1991), 543 с.
29. A. Kebede. Phys. Rev. B., 40, 4453 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.4453>
30. H.B. Radousky. J.Mater. Res., 7, 7, 1960 (1992). <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1917>
31. V.V. Moshchalkov, I.G. Muttik, N.A. Samarin. LTP, 14, 9, 1003 (1988).
32. M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko. Functional Materials, 13, 196 (2006).
33. O.L. Solovyov, H.-U. Habermeier, T. Haage. LTP, 28, 1, 98 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1449180>
34. O.L. Solovyov, H.-U. Habermeier, T. Haage. LTP, 28, 2, 206 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1461921>
35. Ferreira L. Mendonca, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay. Phys. Rev. B., 69, 212505 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.212505>
36. J.B. Bieri, K. Maki, R.S. Thompson. Phys. Rev. B., 44, 9, 4709 (1991). <https://doi.org/10.1103/physrevb.44.4709>
37. W.E. Lawrence, S. Doniach. Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan, edited by E. Kanda, Keigaku, Tokyo, 361 (1970).
38. А.А. Варламов, Д.В. Ливанов. ЖЕТФ, 98, 2(8), 584 (1990).
39. L. Reggani, R. Vaglio, A.A. Varlamov. Phys. Rev. B., 44, 17, 9541 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9541>
40. P. Pureur, Costa R. Menegotto, R. Rodrigues, J. Schaf Jr., J.V. Kunzler. Phys. Rev. B., 47, 11420 (1993). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)92191-1](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)92191-1)
41. Л.Г. Асламазов, А.І. Ларкін. ФТТ, 10, 4, 1104 (1968).
42. Д.Д. Прокофьев, М.П. Волков, Ю.А. Бойков. ФТТ, 45, 7, 1168 (2003).
43. М.В. Садовський. УФН, 171, 5, 539 (2001).
44. V.M. Krasnov, A. Yurgens, D. Winkler, P. Delsing, T. Claeson. Phys. Rev. Lett, 84, 25, 5860 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5860>
45. V.M. Krasnov, A.E. Kovalev, A. Yurgens, D. Winkler. Phys. Rev. Lett., 86, 12, 2657 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2657>
46. B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C.T. Lin, X. Chaud, P. Bourges. Phys. Rev. Lett., 96, 19, 197001 (1-4) (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.197001>
47. A.V. Puchkov, P. Fournier, D.N. Basov, T. Timusk, A. Kapitulnik, N.N. Kolesnikov. Phys. Rev. Lett., 77, 3212 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3212>
48. T. Startseva, T. Timusk, A.V. Puchkov, D.N. Basov, H.A. Mook, M. Okuya, T. Kimura, K. Kishio. Phys. Rev. B., 59, 7184 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7184>
49. K. Gorny, O.M. Vyaselev, J.A. Martindale et al. Phys. Rev. Lett., 82, 1, 177 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.177>
50. T. Tohyama, S. Maekawa. Phys. Rev. B., 49, 3596 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.3596>
51. D.S. Dessau, Z.-X. Shen, D.M. King et al. Phys. Rev., 71, 17, 2781 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2781>
52. P. Pieri, G.C. Strinati, D. Moroni. Phys. Rev. Lett., 89, 12, 127003 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.127003>
53. E.Z. Kuchinskii, I.A. Nekrasov, M.V. Sadovskii. ZhETF Letters., 82, 4, 217 (2005). <https://doi.org/10.1134/1.2121814>
54. C.M. Varma. Cond. mat., 0507214 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155113>
55. J.K. Srivastava. Cond. mat., 0504245 (2005). <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0504245>
56. E. Babaev, H. Kleinert. Cond. mat., 9804206 (1998). <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/9804206>
57. E. Babaev, H. Kleinert. Phys. Rev. B., 59, 12083 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12083>
58. Cheng Gu Zheng, Yu Weng Zheng. Phys. Rev. B., 72, 104520 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104520>
59. P.W. Anderson. The Theory of Superconductivity in the High Cuprates, Princeton Univ. Press, Princeton NJ., (1997), 352 p.
60. P.W. Anderson, Z. Zou. Phys. Rev. Lett., 60, 2, 132 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.132>
61. L.A. Boyarsky, S.P. Gabuda, S.G. Kozlova. LTP, 31, 3-4, 405 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1884434>
62. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilo, A. Chroneos, V.M. Pinto Simoes. Journal of Alloys and Compounds., 464, 1-2, 594 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.040>
63. M.Z. Cieplak, G. Xiao, C.L. Chien A. Bakhshai, D. Artymowicz, W. Bryden, J.K. Stalick, J.J. Rhyne. Physical Review B., 42, 10, 6200 (1990). <https://doi.org/10.1103/physrevb.42.6200>
64. D. A. Lotnyk, R. V Vovk, M. A. Obolenskii et al. Journal of Low Temperature Physics. 161, 3-4, 387 (2010).

<https://doi.org/10.1007/s10909-010-0198-z>

65. B. Oh, K. Char, A.D. Kent et al. *Physical Review B*, 37, 13, 7861 (1988). <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.7861>
66. A.V. Bondarenko, V.A. Shklovskij, M.A. Obolenskii et al. *Physical Review B*, 58, 5 2445 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2445>
67. P. Schleger, W. Hardy, B. Yang. *Physica C*, 176, 261 (1991).
68. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 1-2, 69 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.169>
69. M.V. Sadovskii, I.A. Nekrasov, E.Z. Kuchinskii, T. Pruschke, V.I. Anisimov. *Physical Review B*, 72, 15, (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155105>
70. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk, K. A. Kotvitskaya. *Physica B*, 404, 20, 3516 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.05.047>
71. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, V.M. Pinto Simoes. *Modern Physics Letters B*, 24, 22, 2295 (2010). <https://doi.org/10.1142/S0217984910024675>
72. A.I. Belyaeva, S.V. Voitsenya, V.P. Yuriyev, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko. *Solid State Commun.*, 85, 5, 427 (1993). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90694-I](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90694-I)
73. L.G. Aslamosov, A.I. Larkin. *Physics Letters A*, 26, 6, 238 (1968). [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)90623-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)90623-3)
74. R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Supercond. Sci. Technol.*, 26, 8, (2013). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/8/085017>
75. A.L. Solovjov, M.A. Tkachenko, R.V. Vovk, A. Chroneos. *Physica C*, 501, 24 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2014.03.004>
76. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Physica B*, 436, 88 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.11.056>
77. G.A. Levin, T. Stein, C.C. Almasan et al. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 841 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.841>
78. P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 2092 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2092>
79. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, A.I. Chroneos. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 20, 858 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9806-y>
80. Z. Li, H. Wang, N. Yang, X. Jin, L. Shen. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 18, 6, 555 (1990). <https://doi.org/10.3390/coatings13091610>
81. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi. *Journal of Physics*, 234, 1, (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012036>
82. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, X. Obradors. *Applied Physics Letters*, 66, 772 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.114089>
83. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 9, 908 (1987). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>
84. A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, T.R. Arouri. *Low Temperature Physics*, 27, 5, 339 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1374717>
85. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, A. Chroneos, E.V. Biletskiy. *J. Alloys Compd.*, 485, 121 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.132>
86. G. Lacayo, G. Kastner, and R. Hermann. *Physica C*, 192, 1–

2, 207 (1992). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90762-2](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90762-2)

87. M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, A.A. Prodan. *Low Temp. Phys.* 23, 882 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.593496>
88. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi. *Journal of Physics*, 234, 1, (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012036>
89. L. Colquitt. *J. Appl. Phys.*, 36, 2454 (1965).
90. T. Aisaka, M.J. Shimizu. *Phys. Soc. Jpn.*, 28, 646 (1970). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.28.646>
91. E.A. Жураковський, В.Ф. Немченко. Кінетичні властивості та електронна структура фаз впровадження “Наукова думка”, К. (1989), 303 с.
92. B. Leridon, A. Défossez, J. Dumont, J. Lesueur, J. P. Contour. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 197007 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.197007>
93. M.R. Presland et al. *Physica C*, 176, 95 (1991). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90700-9](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90700-9)
94. B.W. Veal, H. You, A.P. Paulikas et al. *Phys. Rev. B*, 42, 4770 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.4770>
95. K. Widder, A. Zibold, M. Merz et al. *Physica C*, 232, 12, 82 (1994). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)90296-8](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90296-8)

## REFERENCES

1. J.G. Bednorz, K.A. Muller. *Z. Phys. B*, 64, 2, 189 (1986). <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
2. J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, B.W. Veal. *Physica C*, 167, 5–6, 571 (1990). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(90\)90676-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(90)90676-6)
3. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chroneos. *Physica C*, 469, 203 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.01.011>
4. S. Sadewasser, J. S. Schilling, A.P. Paulikas, B.W. Veal. *Physical Review B*, 61, 1, 741 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.741>
5. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Y. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Physica B*, 422, 33 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.04.032>
6. Z. Li, H. Wang, N. Yang, X. Jin, L. Shen. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 18, 6, 555 (1990). <https://doi.org/10.1155/2013/931726>
7. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, X. Obradors. *Applied Physics Letters*, 66, 772 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.114089>
8. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi. *Journal of Physics*, 234, 1 (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012036>
9. Q.-R. Feng, X. Zhu, S.-Q. Feng, H. Zhang, and Z.-Z. Gan. *Superconductor Science and Technology*, 6, 10, 715 (1993). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.1047>
10. T. Kemm, H. Meisheng, W. Yening. *J. Phys. Condens. Matter*, 1, 6, 1049 (1989). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/6/002>
11. G. Lacaye, R. Hermann, G. Kaestener. 192, 207 (1992). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2209.14636>
12. V.M. Pan, V.L. Svechnikov, V.F. Solovjov. *Supercond. Sci. Technol*, 5, 707 (1992).
13. P.H. Kes. *Proceedings of the Los Alamos Symposium “Phenomenology and Application of HTSC”*, Los Alamos, NM, 22 (1991).

14. W. Gawalek, W. Schueppel, R. Hergt. *Supercond. Sci. Technol.*, 5,407 (1992).
15. V.V. Kvardakov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shilshstein., 5 (4), 630. (1992) (in Russian).
16. V. Selvamanickam, M. Mironova, S. Son., 208, 238 (1993).
17. G. Roth, G. Heger, P. Schweiss. *Zh. Physica*. 152, 4, (1988). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(88\)90091-3](https://doi.org/10.1016/0921-4534(88)90091-3)
18. G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, A.P. Patsis, V. Psycharis, A. Kafoudakis, Mitros C., G. Kallias, E. Gamari-Seale, D. Niarchos. *Physica C.*, 254, 44 (1995).
19. A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, Yu.T. Petrusenko, V.N. Borisenko, F. Dworschak, U. Dedek. *Magnetic and superconducting materials*, World Scientific, A, 499, (1999). [https://doi.org/10.1142/9789812793676\\_0063](https://doi.org/10.1142/9789812793676_0063)
20. A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, Yu.T. Petrusenko, V.N. Borisenko, F. Dworschak, U. Dedek. *Phys. Rev. B.*, 64, 9, 92513 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.092513>
21. M.A. Obolensky, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, A.A. Prodan. *LTP*, 23, 11, 1178 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.593496>
22. M.O. Obolensky, O.V. Bondarenko, V.I. Biletsky, O.V. Samoilo, M.el-Siidavy, D. Niarchos, M. Pisas, G. Kaliyas, A.G. Sivakov. *Functional materials*. 2, 4, 409 (1995) (in Ukrainian).
23. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.I. Chronos. *J Mater Sci: Mater in Electron.*, 18, 811 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10854-006-9086-3>
24. M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko, N.N. Chebotaev. *LTP*, 32, 6, 805 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2215373>
25. J. Ashkenazi. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 24, 1281 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0823-8>
26. I.V. Aleksandrov. *JETP Letters*, 48, 8, 449 (1988) (in Russian).
27. R.B. Van Dover, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak et al. *Phys. Rev. B.*, 39, 2932 (1989). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.2932>
28. D.M. Ginsberg. *Physical power of high-temperature superconductors*, Higher school K. (1991) 543 c. (In Ukrainian).
29. A. Kebede. *Phys. Rev. B.*, 40, 4453 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.4453>
30. H.B. Radousky. *J.Mater. Res.*, 7, 7, 1960 (1992). <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1917>
31. V.V. Moshchalkov, I.G. Muttik, N.A. Samarin. *LTP*, 14, 9, 1003 (1988).
32. M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko. *Functional Materials*, 13(1), 196 (2006).
33. O.L. Solovyov, H.-U. Habermeier, T. Haage., *LTP*. 28, 1, 98 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1449180>
34. O.L. Solovyov, H.-U. Habermeier, T. Haage., *LTP*, 28, 2, 206 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1461921>
35. Ferreira L. Mendonca, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay. *Phys. Rev. B.*, 69, 212505 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.212505>
36. J.B. Bieri, K. Maki, R.S. Thompson. *Phys. Rev. B.*, 44, 9, 4709 (1991). <https://doi.org/10.1103/physrevb.44.4709>
37. W.E. Lawrence, S. Doniach. *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics, Kyoto, Japan*, edited by E. Kanda, Keigaku, Tokyo, (1970) p.361. (in English)
38. A.A. Varlamov, D.V. Livanov. *JETP*, 98, 2(8), 584 (1990) (in Ukrainian).
39. L. Reggani, R. Vaglio, A.A. Varlamov. *Phys. Rev. B.*, 44, 17, 9541 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9541>
40. P. Pureur, Costa R. Menegotto, R. Rodrigues, J. Schaf Jr., J.V. Kunzler. *Phys. Rev. B.*, 47, 11420 (1993). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)92191-1](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)92191-1)
41. L.G. Aslamazov, A.I. Larkin. *PTT*. 10, 4, 1104 (1968) (in Ukrainian).
42. D.D. Prokofiev, M.P. Volkov, Yu.A. Boykov. *PTT*, 45, 7, 1168 (2003) (in Ukrainian).
43. M.V. Sadovskiy. *UPN*, 171, 5, 539 (2001) (in Ukrainian).
44. V.M. Krasnov, A. Yurgens, D. Winkler, P. Delsing, T. Claeson. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 25, 5860 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5860>
45. V.M. Krasnov, A.E. Kovalev, A. Yurgens, D. Winkler. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 12, 2657 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2657>
46. B. Fauqué, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C.T. Lin, X. Chaud, P. Bourges. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 19, 197001 (1-4) (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.197001>
47. A.V. Puchkov, P.Fournier, D.N.Basov, T.Timusk, A.Kapitulnik, N.N. Kolesnikov. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3212 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3212>
48. T. Startseva, T.Timusk, A.V. Puchkov, D.N. Basov, H.A. Mook, M. Okuya, T. Kimura, K. Kishio. *Phys. Rev. B.*, 59, 7184 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.7184>
49. K. Gorny, O.M. Vyaselev, J.A. Martindale et al. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1, 177 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.177>
50. T. Tohyama, S. Maekawa. *Phys. Rev. B.*, 49, 3596 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.3596>
51. D.S. Dessau, Z.-X. Shen, D.M. King et al. *Phys. Rev.*, 71, 17, 2781 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2781>
52. P. Pieri, G.C. Strinati, D. Moroni. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 12, 127003 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.127003>
53. E.Z. Kuchinskii, I.A. Nekrasov, M.V. Sadovskii. *ZhETF Letters.*, -82, 4, 217 (2005). <https://doi.org/10.1134/1.2121814>
54. C.M. Varma. *Cond. mat.*, 0507214 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155113>
55. J.K. Srivastava. *Cond. mat.*, 0504245 (2005). <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0504245>
56. E. Babaev, H. Kleinert. *Cond. mat.*, 9804206 (1998). <https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/9804206>
57. E. Babaev, H. Kleinert. *Phys. Rev. B.*, 59, 12083 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12083>
58. Cheng Gu Zheng, Yu Weng Zheng. *Phys. Rev. B.*, 72, 104520 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104520>
59. P.W. Anderson. *The Theory of Superconductivity in the High Cuprates*, Princeton Univ. Press, Princeton NJ., (1997), 352 p.
60. P.W. Anderson, Z. Zou. *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2, 132 (1988). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.132>
61. L.A. Boyarsky, S.P. Gabuda, S.G. Kozlova. *LTP*, 31, 3-4, 405 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1884434>
62. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilo, A. Chronos, V.M. Pinto Simoes. *Journal of Alloys and Compounds.*, 464, 1-2, 594 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.040>
63. M.Z. Cieplak, G. Xiao, C.L. Chien A. Bakhshai,

- D. Artymowicz, W. Bryden, J.K. Stalick, J.J. Rhyne. *Physical Review B.*, 42, 10, 6200 (1990). <https://doi.org/10.1103/physrevb.42.6200>
64. D. A. Lotnyk, R. V Vovk, M. A. Obolenskii et al. *Journal of Low Temperature Physics.* 161, 3-4, 387 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10909-010-0198-z>
65. B. Oh, K. Char, A.D. Kent et al. *Physical Review B.* 37, 13, 7861 (1988). <https://doi.org/10.1103/physrevb.37.7861>
66. A.V. Bondarenko, V.A. Shklovskij, M.A. Obolenskii et al. *Physical Review B.*, 58, 5 2445 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2445>
67. P. Schleger, W. Hardy, B. Yang. *Physica C.*, 176, 261 (1991).
68. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy et al.. *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 1-2, 69 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.169>
69. M.V. Sadvovskii, I.A. Nekrasov, E.Z. Kuchinskii, T. Pruschke, V.I. Anisimov. *Physical Review B.*, 72, 15, (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.155105>
70. R.V Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, D.A. Lotnyk, K. A. Kotvitskaya. *Physica B.*, 404, 20, 3516 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.05.047>
71. R.V. Vovk, A.A. Zavgorodniy, M.A. Obolenskii, I.L. Goulatis, A. Chroneos, V.M. Pinto Simoes. *Modern Physics Letters B.*, 24, 22, 2295 (2010) <https://doi.org/10.1142/S0217984910024675>
72. A.I. Belyaeva, S.V. Vojtsenya, V.P. Yuriyev, M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko. *Solid State Commun.*, 85, 5, 427 (1993). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90694-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90694-1)
73. L.G. Aslamasov, A.I. Larkin. *Physics Letters A.*, 26, 6, 238 (1968). [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)90623-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)90623-3)
74. R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Supercond. Sci. Technol.*, 26, 8, (2013). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/8/085017>
75. A.L. Solovjov, M.A. Tkachenko, R.V. Vovk, A. Chroneos. *Physica C.*, 501, 24 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physc.2014.03.004>
76. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos. *Physica B.*, 436, 88 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.11.056>
77. G.A. Levin, T. Stein, C.C. Almasan et al. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 841 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.841>
78. P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 2092 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2092>
79. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, A.I. Chroneos. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 20, 858 (2009). <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9806-y>
80. Z. Li, H. Wang, N. Yang, X. Jin, L. Shen. *Journal of the Chinese Ceramic Society.*, 18, 6, 555 (1990). <https://doi.org/10.3390/coatings13091610>
81. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi. *Journal of Physics.*, 234, 1, (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012036>
82. B. Martinez, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Vilalta, J. Fontcuberta, X. Obradors. *Applied Physics Letters*, 66, 772 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.114089>
83. M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 9, 908 (1987). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>
84. A.V. Bondarenko, A.A. Prodan, M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, T.R. Arouri. *Low Temperature Physics*, 27, 5, 339 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1374717>
85. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, A. Chroneos, E.V. Biletskiy. *J. Alloys Compd.*, 485, 121 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.132>
86. G. Lacayo, G. Kastner, and R. Herrmann. *Physica C.*, 192, 1-2, 207 (1992). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90762-2](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90762-2)
87. M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, A.A. Prodan. *Low Temp. Phys.* 23, 882 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.593496>
88. K. Schlesier, H. Huhtinen, S. Granroth, P. Paturi. *Journal of Physics*, 234, 1, (2010). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012036>
89. L. Colquitt. *J. Appl. Phys.*, (1965), v.36, p.2454.
90. T. Aisaka, M.J. Shimizu. *Phys. Soc. Jpn.*, 28, 646 (1970). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.28.646>
91. E.A. Zhurakovsky, V.F. Nemchenko. Kinetic power and electronic structure of the phases of the "Naukova Duma" revolution, K. (1989) 303 c. (In Ukrainian).
92. B. Leridon, A. Défossez, J. Dumont, J. Lesueur, J. P. Contour. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 197007 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.197007>
93. M.R. Presland et al. *Physica C.*, 176, 95 (1991). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90700-9](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90700-9)
94. B.W. Veal, H. You, A.P. Paulicas et al. *Phys. Rev. B.*, 42, 4770 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.4770>
95. K. Widder, A. Zibold, M. Merz et al. *Physica C.*, 232, 12, 82 (1994). [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)90296-8](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90296-8)



## **FEATURES OF THE CRYSTAL STRUCTURE AND INFLUENCE OF LONG-TERM EXPOSURE IN THE AIR ATMOSPHERE ON ELECTRICAL TRANSPORT OF HTSC-COMPOUNDS OF SYSTEM 1-2-3 (review)**

L.O. Pashchenko<sup>1</sup>, Junyi Du<sup>1,2</sup>, A.O. Komisarov<sup>1</sup>, Z.F. Nazirov<sup>1</sup>,  
K.A. Kotvytska<sup>1</sup>, R.V. Vovk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody Sq. 4, 61022 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*School of Mathematical Sciences, Luoyang Normal University, Luoyang 471934, China*

*E-mail: [rvvovk2017@gmail.com](mailto:rvvovk2017@gmail.com)*

Received on October 02, 2023. Reviewed on November 15, 2023.

Accepted for publication on November 20, 2023.

The problem of the impact of a defective ensemble and long exposure in the air atmosphere on various mechanisms of electrical transport of HTSC compounds  $\text{Re}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{Re} = \text{Y}$  or another rare earth ion) was considered. The peculiarities of the crystal structure and the influence of structural defects of various morphologies on the electrical conductivity of these compounds in the normal, pseudogap, and superconducting states are discussed, as well as the study of fluctuating conductivity and the presence of a 2D-3D crossover in HTSC. A review of the experimental data obtained during studies of the influence of long-term aging in the air atmosphere on various mechanisms of electrical transport of  $\text{Re}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds of different composition and technological background was conducted. And long-term annealing in an air atmosphere contributes to a significant expansion of the temperature interval of realization of the pseudogap state in the  $ab$ -plane, thereby narrowing the linear section of the dependence  $\rho_{ab}(T)$ . topology of planar defects. Various theoretical models are discussed, devoted to the issue of the effect of long exposure in the air atmosphere on the electrical conductivity of HTSC compounds of the 1-2-3 system. It was determined that after long-term aging, the temperature dependence of the resistance in the layer retained its metallic character. Approximation of these dependences based on the consideration of electron scattering by phonons and defects, as well as fluctuating conductivity in the 3D Aslamazov-Larkin model, showed significant changes in the scattering characteristics upon aging, while the Debye temperature changed little, and the transverse coherence length remained practically constant.

**Key words:** *crystal structure,  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, mechanisms of electrical transport, superconductivity, long aging.*

Original article





In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-02>

UDC 535.37, 535.373.2; 667.287–022.532

PACS numbers: 33.50.j; 68.55.am; 71.35.Aa; 73.20.Mf; 78.20.-e; 78.47.Cd; 78.67.-n

## ОСОБЛИВОСТІ ПЛАЗМОННОГО ПІДСИЛЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ АГРЕГАТИВ ЦІАΝІНОВИХ БАРВНИКІВ

О.В. Сорокін , І.І. Гранкіна , І.І. Беспалова , С.Л. Єфімова 

*Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Науки, 60, 61072 Харків, Україна*

*E-mail: [sorokin@isma.kharkov.ua](mailto:sorokin@isma.kharkov.ua)*

Надійшла до редакції 10 жовтня 2023 р. Переглянуто 21 листопада 2023 р.

Прийнято до друку 25 листопада 2023 р.

У статті розглянуто вплив плазмонного резонансу золотих наночастинок на люмінесцентні властивості молекулярних агрегатів (J-агрегатів) двох ціанінових барвників, а саме PIC і TDVC. Навіть у шаруватих полімерних плівках J-агрегати обох ціанінових барвників демонструють відносно вузькі екситонні смуги (J-смуги). Помітна відмінність між J-агрегатами PIC і TDVC полягає в наявності додаткової екситонної смуги з синім зміщенням (H-смуга) у спектрах J-агрегатів PIC. Наші результати демонструють, що підсилення люмінесценції J-агрегатів в результаті взаємодії екситон-плазмон відбувається схожим чином для обох типів агрегатів. Зокрема, найбільш значне посилення спостерігається, коли відстань між J-агрегатами та наночастинами становить 15–20 нм. Крім того, незважаючи на більш широкі J-смуги, взаємодія з плазмонами на оптимальних відстанях приводить до збільшення довжин когерентності екситонів для обох J-агрегатів. Крім того, взаємодія з плазмонами на оптимальних відстанях приводить до збільшення часу життя екситонів, явище, що суперечить типовим проявам ефекту підсилення плазмонами люмінесценції для локалізованих електронних збуджень. Ми пояснюємо таку протилежну поведінку пригніченням процесу автолокалізації екситонів через зростання їх довжини когерентності. Незважаючи на подібність екситонних властивостей J-агрегатів, ефекти екситон-плазмонної взаємодії більш виражені для J-агрегатів PIC, ніж для J-агрегатів TDVC. Ми припускаємо, що основний фактор, який сприяє спостережуваним розбіжностям, полягає в різній структурі екситонних смуг для J-агрегатів і, таким чином, різному ступені перекриття їхніх смуг поглинання зі смугою плазмонного резонансу наночастинок золота. Слід зазначити, що вплив екситонної структури на реалізацію екситон-плазмонної взаємодії для J-агрегатів, наскільки нам відомо, з'ясовано вперше.

**Ключові слова:** люмінесценція, екситон, плазмон, ціанінові барвники, молекулярні агрегати, металеві наночастинок, полімерні плівки.

**Як цитувати:** О.В. Сорокін, І.І. Гранкіна, І.І. Беспалова, С.Л. Єфімова. Особливості плазмонного підсилення люмінесценції молекулярних агрегатів ціанінових барвників. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 39, 2023, 26–39. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-02>

**In cites:** O.V. Sorokin, I.I. Grankina, I.I. Bepalova, S.L. Yefimova. Features of plasmonic enhancement of luminescence of molecular aggregates of cyanine dyes. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 26–39. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-02> (in Ukrainian).

## ВСТУП

J-агрегати ціанінових барвників є супрамолекулярними високо-впорядкованими комплексами, які виявляють низку унікальних спектральних властивостей: вузькі смуги поглинання, майже резонансна люмінесценція, висока сила осцилятора, гігантська сприйнятливості третього порядку, ефективна резонансна міграція енергії тощо [1–5]. Специфіка оптичних властивостей J-агрегатів визначається делокалізованими вздовж молекулярних ланцюгів електронними збудженнями та утворенням молекулярних (френкелівських) екситонів завдяки трансляційній симетрії та сильній диполь-дипольній взаємодії між молекулами [1–5]. Однією з характерних особливостей J-агрегатів є вузька екситонна смуга, зсунута до червоної області спектру відносно смуги мономерів, яка називається J-смугою. Ширина J-смуги визначається довжиною когерентності (або делокалізації) екситонів, яка є основним із параметрів, що зумовлюють екситонні властивості J-агрегатів [1–8].

J-агрегати є низковимірними молекулярними кристалами, утворених ціанінами, порфіринами, мероціанінами, периленами та іншими барвниками [1–5]. Проте екситонні властивості J-агрегатів часто відрізняються від властивостей типових молекулярних кристалів [6]. Перш за все, це пов'язано з одновимірною та двовимірною геометрією J-агрегатів, тоді як молекулярні кристали зазвичай демонструють тривимірне впорядкування [6]. Іншою особливістю є сильний вплив середовища, у якому утворені J-агрегати, на ступінь впорядкування молекул у них, що призводить до локалізації екситонів, яка відіграє дуже важливу роль в оптичній динаміці агрегатів [6]. Така сильна залежність фотофізичних властивостей J-агрегатів від невпорядкованості та структури нещодавно надихнула на розробку нового класу метаматеріалів, які є мікрохвильовими аналогами молекулярних агрегатів [9].

Унікальні спектральні властивості роблять J-агрегати чудовими кандидатами для створення нових фотонних матеріалів, особливо у формі тонких плівок, зокрема полімерних плівок [10–17]. Справді, у той час як у розчинах J-агрегати часто мають низьку фотостабільність, у полімерних плівках їх стабільність стає набагато вищою [8]. Однак, утворення J-агрегатів у полімерних плівках також виявляє деякі недоліки, такі як низький квантовий вихід люмінесценції утворених J-агрегатів [8]. Однією з можливих причин є автолокалізація екситонів у більш жорсткому середовищі [8, 18–20]. Автолокалізація екситонів виникає, коли екситони локалізуються в самоіндукованій потенціальній ямі, викликаній великим викривленням ґратки за умови сильного

екситон-фононного зв'язку [21].

Одним із способів впливу на оптичні властивості J-агрегатів у твердих зразках є використання ефекту екситон-плазмонного зв'язку через взаємодію агрегатів із наночастинками благородних металів [22–29]. Дійсно, зв'язок світлових хвиль із коливаннями вільних електронів у металах призводить до появи поверхневих плазмонних поляритонів (ППП) у металевих наноструктурах [22–29]. Як наслідок, густина електромагнітного поля поблизу таких наноструктур є значно більшою (до трьох порядків) порівняно з полем падаючої електромагнітної хвилі. Але, через експоненційне загасання, поле ППП обмежено у просторі до 50–100 нм від поверхні наночастинок. Тим не менш, це поле можна використовувати для впливу на спектральні властивості квантового випромінювача, розміщеного поблизу металевих наноструктур [22–29]. Залежно від взаємодії ППП і випромінювача, можна виділити два основних режими зв'язку: сильний і слабкий [22–29]. У режим сильного зв'язку, періодична передача енергії (так звані осциляції Рабі) відбувається між ППП і квантовим випромінювачем, що приводить до утворення гібридних станів, які є поляритонами, що мають дві гілки (верхній і нижній поляритони) у кривій дисперсії, розділені енергією розщеплення Рабі [22–29]. У режимі слабого зв'язку когерентний обмін енергією між ППП і випромінювачем загасає через дефазування окремих осциляторів [28, 29]. У цьому режимі взаємодія екситон-плазмон може бути пов'язана з підсиленням спонтанного випромінювання за ефектом Перселла [28–30]. Ефект Перселла – це збільшення швидкості спонтанного випромінювання для дворівневої системи, з'єднаної з одномодовим резонатором у межах слабого зв'язку [31].

Як правило, взаємодія J-агрегатів і металевих наноструктур вивчається в режимі сильного зв'язку, оскільки завдяки унікальним спектральним властивостям J-агрегатів гігантське розщеплення Рабі може досягатися до кількох сотень меВ при кімнатних температурах [32–40]. Часто відповідні гібридні екситон-плазмон-поляритонні моди, що утворюються при сильній взаємодії J-агрегату з металевими наноструктурами, називаються плекситонами [36–40]. У слабкому режимі екситон-плазмонного зв'язку, підвищення квантового виходу люмінесценції J-агрегатів було продемонстровано шляхом розміщення J-агрегатів на оптимальній відстані від металевих наночастинок [41–46]. Зокрема, для J-агрегатів псевдоізоціаніну (PIC) у шаруватих полімерних плівках було досягнуто підсилення люмінесценції у 8 разів на відстані 16 нм між золотими наночастинками (ЗНЧ) і J-агрегатами [43]. Також, було показано залежність ефективності підсилювання люмінесценції

J-агрегатів від спектральної відстані між J-смугою та смугою плазмонного резонансу, а також довжини когерентності екситонів [43]. Крім того, було встановлено вплив екситон-плазмонної взаємодії на ступінь статичного безладу у J-агрегатах PIC та ефективність автолокалізації екситонів [44]. На відміну від J-агрегатів PIC, для J-агрегатів іншого ціанінового барвнику TDBC попередні експерименти показали значно меншу ефективність підсилення люмінесценції золотими наночастинками, незважаючи на те, що екситонні властивості даних агрегатів дуже схожі [45]. Тому метою даної роботи було вивчити підсилення люмінесценції J-агрегатів PIC і TDBC золотими наночастинками в однакових умовах і встановити причини різної ефективності такого підсилення.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Барвник 1.1'-діетил-2.2'-ціаніну йодид (PIC, псевдоізоціанін, Рис. 1а), катіонний поліелектроліт полі(діалілдиметиламонію хлорид) (PDDA, середня молярна маса  $M_w < 100000$  г/моль, Рис. 1в), аніонний поліелектроліт полі(4-стиренсульфонат натрію) (PSS, середня молярна маса  $M_w \sim 70000$  г/моль, Рис. 1г), тетрахлорзолотиста кислота ( $\text{HAuCl}_4$ , розчин 30 мас.% у  $\text{HCl}$ ) і тринатрій цитрат дигідрат ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) були придбані у Sigma Aldrich (США). Барвник 1,1'-дисульфобутіл-3.3'-діетил-5.5', 6.6'-тетра-хлоробензімідазолікарбоціанін натрію (TDBC, Рис. 1б) був придбаний у Few Chemicals GmbH (Німеччина).

J-агрегати PIC готували шляхом розчинення барвника ( $C = 5 \times 10^{-4}$  моль/л) у водному розчині  $\text{NaCl}$  ( $C = 0.2$  моль/л) при помірному нагріванні ( $< 80$  °С). Потім розчин повільно охолоджували до кімнатної температури. J-агрегати TDBC готували шляхом розчинення барвника ( $C = 10^{-3}$  моль/л) у воді. Наночастинки золота були синтезовані з використанням відомого методу Туркевича водного відновлення солі золота тринатрій цитратом [43]. 30 мл водного розчину  $\text{HAuCl}_4$  ( $C = 5 \times 10^{-4}$  моль/л) кип'ятили на гарячій плиті, потім додавали 3 мл водного розчину тринатрій цитрату ( $C = 38.8 \times 10^{-3}$  моль/л) при одночасному перемішуванні до тих пір, поки розчин не стане яскраво-червоним. Потім його охолоджували до кімнатної температури.

Для виготовлення полімерних плівок, що містять J-агрегати PIC та золоті наночастинки, використовували метод пошарового нанесення (LbL) розпиленням [47]. Для цього використовували комерційно доступний аерограф 80-897 (MioI, Китай). Скляну пластину підкладки попередньо очищали гарячою (95 °С) розчином піранья ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2:1$ ), яка надає поверхні скла негативний заряд. Потім на

підкладку розпилювали водний розчин полікатиону PDDA (2 мас.%) для отримання позитивно зарядженого шару. Наступний шар утворювався розпиленням водного розчину золотих наночастинок, стабілізованих цитрат-аніонами, які мають негативний заряд [43]. Шар PDDA був нанесений на шар наночастинок з послідовним осадженням негативно зарядженого полімерного шару з водного розчину поліаніону PSS (2 мас.%). Оскільки барвник PIC є катіонним (Рис. 1а), шар J-агрегатів наносили на шар PSS або безпосередньо на шар, що містить наночастинки. Щоб контролювати відстань між наночастинками і J-агрегатами PIC, шари PDDA і PSS чергувалися. Шар J-агрегатів був покритий PSS для забезпечення ізоляції від навколишнього повітря. Осадження кожного шару супроводжувалося промиванням розпиленою дистильованою водою.

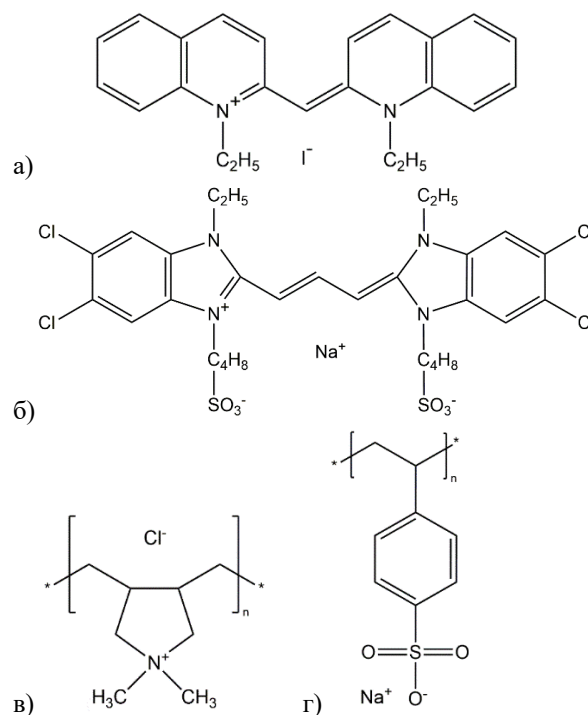


Рис. 1. Структурні формули ціанінових барвників та поліелектролітів: а) PIC, б) TDBC, в) PDDA, г) PSS.

Fig. 1. Structural formula of cyanine dyes and polyelectrolytes: a) PIC, b) TDBC, c) PDDA, d) PSS.

Для виготовлення полімерних плівок, що містять J-агрегати TDBC та золоті наночастинки, використовували метод пошарового нанесення (LbL) із зануренням у розчин, що перемішується [48]. Відмінністю від попереднього методу було занурення підкладок до водних розчинів PSS і PDDA, які перемішувалися за допомогою магнітної мішалки зі швидкістю 1000 об/хв, на 30 секунд. Після нанесення кожного шару, підкладка промивалася водою. Шари

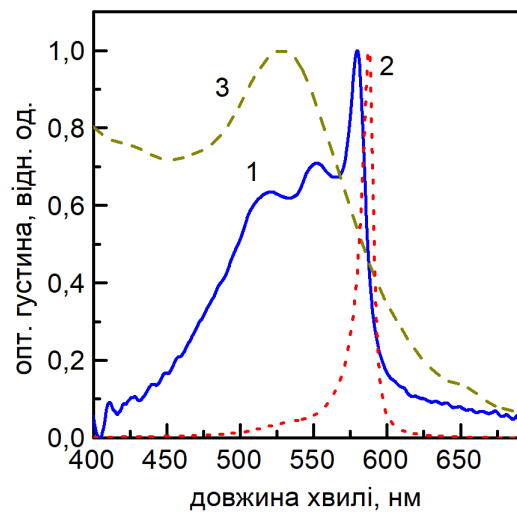
наночастинок та J-агрегатів аніонного барвника TDBC (Рис. 16) наносилися на відповідні шари PDDA методом наливу невеликої кількості розчину і утримання протягом 30 хвилин для запобігання агломерації у висхідному розчині. На відміну від J-агрегатів PIC, J-агрегати TDBC не можна наносити безпосередньо на шар золотих наночастинок, а треба відокремити як мінімум шаром PDDA. Щоб контролювати відстань між наночастинами і J-агрегатами, шари PDDA і PSS чергувалися. Шар J-агрегатів TDBC був покритий PDDA для забезпечення ізоляції від навколишнього повітря.

Спектри люмінесценції полімерних плівок і водних розчинів отримували з використанням спекрофлуориметра Lumina (ThermoScientific, США). Спектри поглинання отримували з використанням волоконно-оптичного мікроспектрометра USB4000 (OceanOptics, США) і лампи розжарювання. Оптичні спектри при низьких температурах вимірювали в інтервалі температур 80 – 240 К з кроком 5 К з використанням азотного криостата, сполученого з мікроспектрометром USB4000 через саморобний волоконно-оптичний адаптер, під'єднаний до 20X окуляру. Спектральний вихід мікроспектрометра USB4000 калібрували за допомогою каліброваної вольфрамової галогенної лампи HL-2000-CAL (OceanOptics, США). Як джерело збудження люмінесценції використовувався лазер Nd<sup>3+</sup>:YAG з діодною накачкою ( $\lambda_{36} = 532$  нм, 5 мВт). Температуру контролювали в межах 1 К. Загасання люмінесценції вимірювали за допомогою пікосекундного спекрофлуориметра FluoTime 200 (PicoQuant, Німеччина), оснащеного пікосекундною імпульсною лазерною діодною головкою з  $\lambda_{36} = 531$  нм. Ширина функції відгуку приладу (IRF) для всієї установки становила 100 пс. Для зменшення випромінювання збудження використовувався довгохвильовий відрізний фільтр HQ560LP (Chroma, США). Для аналізу кривих загасання використовували програмне забезпечення FluoFit (PicoQuant, Німеччина).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Перед визначенням впливу екситон-плазмонної взаємодії на люмінесцентні властивості J-агрегатів PIC та TDBC, розглянемо їх спектральні властивості при формуванні у тонких поліелектролітних плівках. Для J-агрегатів PIC визначається значне уширення J-смуги і зсув обох екситонних смуг (тобто, як J- так і H-смуги) ближче до смуги мономерів, що було пов'язано зі зменшенням диполь-дипольної взаємодії у цьому випадку [43]. Як наслідок, довжина когерентності екситонів зменшилася до 15 мономерів, тобто майже у три рази, порівняно з  $N_{coh} \sim 44$  мономерів у водних розчинах [43]. Також, при формуванні у

поліелектролітній плівці спостерігається суттєве скорочення часу життя до  $\sim 40$  пс і зменшується квантовий вихід люмінесценції до 0.5%, порівняно з 1,4 нс і 38% у водних розчинах, відповідно [43]. Схожі зміни спостерігаються і для J-агрегатів TDBC, але у меншому ступеню [18]. Дійсно, у LbL плівці J-смуга агрегатів TDBC також уширюється, призводячи до зменшення довжина когерентності екситонів з 23 мономерів у водному розчині до 18 мономерів у плівці [18]. При цьому, квантовий вихід люмінесценції зменшується до 0.5% з 31% у воді, а час життя скорочується до  $< 20$  пс з 60 пс у воді [18]. Таким чином, якщо зміни у квантових виходах люмінесценції схожі, то уширення J-смуги і скорочення часу життя менше проявляються для J-агрегатів TDBC, ніж PIC. У результаті, при відображенні спектрів поглинання J-агрегатів на одному рисунку, бачимо, що J-смуга для агрегатів TDBC вузла, а співвідношення інтенсивності J-смуги і смуги мономерів набагато більше, ніж для J-агрегатів PIC (Рис. 2). Це вказує на «кращі» екситонні властивості і набагато більший ступінь агрегації у випадку J-агрегатів TDBC [1–5].



**Рис. 2.** Спектри поглинання J-агрегатів PIC (1) і TDBC (2), а також золотих наночастинок (3) у шаруватих полімерних плівках. Спектри нормовані для наочності.

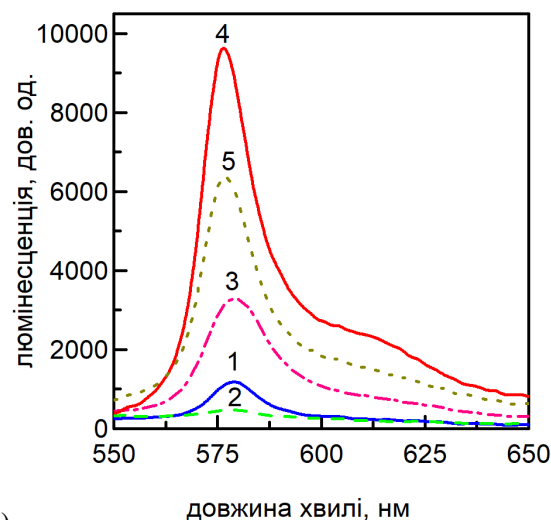
**Fig. 2.** Absorption spectra J-aggregates of PIC (1) and TDBC (2), and gold nanoparticles (3) in layered polymer films. Spectra are normalized for clarity.

Якщо ми тепер порівняємо спектри поглинання J-агрегатів зі спектром поглинання шару золотих наночастинок у LbL плівці, то виявимо, що максимум плазмонного резонансу ( $\lambda_{\max}^{\text{ЗНЧ}} = 530$  нм) не збігається з максимумами J-смуг ( $\lambda_{\max}^{\text{PIC}} = 580$  нм і  $\lambda_{\max}^{\text{TDBC}} =$

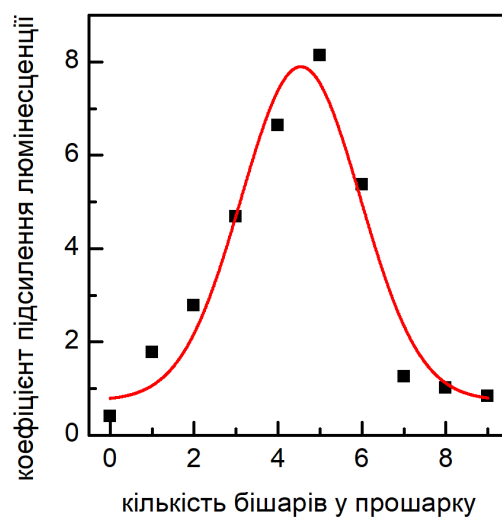
587 нм) обох агрегатів (Рис. 2). Як було раніше показано, спектральна відстань між плазмонною і екситонною смугами є важливим параметром з точки зору ефективності плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів – чим вона менша, тим сильніше підсилення люмінесценції можна очікувати [41, 43]. Іншим важливим параметром для ефективного плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів, є довжина когерентності екситонів, яка має бути якомога більшою [41, 43]. Таким чином, з одного боку, J-смуга PIC розташована ближче до максимуму плазмонної смуги ЗНЧ на відстані  $1625 \text{ см}^{-1}$ , у порівнянні з J-смугою TDVC ( $1830 \text{ см}^{-1}$ ) (Рис. 2). З іншого боку, довжина когерентності екситонів для J-агрегатів TDVC (18 мономерів) більша, ніж для J-агрегатів PIC (15 мономерів). Тому, можна очікувати, що ефекти підсилення люмінесценції J-агрегатів плазмонними резонансами ЗНЧ будуть дуже подібними для обох агрегатів, що розглядаються.

Тепер визначимо, як взаємодія з плазмонними резонансами ЗНЧ впливає на оптичні, зокрема люмінесцентні, характеристика J-агрегатів. По-перше, порівняємо, як впливає відстань між шаром ЗНЧ і шаром J-агрегатів на люмінесценцію останніх (Рис. 3 і Рис. 4). В обох випадках, на мінімальній відстані між ЗНЧ і J-агрегатами спостерігається гасіння люмінесценції внаслідок безвипромінювального перенесення енергії між ними [41–46], зі зростанням відстані інтенсивність люмінесценції зростає і перевищує інтенсивність люмінесценції J-агрегатів за відсутності ЗНЧ до певного максимуму (Рис. 3 і 4). Відстань між ЗНЧ і J-агрегатами, при якій спостерігається максимум люмінесценції J-агрегатів у подальшому будемо називати оптимальною. При зростанні відстані за оптимальну люмінесценція починає зменшуватися до значень, які характерні для J-агрегатів за відсутності ЗНЧ (Рис. 3 і Рис. 4) [41–46].

Для J-агрегатів PIC (Рис. 3) спостерігається достатньо ефективне підсилення люмінесценції і при оптимальній відстані, яка відповідає 5 бішарам PDDA-PSS між ЗНЧ і J-агрегатами, люмінесценція підсилюється майже у 8 разів у порівнянні з випадком без ЗНЧ [43]. Вважаючи, що товщина 1 бішару дорівнює 3 нм, а також враховуючи товщину цитратної оболонки навколо наночастинок 2 нм, можна оцінити оптимальну відстань для J-агрегатів PIC та ЗНЧ у 16–17 нм [43]. Хоча для J-агрегатів TDVC (Рис. 4) спостерігається подібний характер впливу плазмонного резонансу ЗНЧ на люмінесценцію, максимальний коефіцієнт підсилення люмінесценції для них набагато менший за випадок J-агрегатів PIC, а саме  $\sim 2,3$  рази [45].



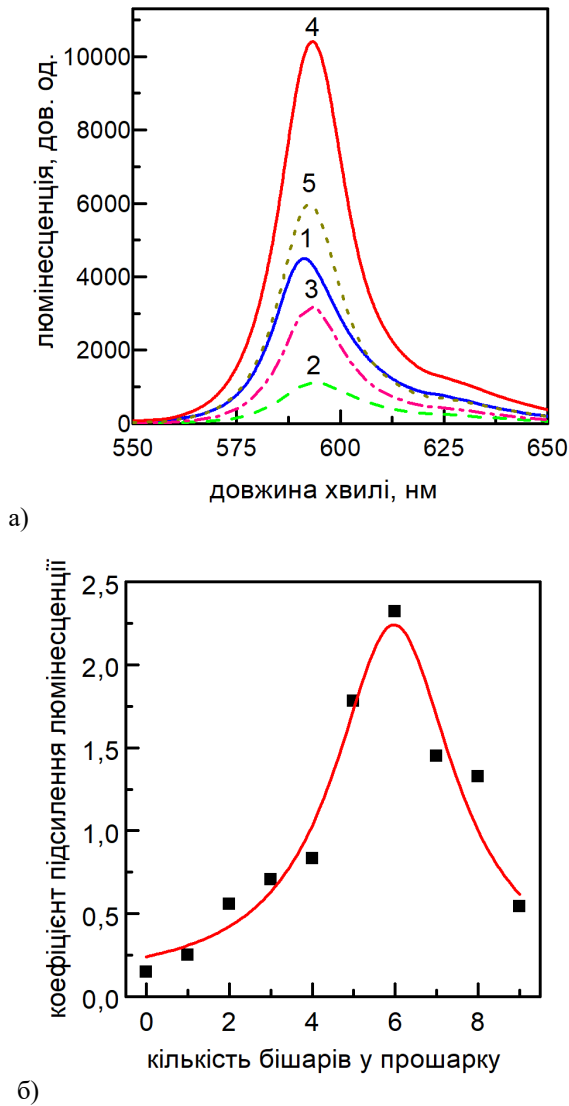
а)



б)

**Рис. 3.** а) Спектри люмінесценції J-агрегатів PIC ( $\lambda_{\text{зб}} = 530 \text{ нм}$ ) у шаруватій плівці в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними та золотими наночастинками: 1 – без НЧ, 2 – немає прошарку, 3 – 2 бішари, 4 – 5 бішарів, 5 – 6 бішарів; б) коефіцієнт підсилення J-агрегатів PIC золотими наночастинками в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними. Дані апроксимовані кривою Гауса для наочності. Рисунок адаптований з [43].

**Fig. 3.** а) Luminescence spectra of PIC J-aggregates ( $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$ ) in layered film depending on PDDA-PSS bilayers amount between them and gold nanoparticles: 1 – without NPs, 2 – without spacer, 3 – 2 bilayers, 4 – 5 bilayers, 5 – 6 bilayers; б) coefficient of luminescence enhancement of PIC J-aggregates by gold NPs depending on PDDA-PSS bilayers amount between them. Data fitted by Gaussian for clarity. Figures adopted from [43].



**Рис. 4.** а) Спектри люмінесценції J-агрегатів TDDBC ( $\lambda_{\text{вб}} = 530$  нм) у шаруватій плівці в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними та ЗНЧ: 1 – без НЧ, 2 – 1 бішар, 3 – 3 бішари, 4 – 6 бішарів, 5 – 8 бішарів; б) коефіцієнт підсилення J-агрегатів TDDBC золотими наночастинками в залежності від кількості бішарів PDDA-PSS між ними. Дані апроксимовані кривою Гауса для наочності. Рисунок адаптований з [45].

**Fig. 4.** a) Luminescence spectra of TDDBC J-aggregates ( $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm) in layered film depending on PDDA-PSS bilayers amount between them and gold nanoparticles: 1 – without NPs, 2 – 1 bilayer, 3 – 3 bilayers, 4 – 6 bilayers, 5 – 8 bilayers; b) coefficient of luminescence enhancement of TDDBC J-aggregates by gold NPs depending on PDDA-PSS bilayers amount between them. Data fitted by Gaussian for clarity. Figures adopted from [45].

При цьому, оптимальна відстань для J-агрегатів TDDBC від ЗНЧ дещо більша, а саме 6 бішарів PDDA-PSS, що відповідає 19–20 нм.

З огляду на збільшену оптимальну відстань для J-агрегатів TDDBC у порівнянні з J-агрегатами PIC, можна казати про ефективну екситон-плазмонну взаємодію для першого випадку. Але значно менший коефіцієнт підсилення люмінесценції для J-агрегатів TDDBC у порівнянні з J-агрегатами PIC вказує на те, що у випадку останніх є певні відмінності у прояві екситон-плазмонної взаємодії. Для виявлення цих відмінностей, порівняємо вплив взаємодії з плазмонними резонансами ЗНЧ на спектральні характеристики J-агрегатів TDDBC та PIC більш детально.

Один із важливих параметрів, на який впливає екситон-плазмонна взаємодія, це довжина когерентності екситонів в J-агрегатах [41, 43, 44, 49–51]. У загальному випадку, гамільтоніан ланцюжка, що складається з  $N$  молекул в вузловому уявленні записується у виді [6, 19]:

$$H = \sum_n (\bar{\omega} + \delta_n) \cdot |n\rangle\langle n| + \sum_{n,m} (\bar{\beta} + \beta_{n,m}) \cdot |n\rangle\langle m| + g \cdot \sum_{n,r} q_r \cdot |n\rangle\langle n|, \quad (1)$$

де  $\bar{\omega}$  – середня енергія молекули-мономера в молекулярному ланцюжку;  $\delta_n$  – флуктуація енергії молекули у вузлі  $n$  (енергетичний безлад);  $\bar{\beta}$  – усереднений інтеграл перенесення;  $\beta_{n,m}$  – флуктуація інтеграла перенесення (топологічний безлад);  $g$  – константа екситон-фононої взаємодії;  $q_r$  – коливальна координата  $r$ -ої фононої моди;  $|n\rangle$  – вузлові стани. При розгляді впливу безладу на спектри і екситонну динаміку J-агрегатів зазвичай використовується модель повністю некорельованого енергетичного (діагонального) безладу  $\delta_n$ , обумовленого гаусовим розподілом частот оптичних переходів окремих молекул, що формують J-агрегат [6]. Топологічний (недіагональний) же безлад  $\beta_{n,m}$  обумовлений випадковим розподілом відстаней (орієнтацій) між найближчими молекулами в J-агрегаті і проявляється багато в чому аналогічно енергетичному безладу, але його внесок зазвичай набагато менший [6]. Саме наявність безладу і призводить до локалізації екситонних збуджень на невеликих відносно розміру агрегату сегментах молекулярних ланцюжків, які і являють собою довжину когерентності екситонів [6].

У роботі [49] було показано, що у випадку сильної взаємодії J-агрегатів із мікрорезонатором енергетичний безлад у J-агрегатах зменшується, що приводить до зростання довжини когерентності екситонів. Більш того, зростання просторової когерентності спостерігалось навіть у випадку сильної

взаємодії окремих молекул органічних барвників, у яких електронне збудження сильно локалізоване, з плазмонним резонансом матриці срібних наночастинок [50]. А у недавній роботі [51] зростання довжини когерентності екситонів спостерігалось для J-агрегатів, нанесених на золоту плівку, причому передбачалася слабка екситон-плазмонна взаємодія. Даний ефект був пояснений подоланням енергетичного бар'єру, обумовленого безладом, за рахунок екситон-плазмонної взаємодії [51], тобто, фактично, зменшенням енергетичного безладу, аналогічно до висновків роботи [49].

У роботах [41, 43] нами було показано, що величина екситон-плазмонної взаємодії, а значить і ефективність підсилення люмінесценції J-агрегатів, залежать від довжини когерентності екситонів. Таким чином, її зростання внаслідок екситон-плазмонної взаємодії приводить до додаткового збільшення коефіцієнту плазмонного підсилення люмінесценції J-агрегатів. Дійсно, для низки випадків довжина когерентності екситонів зростала навіть при оптимальній відстані між J-агрегатами та металевими наночастинами, тобто при слабкій екситон-плазмонної взаємодії [41, 42, 44].

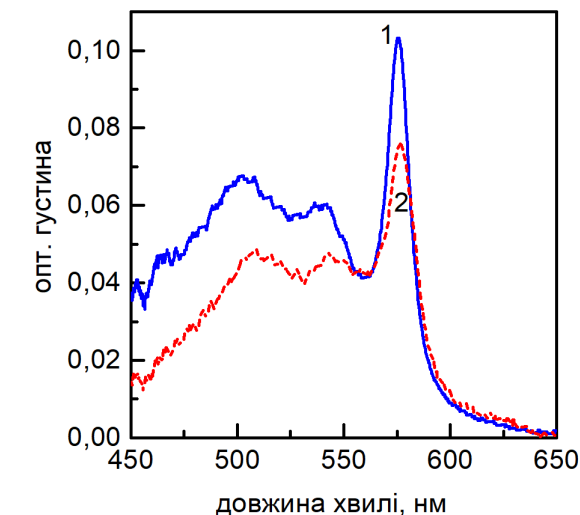
Хоча для коректного обчислення довжини когерентності екситонів потрібно розраховувати величину енергетичного безладу з урахуванням однорідного та неоднорідного уширення спектральних ліній, було показано, що достатньо вірну оцінку цього параметру можна отримати безпосередньо зі спектрів поглинання J-агрегатів [6]:

$$N_{coh} = \frac{3 \cdot (\Delta v_{FWHM}^{mon})^2}{2 \cdot (\Delta v_{FWHM}^J)^2} - 1, \quad (2)$$

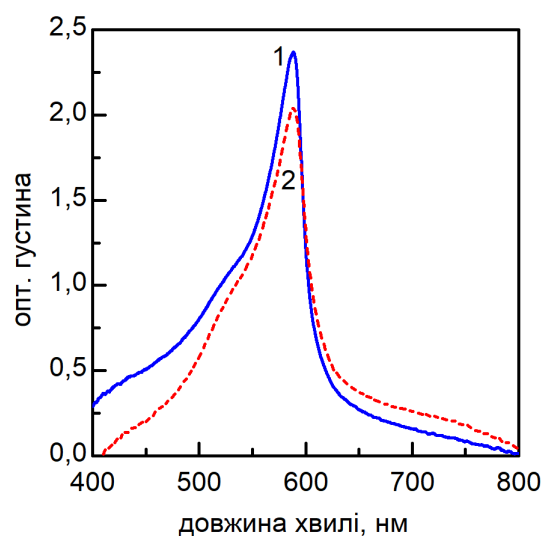
де  $\Delta v_{FWHM}^{mon}$  і  $\Delta v_{FWHM}^J$  – повна ширина на напіввисоті смуги поглинання випромінювання мономерів і J-смуги, відповідно.

Порівняємо, як змінилася довжини когерентності екситонів в J-агрегатах PIC і TDVC при взаємодії з ЗНЧ (Рис. 5). Для J-агрегатів PIC (Рис. 5а), на відміну від інших випадків [41, 42, 44], J-смуга значно зменшується за інтенсивністю і уширюється ( $\Delta v_{ЗНЧ}^J = 450 \text{ см}^{-1}$ ) у порівнянні з плівкою без ЗНЧ ( $\Delta v^J = 330 \text{ см}^{-1}$ ), що з урахуванням  $\Delta v^{mon} = 1050 \text{ см}^{-1}$  у LbL плівці дає зменшення довжини когерентності екситонів з  $N_{coh} \sim 15$  до  $N_{coh}^{ЗНЧ} \sim 8$  [43]. Так само і для J-агрегатів TDVC (Рис. 5б) при взаємодії з ЗНЧ інтенсивність J-смуги зменшується, а її ширина стає дещо більшою ( $\Delta v_{ЗНЧ}^J = 380 \text{ см}^{-1}$  після виокремлення смуги поглинання мономерів з  $\lambda_{max} = 525 \text{ нм}$ ) у порівнянні з плівкою без ЗНЧ ( $\Delta v^J = 410 \text{ см}^{-1}$  з урахуванням мономерної смуги), хоча ці зміни

набагато менші ніж для J-агрегатів. Згідно з формулою 2 з урахуванням  $\Delta v^{mon} = 1085 \text{ см}^{-1}$  у полімерній плівці [18], для J-агрегатів TDVC отримуємо зменшення довжини когерентності екситонів з  $N_{coh} \sim 11$  до  $N_{coh}^{ЗНЧ} \sim 9$ .



а)



б)

**Рис. 5.** Спектри поглинання поліелектролітних плівок, що містять J-агрегати PIC (а, адаптовано з [43]) і TDVC (б) за відсутності ЗНЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані від J-агрегатів (2).

**Fig. 5.** Absorption spectra of polyelectrolyte films, containing J-aggregates of PIC (a, adopted from [43]) and TDVC (b) without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2).

Довжина когерентності екситонів у J-агрегатах впливає не тільки на ширину J-смуги, але і на їх час



загасання люмінесценції, тобто час життя екситонних станів відповідно до формули [6]:

$$N_{coh} \approx \frac{\pi^2 \cdot \tau_{rad}^{mon}}{8 \cdot \tau_{rad}^J}, \quad (3)$$

де  $\tau_{rad}^{mon}$  і  $\tau_{rad}^J$  – випромінювальний час життя мономерів і J-агрегатів, відповідно. Таким чином, зміна довжини когерентності екситонів під впливом екситон-плазмонної взаємодії має впливати і на криві загасання люмінесценції J-агрегатів.

Дійсно, при взаємодії з наночастинками можна спостерігати зміни кривих загасання люмінесценції J-агрегатів (Рис. 6), яке найбільше проявляється для J-агрегатів PIC.

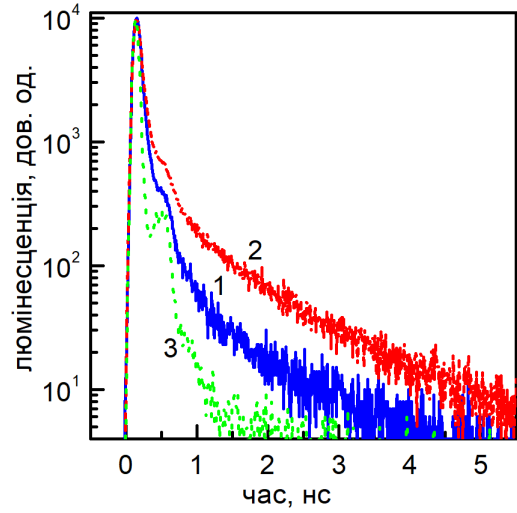
Відомо, що при плазмонному підсиленні люмінесценції час життя люмінофорів скорочується [22–29]. Але відповідно до формули 3 при зменшенні довжини когерентності екситонів у J-агрегатах, яке спостерігалось у даній роботі, час життя, навпаки, має зростати. Дійсно, для J-агрегатів PIC (Рис. 6а) спостерігається значне зростання часу життя з  $\tau_{сер} \sim 40$  пс у плівці без ЗНЧ до  $\tau_{сер}^{ЗНЧ} \sim 100$  пс на оптимальній відстані до ЗНЧ [43]. Оскільки ми знаємо квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів PIC за відсутності та присутності ЗНЧ (0.005 і 0.03, відповідно [43]), можемо вирахувати випромінювальний час життя J-агрегатів як [52]

$$\tau_{rad} = \frac{\tau}{\eta}, \quad (4)$$

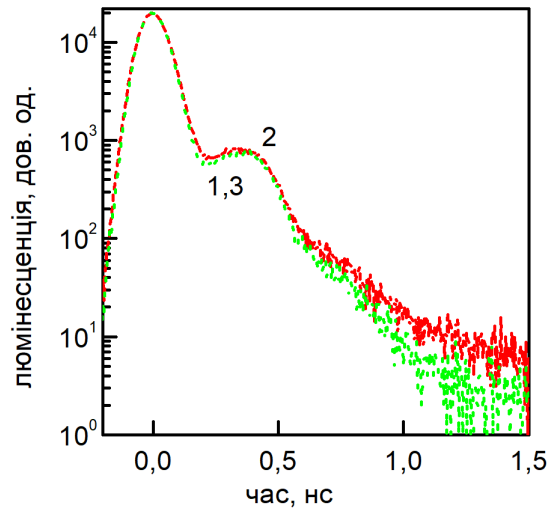
де  $\tau$  – час життя і  $\eta$  – квантовий вихід люмінесценції. Таким чином, за відсутності ЗНЧ середній випромінювальний час життя J-агрегатів PIC у LbL плівці  $\tau_{rad} \sim 8$  нс, а за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані  $\tau_{rad}^{ЗНЧ} \sim 3.3$  нс. Нажаль, визначити квантовий вихід для мономерів виявилось дуже складною задачею, тому ми не можемо визначити довжину когерентності екситонів за формулою 3. Тим не менш, можна визначити, що в умовах екситон-плазмонної взаємодії випромінювальний час життя J-агрегатів скорочується більше ніж у 2 рази, що вказує на значне зростання довжини когерентності екситонів, як це і передбачено у роботах [49, 51]. Можна припустити, що зростання ширини J-смуги при взаємодії з ЗНЧ може відбуватися не тільки за рахунок зростання довжини когерентності екситонів, але й через вплив інших факторів, які потребують визначення.

Нажаль, час життя екситонів у J-агрегатах TDVC, сформованих у LbL плівках (рис. 6б), занадто малий для вимірювання устаткуванням, яке використовувалося у даних експериментах і оцінюються як  $\tau_{сер} < 20$  пс [18]. Як наслідок, крива

загасання люмінесценції J-агрегатах TDVC у цьому випадку не відрізняється від апаратної функції приладу (Рис. 6б, криві 1 і 3).



а)



б)

**Рис. 6.** Криві загасання люмінесценції ( $\lambda_{зб} = 531$  нм) J-агрегатів PIC (а,  $\lambda_{рег} = 580$  нм, адаптовано з [43]) та TDVC (б,  $\lambda_{рег} = 590$  нм) за відсутності (1) та за присутності (2) золотих наночастинок, розташованих на оптимальній відстані від J-агрегатів. 3 – апаратна функція приладу.

**Fig. 6.** Luminescence decay curves ( $\lambda_{exc} = 531$  nm) for J-aggregates of PIC (a,  $\lambda_{reg} = 580$  nm, adopted from [43]) and TDVC (b,  $\lambda_{reg} = 590$  nm) without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2). 3 – IRF.

При взаємодії з ЗНЧ дана ситуація суттєво не

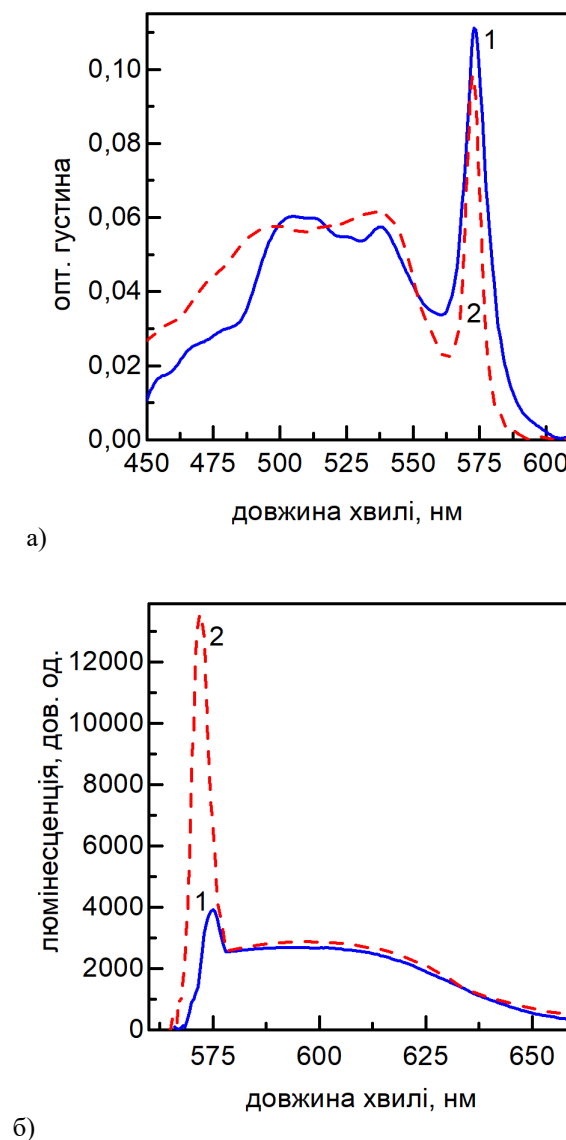
змінюється (Рис. 6б), тому аналізувати зміну часу життя екситонів у J-агрегатах TDVC в умовах екситон-плазмонної взаємодії не є коректним. Тим не менш, можна відмітити тенденцію до відхилення кривої загасання люмінесценції J-агрегатів за присутності ЗНЧ від апаратної функції (Рис. 6б, крива 2), так що можна припускати деяке зростання часу життя. Аналогічно до випадку з J-агрегатами PIC, через більш ніж двохразове зростання інтенсивності люмінесценції J-агрегатів TDVC при оптимальній відстані до ЗНЧ (Рис. 4) випромінювальний час життя J-агрегатів TDVC скоріш за все також скорочується, вказуючи на зростання довжини когерентності екситонів.

Для виявлення причин уширення J-смуги для J-агрегатів PIC і TDVC, сформованих у LbL плівках, при взаємодії з плазмонним резонансом ЗНЧ, було проведено вимірювання їх спектральних характеристик при низькій температурі (~ 80 К). Раніше було встановлено, що при формуванні у LbL плівках обидва типи J-агрегатів, які досліджуються у даній статті, виявляють двовимірну структуру замість квазі-одновимірної, яка характерна для них у водних розчинах [18, 20]. В умовах значного статичного безладу, як енергетичного, так і топологічного, через вплив жорсткого оточення, для обох типів J-агрегатів PIC і TDVC встановлено високий ступінь екситон-фононної взаємодії [18, 20]. Внаслідок цього реалізується ефективна автолокалізація екситонів бар'єрного типу [18, 20]. Дійсно, у спектрах люмінесценції обох J-агрегатів при низькій температурі можна спостерігати появу широкої смуги, зсунутої у довгохвильовий бік відносно вузької смуги люмінесценції, яка майже резонансна з J-смугою (Рис. 7б і 8б, криві 1). Широка смуга відповідає випромінюванню автолокалізованих екситонів, а вузька – вільних екситонів [19]. Відмітимо, що у дво- і тривимірних системах автолокалізовані екситонні стани співіснують разом зі станами вільних екситонів і розділені потенційним бар'єром автолокалізації [19].

Видно, що смуга автолокалізованих екситонів для J-агрегатів TDVC (Рис. 8б, крива 1) менш інтенсивна у порівнянні зі смугою вільних екситонів, ніж для випадку J-агрегатів PIC (Рис. 7б, крива 1). Це значить, що ефективність автолокалізації екситонів для J-агрегатів TDVC менша, ніж для J-агрегатів PIC [19], що може бути пов'язано із більшою константою екситон-фононної взаємодії для J-агрегатів PIC ( $g^{PIC} \sim 2$  [20]) ніж для J-агрегатів TDVC ( $g^{PIC} \sim 1.35$  [18]). Це підтверджує більший статичний безлад у J-агрегатах PIC.

Оскільки екситон-плазмонна взаємодія може впливати на статичний безлад у J-агрегатах [49, 51], то можна передбачити, що вона також може вплинути і на протікання автолокалізації екситонів, яка пов'язана із

статичним безладом через екситон-фононну взаємодію [19]. Відмітимо, що пригнічення автолокалізації електронів було показано для молекул в умовах сильного зв'язку з мікрорезонатором [53].

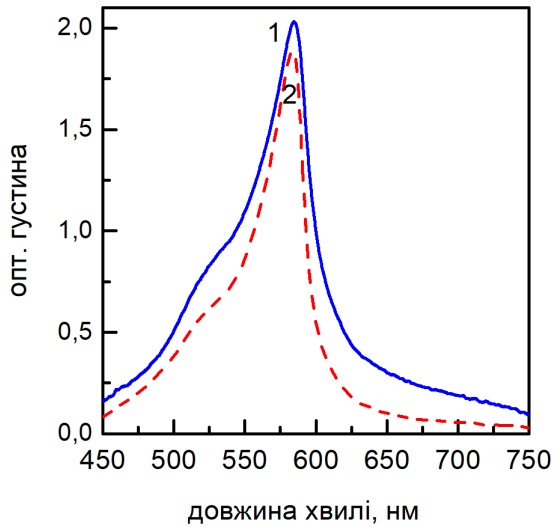


**Рис. 7.** Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б,  $\lambda_{\text{exc}} = 530$  нм) J-агрегатів PIC у LbL плівці при  $T = 80$  К за відсутності ЗНЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані (2). Рисунок адаптовано з [44].

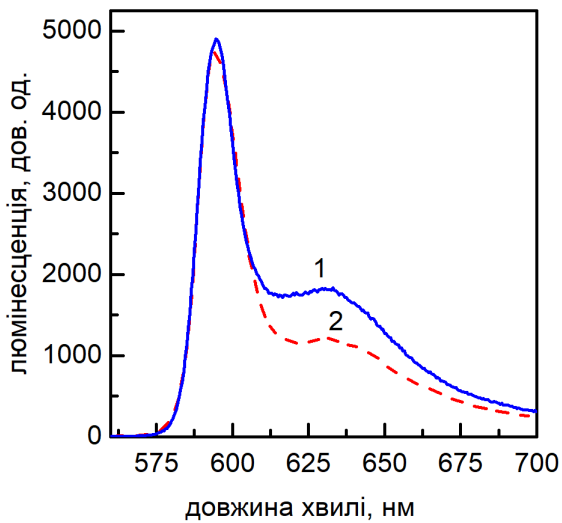
**Fig. 7.** Absorption (a) and luminescence (b,  $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm) spectra of PIC J-aggregates in LbL film at  $T = 80$  K without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2). The figure is adopted from [44].

При розташуванні J-агрегатів на оптимальній відстані від ЗНЧ спостерігаються значні зміни як у спектрах поглинання, так і у спектрах люмінесценції J-

агрегатів (Рис. 7 і 8, криві 2). Зокрема, для обох типів J-агрегатів знижується інтенсивність J-смуги, а також, що найважливіше, вона звужується, що вказує на зростання довжини когерентності екситонів у обох випадках (Рис. 7а і 8а, криві 2).



а)



б)

**Рис. 8.** Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б,  $\lambda_{\text{вб}} = 530$  нм) J-агрегатів TDBC у LbL плівці при  $T = 80$  К за відсутності ЗНЧ (1) і за присутності ЗНЧ на оптимальній відстані (2).

**Fig. 8.** Absorption (a) and luminescence (b,  $\lambda_{\text{exc}} = 530$  nm) spectra of TDBC J-aggregates in LbL film at  $T = 80$  K without GNPs (1) and with GNPs on the optimal distance from the J-aggregates (2).

Якщо припустимо, що на відміну від випадку кімнатної температури на ширину J-смуги не впливають додаткові фактори, то для J-агрегатів PIC

(Рис. 7а) J-смуга звужується з  $\Delta\nu^J = 315 \text{ cm}^{-1}$  до  $\Delta\nu^J_{\text{ЗНЧ}} = 215 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає зростанню довжини когерентності екситонів з  $N_{\text{coh}} \sim 13$  мономерів до  $N_{\text{coh}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 30$  мономерів відповідно до формули 2 [44]. Відмітимо, що при низьких температурах статичний безлад у J-агрегатах завжди менший ніж при кімнатних температурах через зменшення фонної заселеності, а значить ширина J-смуги завжди вужча [1–8]. Так само і для J-агрегатів TDBC (Рис. 8а) ширина J-смуги зменшується з  $\Delta\nu^J = 370 \text{ cm}^{-1}$  до  $\Delta\nu^J_{\text{ЗНЧ}} = 330 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає зростанню довжини когерентності екситонів з  $N_{\text{coh}} \sim 11$  мономерів до  $N_{\text{coh}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 15$  мономерів відповідно до формули 2. Таким чином, при низькій температурі для обох типів J-агрегатів спостерігається зростання довжини когерентності екситонів через екситон-плазмонну взаємодію, як це передбачено у роботах [49, 51]. При цьому, як і при кімнатній температурі, найбільші зміни спектральних характеристик через екситон-плазмонну взаємодію спостерігаються для J-агрегатів PIC ніж для TDBC. У роботі [44] нами було показано, що зростання довжини когерентності екситонів приводить до зменшення екситон-фононної взаємодії і, відповідно, до пригнічення автолокалізації екситонів у J-агрегатах PIC. Вочевидь, те саме справедливо і для J-агрегатів TDBC. У цілому, це також корелює з висновками роботи [53] для автолокалізації електронів в умовах сильного зв'язку з мікрорезонатором.

При низькій температурі частина вільних екситонів не може здолати бар'єр автолокалізації, на відміну від випадку при кімнатній температурі, коли більшість екситонів автолокалізується з наступною швидкою безвипромінювальною релаксацією [8, 18–20]. Тому при низькій температурі проявляються обидві смуги люмінесценції, вільних та автолокалізованих екситонів, зростає час життя для вільних екситонів, а також квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів [8, 18–20]. Дійсно, для обох типів J-агрегатів, як досліджуються у даній роботі, час життя вільних екситонів зростає ( $\tau_{\text{сер}}^{\text{PIC}} \sim 70$  пс і  $\tau_{\text{сер}}^{\text{TDBC}} \sim 40$  пс) при зниженні температури [18, 20], що особливо важливо для J-агрегатів TDBC (Рис. 9, криві 1).

Як і при кімнатній температурі, в умовах екситон-плазмонної взаємодії на оптимальній відстані від ЗНЧ, час життя вільних екситонів зростає для обох типів J-агрегатів (Рис. 9, криві 2). Для J-агрегатів PIC час життя зростає у чотири рази до  $\tau_{\text{сер}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 290$  пс [44], а для J-агрегатів TDBC – у два рази до  $\tau_{\text{сер}}^{\text{ЗНЧ}} \sim 80$  пс. На жаль, коректно виміряти квантовий вихід люмінесценції J-агрегатів при низькій температурі на даний момент є надто складною задачею, тому провести розрахунок випромінювального часу життя і,

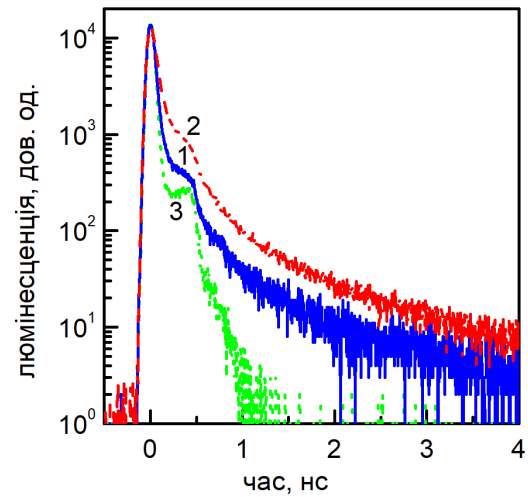
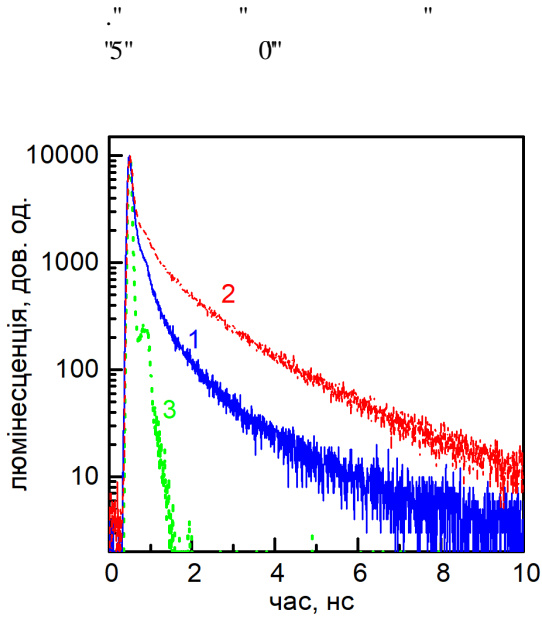


Рис. 9. Зміна інтенсивності люмінесценції молекулярних агрегатів ціанінових барвників у залежності від часу після збудження при різних концентраціях. 1 - концентрація 10<sup>-5</sup> моль/л, 2 - концентрація 10<sup>-4</sup> моль/л, 3 - концентрація 10<sup>-3</sup> моль/л.

Fig. 9. Change in fluorescence intensity of cyanine dye molecular aggregates depending on time after excitation at different concentrations. 1 - concentration 10<sup>-5</sup> mol/l, 2 - concentration 10<sup>-4</sup> mol/l, 3 - concentration 10<sup>-3</sup> mol/l.

інтенсивна Н-смуга (Рис. 2). Значить сила осцилятора екситонних станів у J-агрегатах РІС розподілена між двома екситонними смугами. За рахунок цього перетинання екситонних смуг зі смугою плазмонного резонансу ЗНЧ є більшим, а значить можна очікувати більш сильної екситон-плазмонної взаємодії. Для перевірки цього припущення у подальшому необхідно дослідити особливості екситон-плазмонної взаємодії J-агрегатів з металевими наночастинками з різним спектральним положенням плазмонної смуги.

### ВИСНОВКИ

Було досліджено вплив плазмонного резонансу золотих наночастинок на спектральні властивості J-агрегатів двох ціанінових барвників – РІС і ТДВС. Було показано, що незважаючи на слабкий режим екситон-плазмонної взаємодії, що використався у даних дослідженнях, в обох випадках спостерігалось зростання довжини когерентності екситонів при розташуванні агрегатів та ЗНЧ на оптимальній відстані з точки зору максимального підсилення люмінесценції. Вимірювання спектральних властивостей J-агрегатів при температурі 80 К показало, що екситон-плазмонна взаємодія приводить до пригнічення автолокалізації екситонів. Було виявлено, що на відміну від низької температури, при кімнатній температурі екситонна смуга J-агрегатів – J-смуга – уширювалася, незважаючи на зростання довжини когерентності екситонів, встановлене з використанням випромінювальних часів життя. Причини такої поведінки J-смуги поки не встановлені, проте можна припустити, що в умовах екситон-плазмонної взаємодії проявляються J-димери, наприклад як продукти розпаду автолокалізованих станів. Визначено, що незважаючи на схожість поведінки екситонних властивостей J-агрегатів під впливом плазмонних резонансів РІС і ТДВС, для J-агрегатів РІС спектральні зміни набагато більші за величиною. Запропоновано, що основною причиною такої різниці є більш багата екситонна структура J-агрегатів РІС, які виявляють і Н- і J-смуги, а через це мають більше спектральне перетинання зі смугою плазмонного резонансу золотих наночастинок.

### ПОДЯКА

Автори безмежно вдячні Силам оборони України за можливість проводити дослідження в Україні, зокрема у Харкові.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

### REFERENCES

1. D. Möbius. *Adv. Mater.*, 7, 437 (1995). <https://doi.org/10.1002/adma.19950070503>
2. T. Kobayashi, editor. *J-Aggregates*, World Scientific, Singapore (1996), 233 p. <https://doi.org/10.1142/3168>
3. T. Kobayashi, editor. *J-Aggregates, Volume 2*, World Scientific, Singapore (2012). 520 p. <https://doi.org/10.1142/8226>
4. F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 50, 3376 (2011). <https://doi.org/10.1002/anie.201002307>
5. J. L. Bricks, Y. L. Slominskii, I. D. Panas, et al. *Methods Appl. Fluoresc.*, 6, 012001 (2017). <https://doi.org/10.1088/2050-6120/aa8d0d>
6. J. Knoester, V. M. Agranovich. In *Thin Film and Nanostructures: Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*, v. 31, edited by V. M. Agranovich and G. F. Bassani, Elsevier Academic Press, London (2003), p. 1. [https://doi.org/10.1016/S1079-4050\(03\)31001-4](https://doi.org/10.1016/S1079-4050(03)31001-4)
7. O. Kühn, S. Lochbrunner. In *Quantum Efficiency in Complex Systems, Part II, From Molecular Aggregates to Organic Solar Cells*, v. 85, edited by U. Würfel, M. Thorwart, and E. Weber, Elsevier Academic Press, Heidelberg (2011), p. 47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391060-8.00002-2>
8. A. V. Sorokin, S. L. Yefimova, Y. V. Malyukin. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2018), p. 1. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst664>
9. M. Baraclough, S. S. Seetharaman, I. R. Hooper, et al. *ACS Photonics*, 6, 3003 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b01208>
10. M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, et al. *Appl. Phys. Lett.* 77, 472 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.127014>
11. M. Naruse, H. Mitsu, M. Furuki, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4869 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1631743>
12. J. R. Tischler, M. S. Bradley, V. Bulović, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 036401 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.036401>
13. J. R. Tischler, M. Scott Bradley, Q. Zhang, et al. *Org. Electron.*, 8, 94 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.01.008>
14. B. J. Walker, V. Bulović, M. G. Bawendi. *Nano Lett.*, 10, 3995 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl1018639>
15. G. M. Akselrod, B. J. Walker, W. A. Tisdale, et al. *ACS Nano*, 6, 467 (2012). <https://doi.org/10.1021/nn203789t>
16. M. J. Gentile, S. Núñez-Sánchez, W. L. Barnes. *Nano Lett.*, 14, 2339 (2014). <https://doi.org/10.1021/nl404712t>
17. A. Cacciola, C. Triolo, O. Di Stefano, et al. *ACS Photonics*, 2, 971 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00197>
18. A. V. Sorokin, I. Y. Ropakova, S. Wolter, et al. *J. Phys. Chem.*, C 123, 9428 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09338>
19. Y. V. Malyukin, A. V. Sorokin, V. P. Semynozhenko. *Low Temp. Phys.*, 42, 429 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4955493>
20. A. V. Sorokin, N. V. Pereverzev, I. I. Grankina, et al. *J. Phys. Chem. C*, 119, 27865 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09940>
21. K. S. Song, R. T. Williams. *Self-Trapped Excitons*, Springer Berlin, Heidelberg (1993), 425 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-85236-7>
22. J. R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, et al. *Analyst* 133,

- 1308 (2008). <https://doi.org/10.1039/b802918k>
23. C. D. Geddes, editor. Metal-Enhanced Fluorescence, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2010), 653 p. <https://doi.org/10.1002/9780470642795>
24. M. Bauch, K. Toma, M. Toma, et al. Plasmonics, 9, 781 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9660-5>
25. M. Li, S. K. Cushing, N. Wu. Analyst, 140, 386 (2015). <https://doi.org/10.1039/C4AN01079E>
26. J. Dong, Z. Zhang, H. Zheng, et al. Nanophotonics, 4, (2015). <https://doi.org/10.1515/nanoph-2015-0028>
27. R. Badugu, J. R. Lakowicz. In Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), edited by J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. Koppenaal, 3rd ed., Elsevier (2017), p. 676. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12087-6>
28. M. S. Tame, K. R. McEnery, S.K. Özdemir, et al. Nat. Phys., 9, 329 (2013). <https://doi.org/10.1038/nphys2615>
29. P. Vasa, C. Lienau. ACS Photonics, 5, 2 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00650>
30. T. Itoh, Y. S. Yamamoto, Y. Ozaki. Chem. Soc. Rev., 46, 3904 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CS00155J>
31. M. Fox. Quantum Optics: An Introduction, Oxford University Press, New York (2006), 397 p.
32. J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet, et al. Phys. Rev. Lett., 93, 036404 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.036404>
33. G. P. Wiederrecht, G. A. Wurtz, J. Hranisavljevic. Nano Lett., 4, 2121 (2004). <https://doi.org/10.1021/nl0488228>
34. T. Uwada, R. Toyota, H. Masuhara, et al. J. Phys. Chem. C, 111, 1549 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp067565n>
35. P. Vasa, W. Wang, R. Pomraenke, et al. Nat. Photon., 7, 128 (2013). <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.340>
36. N. T. Fofang, T. H. Park, O. Neumann, et al. Nano Lett., 8, 3481 (2008). <https://doi.org/10.1021/nl8024278>
37. P. Törmä, W. L. Barnes. Reports Prog. Phys., 78, 013901 (2015). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901>
38. A. M. Fales, S. J. Norton, B. M. Crawford, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 24931 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5CP03277F>
39. F. M. Balci, S. Sarisozen, N. Polat, et al. J. Phys. Chem. C, 123, 26571 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08834>
40. R. Thomas, A. Thomas, S. Pullanchery, et al. ACS Nano, 12, 402 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06589>
41. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, et al. J. Phys. Chem. C, 118, 7599 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp412798u>
42. A. V. Sorokin, N. V. Pereverzev, V. M. Liakh, et al. Funct. Mater., 22, 316 (2015). <https://doi.org/10.15407/fm22.03.316>
43. A. V. Sorokin, A. A. Zabolotskii, N. V. Pereverzev, et al. J. Phys. Chem. C, 119, 2743 (2015). <https://doi.org/10.1021/jp5102626>
44. A. V. Sorokin, I. I. Grankina, I. I. Bespalova, et al. J. Phys. Chem. C, 124, 10167 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00583>
45. A. Sorokin, R. Grynyov, I. Grankina, et al. In Proc. 2020 IEEE 10th Int. Conf. "Nanomaterials Appl. Prop. N. 2020 (2020). <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309537>
46. I. I. Grankina, I. I. Bespalova, S. L. Yefimova, et al. Funct. Mater., 29, 338 (2022). <https://doi.org/10.15407/fm29.03.338>
47. A. Izquierdo, S. S. Ono, J.-C. Voegel, et al. Langmuir, 21, 7558 (2005). <https://doi.org/10.1021/la047407s>
48. Y. Fu, S.-J. Li, J. Xu, et al. Langmuir, 27, 672 (2011). <https://doi.org/10.1021/la104524k>
49. F. C. Spano. J. Chem. Phys., 142, 184707 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4919348>
50. L. Shi, T. K. Hakala, H. T. Rekola, et al. Phys. Rev. Lett., 112, 153002 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.153002>
51. T. Quenzel, D. Timmer, M. Gittinger, et al. ACS Nano 16, 4693 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c11398>
52. J. R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer US, Boston (2006), 960 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
53. F. Herrera, F. C. Spano. Phys. Rev. Lett., 116, 238301 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.238301>

## FEATURES OF PLASMONIC ENHANCEMENT OF LUMINESCENCE OF MOLECULAR AGGREGATES OF CYANINE DYES

O.V. Sorokin, I.I. Grankina, I.I. Bespalova, S.L. Yefimova

*Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, 60 Nauky Ave., Kharkiv 61072, Ukraine*

*E-mail: sorokin@isma.kharkov.ua*

Received on October 10, 2023. Reviewed on November 21, 2023.

Accepted for publication on November 25, 2023.

The article investigates the impact of plasmon resonance exhibited by gold nanoparticles on the luminescent characteristics of molecular aggregates (J-aggregates) comprising two cyanine dyes, PIC and TDBC. Even within layered polymer films, both cyanine dyes' J-aggregates display relatively narrow excitonic bands (J-bands). A notable disparity between PIC and TDBC J-aggregates lies in the presence of an additional blue-shifted excitonic band (H-band) in PIC J-aggregates' spectra. Our findings demonstrate that the luminescence enhancement of J-aggregates resulting from exciton-plasmon interaction occurs similarly for both types of aggregates. Notably, the most significant enhancement is observed when the distance between J-aggregates and nanoparticles ranges between 15–20 nm. Furthermore, despite wider J-bands,

interaction with plasmons at optimal distances leads to an increase in exciton coherence lengths for both J-aggregates. Additionally, interaction with plasmons at optimal distances leads to an increase in exciton lifetime, a phenomenon contrary to typical evidence of the luminescence plasmon enhancement effect for localized electronic excitations. We attribute this contrary behavior to the suppression of the process of exciton self-trapping due to the growth of exciton coherence length. Despite the similarity in the excitonic properties of J-aggregates, the effects of exciton-plasmon interaction are more pronounced for PIC J-aggregates than for TDBC J-aggregates. We posit that the primary factor contributing to the observed disparities lies in the distinct structure of the exciton bands for J-aggregates, and thus, the varying degrees of overlap of their absorption bands with the plasmon resonance band of gold nanoparticles. Notably, the influence of the excitonic structure on the realization of exciton-plasmon interaction for J-aggregates is elucidated for the first time in our study, to the best of our knowledge.

**Keywords:** *luminescence, exciton, plasmon, cyanine dyes, molecular aggregates, metal nanoparticles, polymer films.*

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-03>

UDC 539.232

PACS numbers: 81.15.-z; 81.07.-b; 87.85.J-; 81.05.-t

## FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF HYDROXYAPATITE SINTERED AT HIGH TEMPERATURES

K.I. Sokol , R.V. Vovk 

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

*E-mail: [sokolkarina8@gmail.com](mailto:sokolkarina8@gmail.com)*

Received on October 03, 2023. Reviewed on November 11, 2023.

Accepted for publication on November 17, 2023.

The functional characteristics of hydroxyapatite, which has carbonate impurities inside the hydroxyapatite crystal lattice after sintering in the temperature interval from room temperature to 1400 °C have been studied. It has been shown, that carbonate impurities are present in hydroxyapatite up to 1000 °C. Hydroxyapatite has a mixed AB-type of carbonate substitution. It has been shown, that all samples after the heating and sintering in the temperature interval from room to 1400 °C contain single phase hydroxyapatite. The samples have density greater than 95% of the theoretical for hydroxyapatite at the temperature of 1200 °C. The active shrinkage of the samples starts at temperature near 700 °C and reaches the maximum value at 1280 °C. The same tendency was demonstrated by the dependence of Vickers microhardness on sintered temperature. The maximum Vickers microhardness of 5.5 GPa was obtained in this work on the samples of hydroxyapatite after sintering at the temperature of 1100 °C. The mechanisms of the hydroxyapatite sintering at 1150 °C have been studied.

It has been shown, that the diffusion during the sintering of the samples is realized by the mechanism of lattice diffusion from the surface, as well as through the grain boundary diffusion in the polycrystalline hydroxyapatite. The microstructure of the hydroxyapatite particles after heating at high temperatures was studied. It has been shown, that at the initial stage of the sintering of hydroxyapatite, active mass transfer take place, which at the temperature of 1000 °C leads to the sintering of the particles with neck formations between them. The Arrhenius plot of the size of hydroxyapatite particles as a function of the heating temperature was obtained. The activation energy for diffusion processes in the particles at different temperatures was calculated. The obtained values were 36, 83, 5.11 and 11.28 kcal/mol at different intervals for the heating of hydroxyapatite.

**Key words:** *hydroxyapatite, phase composition, microstructure, shrinkage, density, microhardness, sintering, diffusion processes.*

**In cites:** *K.I. Sokol, R.V. Vovk. Functional characteristics of hydroxyapatite sintered at high temperatures. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 40–46. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-03>*



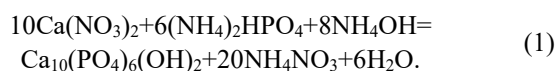
## INTRODUCTION

Calcium phosphate materials represent a class of compounds widely used in medicine, science and technology. Hydroxyapatite (HA) is a mineral component of hard tissues of humans and animals. For this reason, it is commonly applied in medical practice as an implant material [1]. There are several ways for HA production [2–5]. The simplest and cheapest is the HA synthesis by the precipitation from an aqueous solutions [6]. The resulting product is very often non-stoichiometric by the phase composition, which leads to the complex dependences of the functional characteristics on various factors. HA dense samples are usually produced by pressing of the synthesized powders after the purification them from impurities and heating (sintering) at the definite temperatures, holding time, heating and cooling rates. The data in literature describes the dependences of functional characteristics such as density, linear and volume shrinkages, Vickers microhardness, compressive strength, crack resistance and fracture toughness of HA samples on the heating temperature [7–12]. Most of these works focused on the improvement of quantitative characteristics using various sintering techniques, preliminary heat treatment and sintering duration [13–15]. At the same time, in these works little attention is paid to the impurities in the samples. In addition, the mechanisms of sintering of HA ceramics and calcium phosphates have been studied not enough. Nevertheless, this aspect is very important from the point of view of the understanding of the fundamental physical principles of densification and sintering of biomaterials used for medical applications.

The aim of this work was to study the functional characteristics of HA samples with impurities after heating in the temperature interval from room to 1400 °C, as well as the diffusion mechanisms during mass transfer and sintering of HA ceramics.

## MATERIALS AND METHODS

HA was synthesized by the precipitation method from the aqueous solution according to the chemical reaction [6]:



The ratio of chemical reagents for the synthesis reaction was chosen to obtain a stoichiometric Ca/P ratio consist of 1.67. HA synthesis was carried out at 20 °C for 24 hours. The obtained precipitate was purified in distilled water four times to remove nitrate impurities. The resulting product was dried at room temperature for three days. The dried samples were ground into powders and sifted through a 100 µm sieve. Cylindrical samples with a diameter of 7 and a height of 4 mm were produced from the resulting

powders by pressing in a steel mold under the pressure of 100 MPa. The obtained compacts were heated in a muffle furnace in the temperature interval from room to 1400 °C with holding at definite temperature for 1 h. XRD patterns were collected from the resulting samples for phase identification. They were recorded using DRON-2.0 X-ray diffractometer in copper K $\alpha$  radiation (accelerating voltage 40 kV, anode current 10 mA) in the interval of diffraction angles 2 $\theta$ : 25 – 50°. The XRD patterns of the samples were compared with the standard samples from the ICDD powder diffraction database [10]. IR spectroscopy of the samples was carried out by mixing 1 mg of the sample with 100 mg of KBr, followed by pressing the mixture into transparent tablets. The spectra were carried out using an FTIR spectrometer SPECORD 75IR (Germany) in the wavenumber interval 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. The impurity composition of the initial powder was studied using mass spectrometry of the gaseous products produced by heating of the samples in the temperature interval from room to 1000 °C. It was used MX-7304 mass spectrometer in the interval of mass numbers M/Z: 1 – 100 a.m.u. Density, linear and volume shrinkage, and Vickers microhardness were measured on the samples after heating at different temperatures. To study the diffusion processes occurring during the sintering of the samples, the linear and volume shrinkage were defined after the sintering of the samples at 1150 °C with different holding time.

The microstructure of the samples was studied using the scanning electron microscope LEO 1530 Gemini SEM (Germany) with accelerating voltage 30 kV. To ensure the drain of electrons from the surface of dielectric materials, the film consisting of Au and Pd were sputtered on the surface of the samples.

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows XRD patterns of the samples sintered at different temperatures.

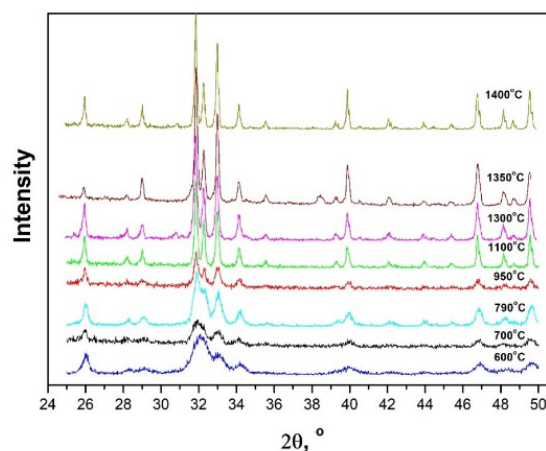
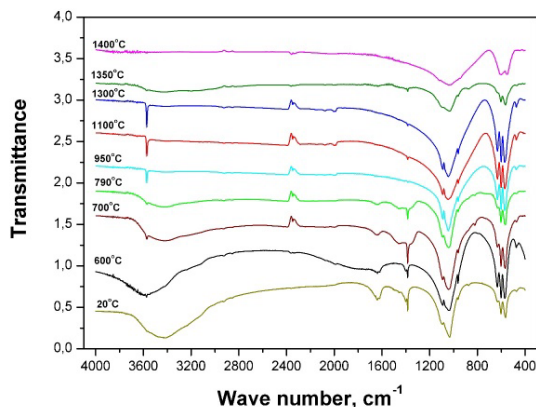


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples sintered at different temperatures.

They demonstrate that the initial samples have broadened diffraction lines in the diffraction angle interval  $2\theta$ : 30 – 35°. Such XRD patterns are characteristic for nanocrystalline calcium phosphate materials. While the heating temperature increases, the full width at half maximum (FWHM) of the lines on the XRD patterns decreases. This gives possibility to do the phase identification. According to the obtained results, the samples contain single phase HA (PDF № 9–432) [10]. The phase composition of the sintered samples does not change drastically with increasing of heating temperature. Figure 2 shows the IR spectra of the samples after heating at different temperatures.

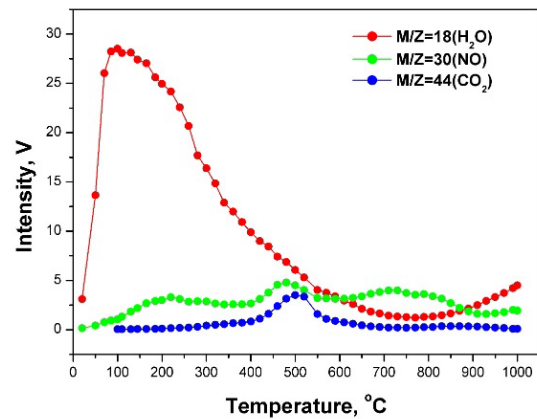


**Fig. 2.** IR spectra of the samples after heating at different temperatures.

The spectrum of the initial sample (20 °C) contains absorption bands assigned to  $\text{NO}_3^-$  ions at  $1385 \text{ cm}^{-1}$ , as well as bands in the interval  $1400\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$  corresponded to the  $\text{CO}_3^{2-}$  ions located inside the HA crystal lattice in A – and B –positions [2]. The presence of  $\text{NO}_3^-$  ions on the IR spectra is the result of the presence of nitrate impurities in the initial (synthesized) HA samples. These impurities arise from the HA synthesis [6]. They decompose during the heating of the samples above  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{CO}_3^{2-}$  ions (Fig. 2) are present inside the HA crystal lattice up to  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . These data are also confirmed by the results of mass spectrometry of the gaseous products releasing from the initial HA samples at heating in the temperature interval from room to  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 3).

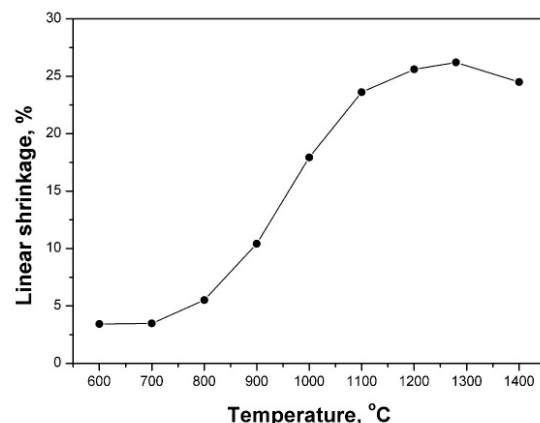
The spectra contain the emission peaks of gaseous products with mass numbers  $M/Z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $30$  ( $\text{NO}$ ) and  $44$  ( $\text{CO}_2$ ). The intense release of water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) from the samples in the temperature interval from room to  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  is associated with the desorption of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules from the surface of HA nanoparticles, as well as water chemically bound to the surface of HA particles and water molecules located inside the HA crystal lattice. In the temperature interval  $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , an intense peak of NO release ( $M/Z = 30$ ) is observed, which is associated with the

presence of nitrate impurities in the samples. These impurities are  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (by-product) and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  which was not reacted during the HA synthesis. The release of  $\text{CO}_2$  ( $M/Z = 44$ ) occurs in three temperature intervals: from room to  $400$ ,  $400\text{--}550$  and  $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . The first two maxima are associated with the desorption of  $\text{CO}_2$  adsorbed on the surface of HA nanoparticles.



**Fig. 3.** Mass spectrometry of the release of gaseous products from the initial HA samples at heating in the temperature interval from room to  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The peak of  $\text{CO}_2$  release in the temperature interval from  $700$  to  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  is associated with the decomposition of  $\text{CO}_3^{2-}$  ions and the release of  $\text{CO}_2$  from the HA lattice. The decomposition processes of impurities during the heating of the HA samples lead to the non-monotonic dependences of linear and volume shrinkage, as well as density and Vickers microhardness of the samples on the sintering temperature (Fig. 4 – 7).



**Fig. 4.** Linear shrinkage of the samples after heating at different temperatures.

The density of the studied samples (Fig. 6) reaches its highest value of  $3.05 \text{ g/cm}^3$  at  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . In this case, the Vickers microhardness of the samples (Fig. 7) become the

maximum of 5.50 GPa at 1100 °C. The decrease in the density and Vickers microhardness of the samples (Fig. 6,7) could be explained by the formation of secondary phases such as  $\alpha$ - and  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\alpha$ -,  $\beta$ -Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) as a result of the thermal decomposition of HA at high temperatures [10]. The amount of secondary phases

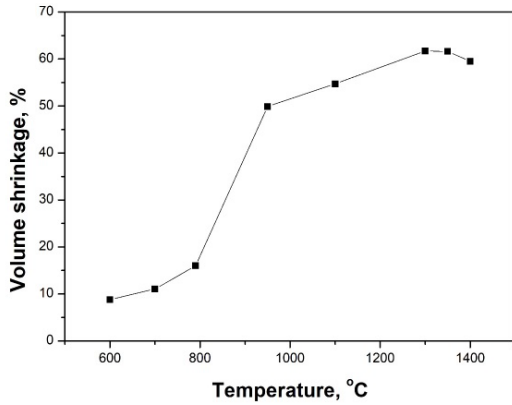


Fig. 5. Volume shrinkage of the samples after heating at different temperatures.

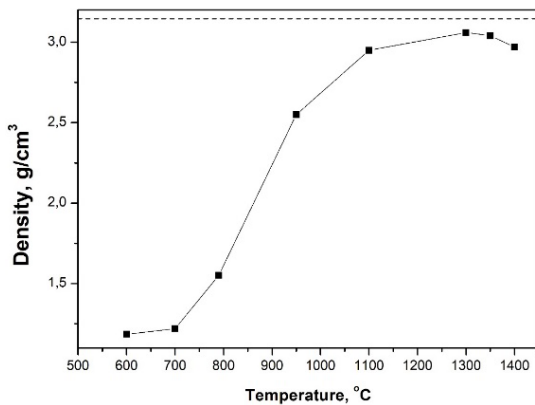


Fig. 6. Density of the samples after heating at different temperatures.

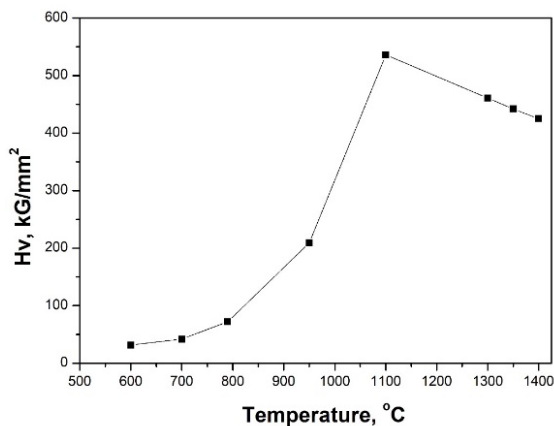


Fig. 7. Vickers microhardness of the samples after heating at different temperatures.

formed is beyond the sensitivity of XRD phase identification and therefore there are no diffraction lines of the corresponding phases on the XRD patterns (Fig. 1). To clarify the diffusion mechanisms responsible for the densification and sintering of the samples, the sintering of samples at 1150 °C with different duration of sintering have been performed. The results were shown in Fig. 8 and 9. For this, the shrinkage curves were approximated (curve fitting) by function:

$$y = a + bx^c, \quad (2)$$

where  $y$  – linear shrinkage,  $x$  – time of sintering at constant temperature,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – constant parameters. The results have demonstrated that the dependences of the linear shrinkage of the samples are well approximated simultaneously by the functions  $\sqrt{t}$  and  $\sqrt[3]{t}$ , where  $t$  is the heating time.

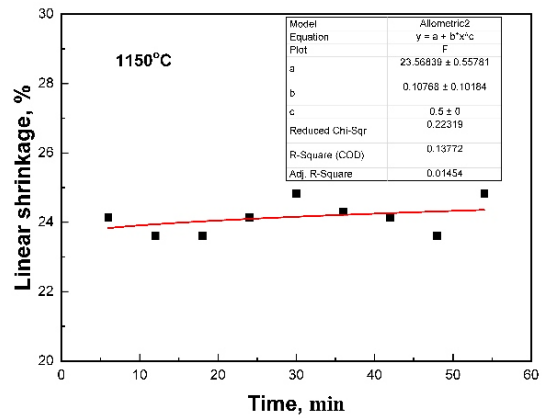


Fig. 8. Dependence of linear shrinkage of the samples on heating time at 1150 °C (fitting as  $\sqrt{t}$ ).

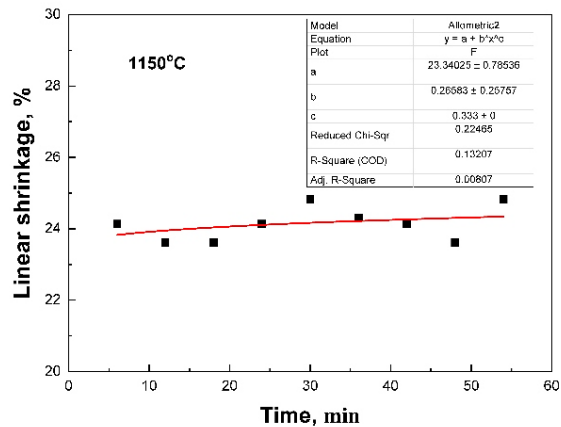


Fig. 9. Dependence of linear shrinkage of the samples on heating time at 1150 °C (fitting as  $\sqrt[3]{t}$ ).

This indicates that the sintering of the samples governed by the mechanisms of lattice diffusion from the surface and grain boundary diffusion [16–19]. Fig. 10

shows SEM image of the samples obtained after the heating at different temperatures. It can be seen that the initial powder consists of nanoparticles ranging in the size from 10 to 50 nm. Mass transfer in the samples increases (600 – 700 °C) with the heating temperature. Sintering begins at temperatures of about 800 °C and at 950 °C the contacts between particles are formed. Sintered HA ceramics are formed at temperatures interval from 1000 to 1300 °C with the formation of closed isolated pores. The

increase in the heating temperature has results in the increase in the sizes of crystallites in the samples (Fig. 11). This give possibility to calculate the Arrhenius plot, which represents the dependence of the log of the crystallite size on the inverse heating temperature (Fig. 12). The activation energies of the sintering process in the samples were calculated by means of the Arrhenius plot. The obtained values can be divided into three temperature ranges: a) 600 – 790 °C, b) 790 – 1100 °C, c) 1100 – 1400 °C.

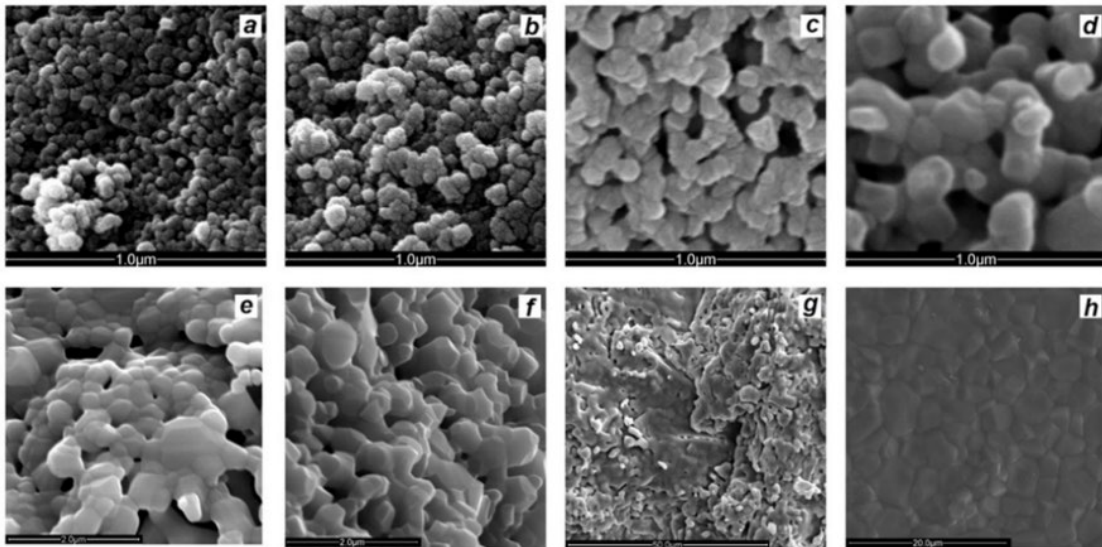


Fig. 10. SEM image of the samples obtained after heating at different temperatures. a) 600, b) 790, c) 950, d) 1100, e) 1300, f) 1350, g) 1400°C.

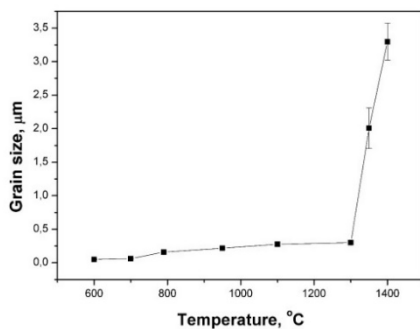


Fig. 11. Dependence of crystallite sizes in the samples after heating at different temperatures.

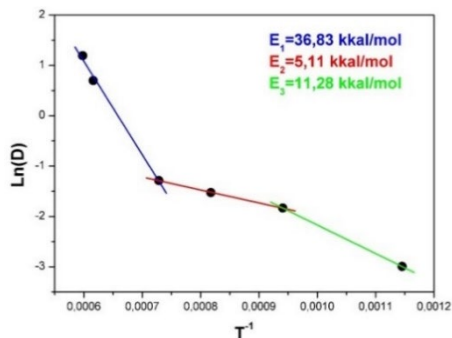


Fig. 12. Arrhenius plot of the crystallite size in the samples on the inverse heating temperature.

The calculated values of the activation energy in these intervals were: 11.28; 5.11; 36.83 kcal/mol. These values are in good agreement with similar results given in the literature [6, 10].

## CONCLUSIONS

1. The functional characteristics of hydroxyapatite samples with impurities after heating in the temperature interval from room to 1400 °C were carried out.
2. The synthesized samples are nanocrystalline single phase hydroxyapatite.
3. The impurities present in the samples are  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , as well as  $\text{CO}_3^{2-}$  ions located inside the HA crystal lattice. These impurities are formed at the stage of hydroxyapatite synthesis in the mother liquor.
3. Nitrate impurities are released from samples in the temperature range from room to 600 °C.  $\text{CO}_3^{2-}$  ions is stable in the HA crystal lattice up to the heating temperature of 1000 °C.
4. It has been shown that the non-monotonic dependences of linear and volume shrinkage, density and Vickers microhardness are associated with the presence of the impurities in the form of individual phases and in the form of ions located in the HA crystal lattice.

5. It has been shown that the sintering of hydroxyapatite samples occurs through the mechanism of lattice diffusion from the surface and grain boundary diffusion.

6. The activation energies of the growth of the hydroxyapatite crystallite during the heating of the samples were calculated. They were 11.28; 5.11 and 36.83 kcal/mol. The values of the activation energy are in good agreement with the data given in the literature for the growth of particles of calcium phosphate materials.

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they no conflict of interest.

#### REFERENCES

1. L.L. Hench. J. Am. Ceram. Soc., 81, 1705 (1998). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x>
2. TSB Narasaraju, DE Phebe. J. Mater. Sci., 31, 1 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00355120>
3. NASM Pu'ad, RHA Haq, H. Mohd Noh, HZ Abdullah, MI Idris, TC Lee. Materials Today: Proceedings, 29, 233 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>
4. K. Janakiraman, S. Swamiappan. Materials Letters, 357, 135731 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
5. S. Mondal, S. Park, J. Choi, T. T. H. Vu, V. H. M. Doan, T. T. Vo, B. Lee, J. Oh. Advances in Colloid and Interface Science, 321, 103013 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103013>
6. M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay, R. H. Doremus, J. Mater. Sci. 11, 2027 (1976). <https://doi.org/10.1007/BF02403350>
7. A. J. Ruys, C. C. Sorrell, A. Brandwood. J Mater Sci Lett, 14, 744 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00253388>
8. G. Muralithran, S. Ramesh. Ceramics International, 26, 221 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00046-2)
9. S. Ramesh, C. Y. Tan, R. Tolouei, M. Amiriyan, J. Purbolaksono, I. Sopyan, W. D. Teng. Materials and Design, 34, 148 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.011>
10. P. V. Landuyt, F. Li, J. P. Keustermans. J Mater Sci: Mater Med 6, 8 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF00121239>
11. N. Thangamani, K. Chinnakali, F. D. Gnanam. Ceramics International, 28, 355 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00102-X)
12. H.Y. Juang, M.H. Hon. Biomaterials, 17, 2059 (1996). [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)88882-X](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)88882-X)
13. J. Song, Y. Liu, Y. Zhang, L. Jiao. Materials Science and Engineering A, 528, 5421 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.078>
14. Dj. Veljović, I. Zalite, E. Palcevskis, I. Smiciklas, R. Petrović, Dj. Janačković. Ceramics International, 36, 595 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.038>
15. B. J. Babalola, O. O. Ayodele, P. A. Olubambi. Heliyon, 9, e14070 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14070>
16. Z. He, J. Ma, C. Wang. Biomaterials, 26, 1613 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.05.027>
17. E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio. Journal of the European Ceramic Society, 20, 2377 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00154-0)
18. S.J.L. Kang. Sintering, Densification, Grain Growth, and Microstructure. Butterworth-Heinemann (2005), 265 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6385-4.X5000-6>
19. J. S. Moya, C. Baudin, P. Miranzo. In Encyclopedia of Physical Science and Technology, ed. by R. A. Meyers, Academic Press (2003), p.865-878. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00694-3>

## ФУНКЦІОНАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ ПІСЛЯ ВІДПАЛУ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

К.І. Сокол, Р.В. Вовк

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 4 майдан Свободи., 61022 Харків, Україна  
E-mail: sokolkarina8@gmail.com*

Надійшла до редакції 03 жовтня 2023 р. Переглянуто 11 листопада 2023 р.  
Прийнято до друку 17 листопада 2023 р.

Досліджено функціональні характеристики зразків гідроксилапатиту, які містять карбонатні домішки в кристалічній решітці після відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1400 °С. Показано, що карбонатні домішки у зразках гідроксилапатиту присутні до температури 1000 °С. Гідроксилапатит має змішаний АВ-тип карбонатного заміщення. Показано, що всі зразки після відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1400 °С містять одну фазу гідроксилапатит. Зразки досягають щільності більше 95 % від теоретичної для гідроксилапатиту при температурі 1200 °С. При цьому активне ущільнення зразків починається за температур близько 700 °С і досягає максимуму при 1280 °С. Аналогічний хід демонструє залежність мікротвердості від температури відпалу. Максимальна твердість 5.5 ГПа була досягнута у даній роботі на зразках гідроксилапатиту після відпалу при температурі 1100 °С. Досліджено механізми спікання зразків за температури 1150 °С.

Показано, що дифузія при спіканні в досліджуваних зразках здійснюється механізмом поверхневої дифузії, а також через межі зерен в полікристалічних зразках гідроксилапатиту. Досліджено мікроструктуру зразків після відпалу при високих температурах. Показано, що на початковій стадії процесу спікання гідроксилапатиту відбувається активний масоперенос, який при температурі від 1000 °С призводить до спікання частинок з утворенням перешийок. Побудовано графік Арреніуса залежності розміру частинок гідроксилапатиту від температури відпалу. Обчислено енергію активації дифузійних процесів у зразках при різних температурах відпалу. Отримані значення склали 36, 83, 5.11 та 11.28 ккал/моль у різних інтервалах відпалу зразків гідроксилапатиту.

**Ключові слова:** *гідроксилапатит, фазовий склад, мікроструктура, усадка, щільність, мікротвердість, спікання, дифузійні процеси.*

Original article


In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-04>

UDC 539.374; 669.715

PACS numbers: 62.20.Fe; 62.20.Hg

## МЕХАНІЧНА ПОВЕДІНКА ТА МЕХАНІЗМИ НАДПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ, ЯКІ ПРОЯВЛЯЮТЬ ЕФЕКТ СТРУКТУРНОЇ НАДПЛАСТИЧНОСТІ В ТВЕРДОМУ ТА В ТВЕРДО-РІДКОМУ СТАНІ

В.П. Пойда<sup>1</sup> , А.В. Пойда<sup>2</sup> , Д.Є. Мила<sup>3</sup> .

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

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

<sup>3</sup>Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, вул. Чернишевська, 28, а/с 8812, 61002 Харків, Україна  
E-mail: [volodymyr.poyda@karazin.ua](mailto:volodymyr.poyda@karazin.ua)

Надійшла до редакції 21 вересня 2023 р. Переглянуто 03 листопада 2023 р.

Прийнято до друку 05 листопада 2023 р.

У статті викладені результати досліджень, спрямованих на узагальнення експериментальних даних щодо механічної поведінки, структурного стану та механізмів надпластичної деформації алюмінієвих сплавів Al-4 мас.% Ge, Supral, 1420T, 1933. Вивчення характерних видів мікроструктури зразків, продеформованих в оптимальних умовах, показало, що середній розмір зерен  $d_{\text{сер}}$  у зразках сплавів Supral і 1420T зростає незначно. Встановлено, що у ході надпластичної деформації зразків сплавів Al-4 мас.% Ge та 1933 інтенсивно здійснюється рекристалізація, яка приводить до збільшення розмірів вихідних зерен. У зразках всіх досліджуваних сплавів у ході надпластичного плинну накопичується пористість. Встановлено, що на макроскопічному рівні надпластичний плин робочої частини зразків досліджених сплавів був однорідним. Він здійснювався із високою стійкістю. Зразки сплавів руйнувалися квазікрихко без утворення шийки. У зразках сплавів 1420T та 1933 у ході надпластичної деформації, проходять структурні зміни, які, вірогідно, пов'язані з локальним плавленням сплавів. В'язкий плин метастабільної рідко-твердої фази, локалізованої на границях зерен, приводить до утворення волокнистих структур у порах та у тріщинах. Вивчення деформаційного рельєфу зразків дає підставу стверджувати що їх надпластична деформація здійснювалась за рахунок кооперованого розвитку деформаційних та акомодацийних механізмів, а саме зернограничного проковзування зерен, внутрішньозеренного дислокаційного ковзання та дифузійної повзучості. Проаналізовано внесок зернограничного проковзування у загальну деформацію зразків, а також вірогідний вплив осередків рідкої фази на механізм надпластичної деформації зразків, які проявляють ефект структурної надпластичності у твердо-рідкому стані.

**Ключові слова:** алюмінієві сплави, ультрадрібнозерниста структура, надпластична деформація, механізми деформації, зернограничне проковзування, волокнисті структури.

**Як цитувати:** В.П. Пойда, А.В. Пойда, Д.Є. Мила. Механічна поведінка та механізми надпластичної деформації алюмінієвих сплавів, які проявляють ефект структурної надпластичності в твердому та в твердо-рідкому стані. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 39, 2023, 47–59. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-04>

**Incites:** V.P. Poyda, A.V. Poyda, D.Ye. Myla. Mechanical behavior and mechanisms of superplastic deformation of aluminum alloys exhibiting the effect of structural superplasticity in the solid and solid-liquid states. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 47–59. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-04> (in Ukrainian).

## ВСТУП

У результаті проведення аналізу літератури, в якій розглядаються основні етапи досліджень, спрямованих на вивчення фізичної природи ефекту структурної надпластичності (СНП) [1–6], встановлено, що їх перший етап припадає на сімдесяті роки минулого століття, коли інтенсивно вивчалась так звана звичайна СНП, яку проявляють переважно ультрадрібнозернисті та деякі крупнозернисті промислові або ж модельні металеві сплави у твердому стані [1–20]. Другий етап досліджень СНП розпочався у дев'яностих роках минулого століття. Він продовжується і в даний час. Для другого етапу досліджень характерним є те, що перелік матеріалів, які проявили ефект СНП, постійно розширюється як за рахунок створення принципово нових матеріалів: металевих сплавів, отриманих із використанням різних методів порошкової металургії та композитних матеріалів на їх основі, аморфних, інтерметалідних та високоентропійних сплавів, конструкційних керамік, так і за рахунок розробки нових методів формування та стабілізації дрібного, ультрадрібного і мікродрібного зерна у багатокомпонентних промислових сплавах, які зазвичай виготовляють відливанням злитків [21–37].

Було показано, що ультрадрібнозернисті зразки, виготовлені з нових багатокомпонентних сплавів і композиційних матеріалів на основі алюмінію, проявляють ефект СНП за наявності в них невеликої кількості осередків рідкої фази, яка утворилася при підігріванні зразків до температури випробувань або ж безпосередньо в ході надпластичної деформації (НПД) у результаті здійснення часткового плавлення сплаву [20–26, 29, 30, 32–37]. Встановлено, що деякі конструкційні матеріали із ультрадрібним і мікродрібним зерном проявляють ефект СНП у таких температурно-швидкісних умовах деформування, які суттєво відрізняються від тих умов, що вважались характерними для звичайної СНП. Ці факти спричинили зміну існуючих усталених вимог щодо структурних характеристик та фазового складу надпластичних матеріалів, а також щодо температурно-швидкісних умов механічних випробувань, в ході яких можна очікувати проявлення ними ефекту СНП. На даний час, заважаючи на зазначені вище обставини, дослідники умовно поділяють СНП на кілька видів: на низькотемпературну СНП, на звичайну СНП і на високотемпературну СНП (за значенням гомологічної температури, при якій відбувається деформування зразків сплаву), а також на низькошвидкісну (звичайну) СНП та високошвидкісну СНП (за значенням швидкості деформації зразків). У результаті проведення численних експериментальних досліджень було встановлено, що низькотемпературну СНП та

звичайну СНП проявляють неорганічні матеріали, які під час деформування перебувають у твердому стані [27, 28]. Високотемпературну низькошвидкісну і високошвидкісну СНП проявляють лише ті ультрадрібнозернисті або ж мікрокристалічні алюмінієві сплави та композитні матеріали на їх основі, зразки яких у ході надпластичного плину, що відбувається при високій гомологічній температурі, яку іноді прийнято називати «субсолідусною», перебувають у твердо-рідкому стані [20–26, 29, 30, 32–37].

Ще на першому етапі досліджень було встановлено, що НПД металевих матеріалів із крупнозернистою та ультрадрібнозернистою структурою на мікроскопічному рівні здійснюється за рахунок кооперованого розвитку кількох деформаційних та акомодативних механізмів: внутрішньозеренного дислокаційного ковзання, дифузійної повзучості, а також зернограничного проковзування зерен (ЗГП) [1–11]. Було виявлено, що дифузійні процеси в ході НПД активно здійснюються в серцевині та на границях зерен [1–11], а взаємодія решіткових дислокацій з границями зерен приводить до створення нерівноважного стану границь зерен і активізації ЗГП [11].

Однак ще до цього часу дослідники фізичної природи СНП продовжують дискутувати про те, як саме здійснюється НПД полікристалічного агрегату на мезоскопічному рівні та чи потрібне для цього повне збереження його суцільності під час плину зразка, про що, наприклад, стверджується в праці [8]. Чи навпаки у ході ЗГП зерна зможуть переміщуватись в робочій частині зразка на великі відстані та виходити на її поверхню лише в тому випадку, коли цей процес у відповідності до положень топологічної [12, 17] та еклектичної моделей НПД [2, 9] буде здійснюватись за участю зернограничних пор.

Незважаючи на те, що існуючі моделі звичайної СНП зразків сплавів різних металів, які проявляють ефект СНП у твердому стані, у тій чи в іншій мірі на якісному рівні пояснюють більшість експериментально спостережених фактів, її теорія остаточно ще не розроблена. Ще не розроблені на даний час і теоретичні уявлення щодо механізмів низькотемпературної та високотемпературної СНП [27, 28]. Тому дослідження, спрямовані на отримання нових експериментальних даних про особливості механізмів НПД різноманітних сплавів, є актуальними.

Метою досліджень, основні результати яких викладені у цій статті, було вивчення механічної поведінки алюмінієвих сплавів, що проявляють ефект СНП в твердому або в твердо-рідкому стані, а також встановлення механізмів їх НПД.



**МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ**

Зразки для проведення механічних випробувань та структурних досліджень були виготовлені із листових напівфабрикатів модельних сплавів Al-4 мас.% Ge [13–17] та типу Supral [2, 18–20, 31], а також із листових напівфабрикатів промислових сплавів 01420T [29, 30, 32–35, 38] та 1933 [36, 37, 39]. Дані про хімічний склад зразків досліджених сплавів наведені в таблиці 1, а дані про оптимальні умови їх СНП – у таблиці 2.

Таблиця 1

Хімічний склад зразків досліджених сплавів

Сплав	Хімічний склад, мас. % (основа Al)
Al-4 мас.% Ge	4 % Ge
Supral	4.1 % Cu-0.5 мас.% Zr
01420T	5.0-6.0% Mg; 1.9-2.3% Li; 0.09-0.15% Zr; 0.1-0,3% Si; ≤ 0.3% Fe; 0.1% Ti; 0.3% Mn; 0.005% Na
1933	1.6-2.2% Mg; 0.8-1.2% Cu; 0.1% Mn; 0.66-0.15% Fe; 0.1% Si; 6.35-7.2% Zn; 0.03-0.06% Ti; 0.05% Cr; 0.10-0,18% Zr; 0.0001-0.02% Be

Механічні випробування зразків всіх досліджених сплавів були проведені на повітрі в режимі повзучості при постійному напруженні плинину за методикою, яка описана в працях [13, 18]. Вони були здійснені в тих температурно-швидкісних умовах, які є оптимальними для проявлення зразками цих сплавів ефекту СНП [13, 18, 33, 36].

Для проведення структурних досліджень були застосовані світлова мікроскопія (МІМ-6, оснащений цифровою камерою Pro-MicroScan) та растрова електронна мікроскопія (JEOL JSM-840, TescanVEGA 3 LMN).

При підготовці до проведення механічних випробувань поверхню робочої частини зразків піддавали шліфуванню та механічному поліруванню. Для виявлення границь зерен використовували універсальний травник, який мав такий хімічний склад: 17 мл HNO<sub>3</sub>, 5 мл HF, 78 мл H<sub>2</sub>O [40]. Середній розмір зерна  $\langle d \rangle$  у зразках сплавів, підготовлених до випробування та в зразках, що були надпластично продеформовані до певного ступеня деформації або до зруйнування, визначали методом випадкових січних [41] за мікрофотографіями їх мікроструктури або з використанням вимірювального пристрою

мікротвердоміра ПМТ-3.

Розрахунки середнього розміру зерна  $\langle d \rangle$ , середнього поздовжнього відносно напрямку осі розтягування зразка  $\langle d_{\parallel} \rangle$ , а також середнього перпендикулярного відносно напрямку осі розтягування зразка  $\langle d_{\perp} \rangle$  проводили за даними, що були отримані із 100 вимірювань.

Таблиця 2

Оптимальні умови СНП зразків досліджених сплавів

Оптимальні умови СНП зразків сплавів	Сплав Al-4 мас.% Ge	Сплав Supral	Сплав 01420T	Сплав 1933
Оптимальна температура T <sub>опт</sub> , °C	500	520	520	520
Оптимальне напруження плинину $\sigma_{опт}$ , МПа	3.0	5.0	4.5	5.5
Оптимальна швидкість істинної деформації $\dot{\epsilon}_{опт}$ , с <sup>-1</sup>	4.3×10 <sup>-4</sup>	1.5×10 <sup>-4</sup>	5.8×10 <sup>-5</sup>	1.2×10 <sup>-4</sup>
Максимальне значення відносного видовження зразків до зруйнування $\delta_{max}$ , %	260	900	670	260

Величину  $\langle d \rangle$ , як і в працях [19, 31, 36], розраховували за формулою:

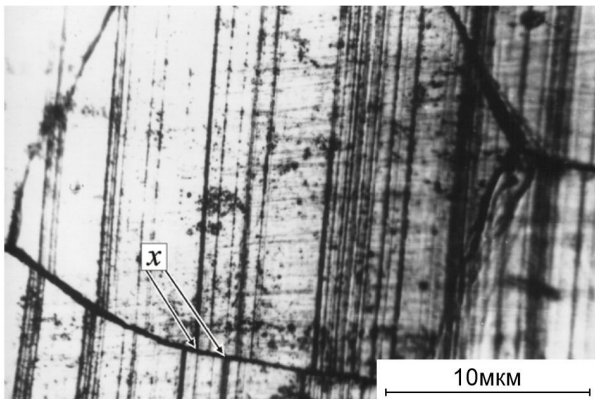
$$\langle d \rangle = \sqrt[3]{\langle d_{\parallel} \rangle \cdot \langle d_{\perp}^2 \rangle} \tag{1}$$

При довірчій вірогідності 0.95 відносна похибка у визначенні  $\langle d \rangle$  була не більшою ніж 10 %.

Експерименти, спрямовані на вивчення особливостей розвитку деформаційних та акомодацийних процесів у ході НПД зразків, а також на визначення внеску ЗГП ( $\gamma_{ЗГП}$ ) у їх загальну деформацію  $\epsilon_{заг}$  проводили у такій послідовності. Зразки всіх сплавів надпластично деформували в оптимальних умовах НПД у режимі повзучості при постійному напруженні плинину до різних ступенів деформації, а потім розвантажували і виймали з печі. Зразки стійких до окислення сплавів Al-4мас.% Ge та Supral загартували у воді. Оскільки поверхня зразків

сплавів 01420Т та 1933 у ході НПД інтенсивно окислюється [32, 36], то ці зразки на загартували у воді, а поступово охолоджували, витримуючи на повітрі.

Робочу поверхню надпластично продеформованих зразків шліфували та полірували. На робочій поверхні зразків методом хімічного травлення виявляли зеренну структуру сплавів та вимірювали  $d_{\perp}$ ,  $d_{\parallel}$ . Потім її повторно полірували. На поверхню робочої частини зразка, досконало відполіровану з використанням алмазної пасту зернистістю 1/0, перпендикулярно до напрямку осі його розтягування, або ж під кутом  $45^{\circ}$  до неї наносили реперні риси. Для цього використовували алмазну пасту зернистістю 10/7. Після нанесення реперних рисок зразки знову надпластично деформували в режимі повзучості при постійному напруженні плинну в оптимальних умовах їх НПД приблизно на  $10\div 15\%$ , або до зруйнування, а потім виймали їх з печі та загартовували або ж охолоджували. Ступінь додаткової деформації зразків визначали за даними вимірювань, проведених із використанням інструментального мікроскопу УІМ-21.



**Рис. 1.** Вид зміщень реперних рисок  $x$ , що утворилися в результаті ЗГП у ході НПД зразків сплаву Supral. Ступінь деформації зразка  $\varepsilon_{заг} = 15\%$ . Світлова мікроскопія. Напрямок розтягування зразка горизонтальний.

**Fig. 1.** View of offsets of benchmark lines  $x$ , which were formed as a result of GBS during SPD of samples of alloy Supral. Deformation degree is  $\varepsilon_{com} = 15\%$ . Light microscopy. Strain direction is horizontal.

Визначення зміщень реперних рисок  $x$ , які виникають у результаті ЗГП зерен (рис. 1) у ході НПД зразків сплавів Al-4 мас.% Ge, Supral та 1933 здійснювали або за даними безпосередніх вимірювань, що були отримані завдяки застосування вимірювального пристрою мікротвердоміра ПМТ-3, або ж за вимірами, проведеними на мікрофотографіях характерних видів їх деформаційного рельєфу.

Величину ступеня деформації зразка, зумовлену розвитком ЗГП ( $\varepsilon_{ЗГП}$ ), розраховували за формулою:

$$\varepsilon_{ЗГП} = \langle x \rangle / \langle d_{\perp} \rangle, \quad (2)$$

де  $\langle x \rangle$  – середнє зміщення реперних рисок на границях зерен.

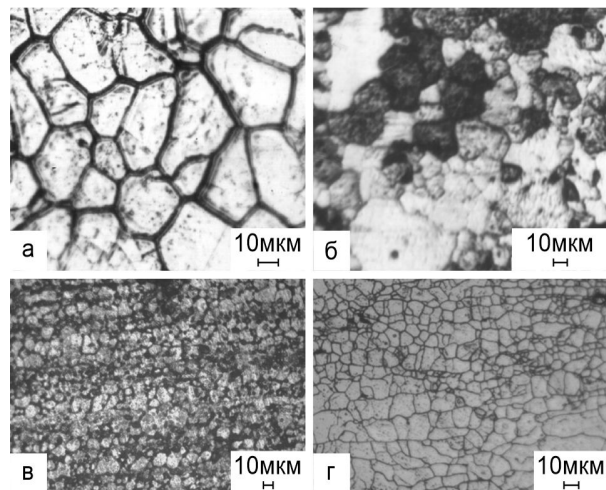
Визначення  $\gamma_{ЗГП}$  у загальну деформацію зразка  $\varepsilon_{заг}$  розраховували за формулою:

$$\gamma_{ЗГП} = \frac{\varepsilon_{ЗГП}}{\varepsilon_{заг}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Розрахунки  $\gamma_{ЗГП}$  здійснювали як для локальних ділянок робочої частини зразка, так і для всієї його робочої частини. У зв'язку з тим що інтенсивне окислення поверхні зразків сплаву 1420Т у ході НПД при температурі випробувань приводить до утворення на ній пухких оксидних плівок [32], наявність яких суттєво утруднює проведення вимірювань, спрямованих на визначення зміщень зерен внаслідок їх ЗГП, то розрахунок  $\gamma_{ЗГП}$  у загальну деформацію зразків цього сплаву не проводили.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 представлені характерні види вихідної зеренної структури зразків сплавів Al-4 мас.% Ge, Supral, 1420Т, 1933. У результаті проведення металографічних досліджень встановлено, що вихідна



**Рис. 2.** Характерні види зеренної структури зразків сплавів Al-4 мас.% Ge (а), Supral (б), 1420Т (в), 1933 (г).

**Fig. 2.** Characteristic types of grain structure of samples of alloys Al-4 wt.% Ge (a), Supral (b), 1420Т (c), 1933 (d).

мікроструктура зразків сплаву Al-4 мас.% Ge є крупнозернистою (рис. 2а). Середній розмір зерна  $\langle d \rangle = 30$  мкм.

Структура зразків сплаву Supral (рис. 2б) є однорідною і ультрадрібнозернистою з  $\langle d \rangle = 5$  мкм. Вихідна мікроструктура зразків сплавів 01420Т (рис. 2в) та 1933 (рис. 2г) є бімодальною. Поряд із однорідними ультрадрібними зернами з  $\langle d \rangle = 5$  мкм у зразках цих сплавів були виявлені і крупні зерна.

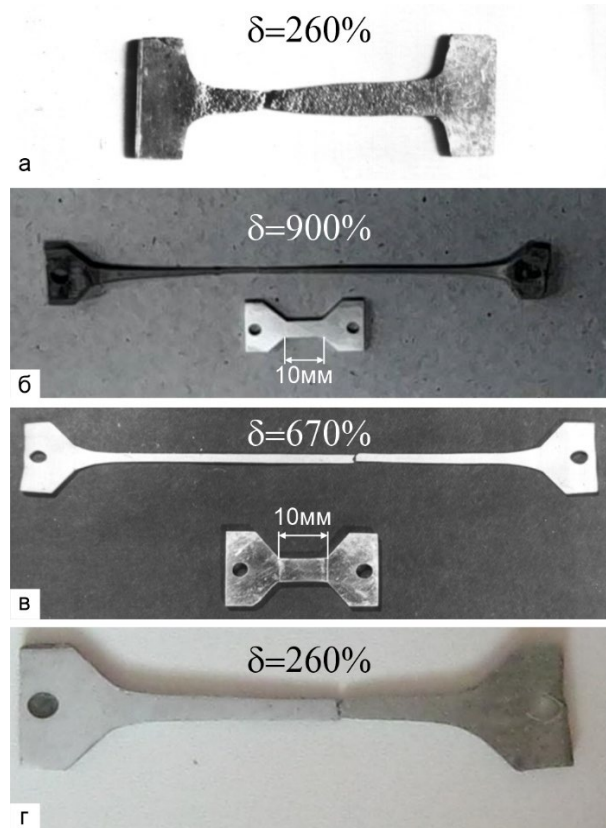
Вивчення характерних видів мікроструктури зразків, продеформованих до зруйнування в оптимальних умовах НПД, показало, що  $\langle d \rangle$  у зразках сплавів Supral та 1420Т у ході надпластичного плинину зростає незначно [18, 31, 33]. Встановлено, що у ході НПД зразків сплавів Al-4 мас.% Ge та 1933 в них здійснюється збірна динамічна рекристалізація, яка приводить до збільшення середніх розмірів зерен. У зразках сплаву Al-4 мас.% Ge, які були надпластично продеформовані до зруйнування,  $\langle d \rangle = 100$  мкм [14]. Середній розмір зерна  $\langle d \rangle$  у робочій частині зразків сплаву 1933, що були продеформовані до зруйнування в оптимальних умовах СНП, складає приблизно 30 мкм [36, 37].

На рис. 3 наведений загальний вигляд зразків сплавів Al-4 мас.% Ge (рис. 3 а), Supral (рис. 3б), 1420Т (рис. 3в) та 1933 (рис. 3г), які були надпластично продеформовані до зруйнування в оптимальних умовах СНП. Видно, що на макроскопічному рівні надпластичний плин робочої частини зразка крупнозернистого сплаву Al-4 мас.% Ge (рис. 3а) здійснювався доволі однорідно, а його руйнування відбулося після локалізації деформації у деякому об'ємі робочої частини зразка, що привело до виникнення неясково вираженої макроскопічної шийки.

Можна стверджувати що НПД зразків ультрадрібнозернистих сплавів Supral і 01420Т та зразка дрібнозернистого сплаву 1933 на макроскопічному рівні теж була однорідною і здійснювалась із високою стійкістю. Про це переконливо свідчить відсутність у зруйнованих зразках вказаних сплавів, що були надпластично продеформовані до високих ступенів деформації, яскраво вираженої макроскопічної шийки (рис. 3б, в, г). Це дає підставу стверджувати що надпластично продеформовані зразки сплавів Supral, 01420Т і 1933 руйнувалися квазікрихко.

У результаті проведення структурних досліджень встановлено, що НПД робочої частини зразків усіх досліджених сплавів на мезаскопічному і мікроскопічному рівнях здійснювалась неоднорідно, а розвиток деформаційних та акомодативних процесів у робочих частинах зразків суттєво залежить від їх

структурного стану та фазового складу, а також від температурно-швидкісних умов, у яких відбувався їх надпластичний плин.

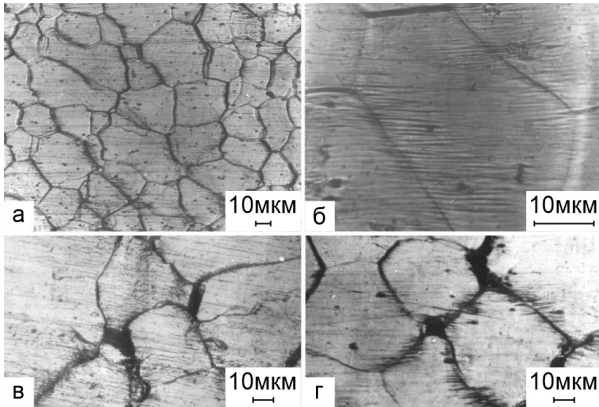


**Рис. 3.** Загальний вигляд зразків сплавів Al-4 мас.% Ge (а), Supral (б), 1420Т (в), 1933 (г), які були надпластично продеформовані до зруйнування в оптимальних умовах СНП.

**Fig. 3.** The general view of samples of alloys Al-4 wt.% Ge (a), Supral (b), 1420T (c), 1933 (d), which were superplastically deformed to failure under the optimal conditions of SSP.

На рис. 4 представлені характерні види деформаційного рельєфу зразків крупнозернистого сплаву Al-4 мас.% Ge, що були надпластично продеформовані в оптимальних умовах СНП на стабільній стадії їх НПД. Видно, що у ході надпластичного плинину в приграничних ділянках зерен утворились хвилясті борозни ковзання (рис. 4а, б, в, г). Це, як було зазначено в працях [14–16], свідчить про активну взаємодію решіткових дислокацій з границями зерен, які інтенсивно проковзують одне відносно одного. В оптимальних температурно-швидкісних умовах деформування величина номінального напруження, прикладеного до зразка сплаву Al-4 мас.% Ge, вірогідно, є цілком достатньою для того щоб ЗГП могло одночасно здійснюватись на всіх границях зерен, незалежно від їх орієнтації по

відношенню до осі розтягування зразка. Інтенсивне ЗГП, яке відбувається за участю зернограничної пористості за мезоскопічним механізмом НПД, що був описаний в [13, 17], вірогідно зумовлює здійснення внутрішньозеренного дислокаційного ковзання в локальних ділянках зерен.



**Рис. 4.** Характерні види деформаційного рельєфу зразків крупнозернистого сплаву Al-4 мас.% Ge, що були надпластично продеформовані в оптимальних умовах СНП. Ступінь деформації зразків складає 50 %. Світлова мікроскопія. Напрямок розтягування зразків горизонтальний.

**Fig. 4.** Characteristic types of deformation relief of samples of coarse-grained alloy Al-4 wt.% Ge, which were superplastically deformed under the optimal conditions of SSP. The deformation degree of the samples is 50 %. Light microscopy. The strain direction of the samples is horizontal.

Це приводить до утворення на деформаційному рельєфі слідів ковзання, які мають вигляд приграничних борозн. Утворення приграничної борознистості, що була виявлена на деформаційному рельєфі робочої частини зразків сплаву Al-4 мас.% Ge, як було встановлено у працях [14, 16], спричинене розвитком акомодативних процесів, що здійснюються завдяки ковзання та переповзання решіткових дислокацій, які, вірогідно, утворюються у стиснутих ділянках проковзуючих границь зерен і, зокрема, у потрійних стиках зерен у ході НПД. Хвилястий вигляд борозн ковзання (рис. 3б), як було показано в [14, 16], вірогідно, пов'язаний із особливостями руху решіткових дислокацій, які обходять атоми германію, що локалізовані у приграничних ділянках зерен. Решіткові дислокації, що змінили свої площини ковзання завдяки здійсненню поперечного ковзання або ж переповзання, вірогідно, стікають у розтягнуті ділянки міжзеренних границь і дисоціюють в них на внесені зернограничні дислокації та точкові дефекти, що приводить до їх нерівноважного стану,

активованого для здійснення інтенсивного ЗГП [11]. Встановлено, що в тих локальних мікроб'ємах робочої частини, в яких у ході НПД утворились клиновидні тріщини та зернограничні пори, ЗГП проходить більш інтенсивно. Про це, зокрема, свідчить наявність у зерен, які межують із порами (рис. 3в, г), і проковзують одне по відношенню до одного по спільних границях добре розвинутої приграничної борознистості та великі значення зміщень реперних рисок  $x$ , що утворилися на границях проковзнуваних зерен в результаті ЗГП.

Як було встановлено в працях [14–16], середньостатистичне значення внеску ЗГП у загальну деформацію зразків сплаву Al-4 мас.% Ge, що були надпластично продеформовані в оптимальних умовах, становить приблизно 53%.

Встановлено, що надпластичний плин зразків сплаву Supral на мезоскопічному рівні був локально неоднорідним. Про це свідчать результати топографічних досліджень, спрямованих на вивчення особливостей деформаційного рельєфу зразків цього сплаву, які відрізняються за ступенем НПД.

На рис. 1 та на рис. 5 показані характерні види деформаційного рельєфу зразків ультрадрібнозернистого сплаву Supral, продеформованих в оптимальних умовах СНП до ступеня деформації  $\varepsilon = 15\%$ .

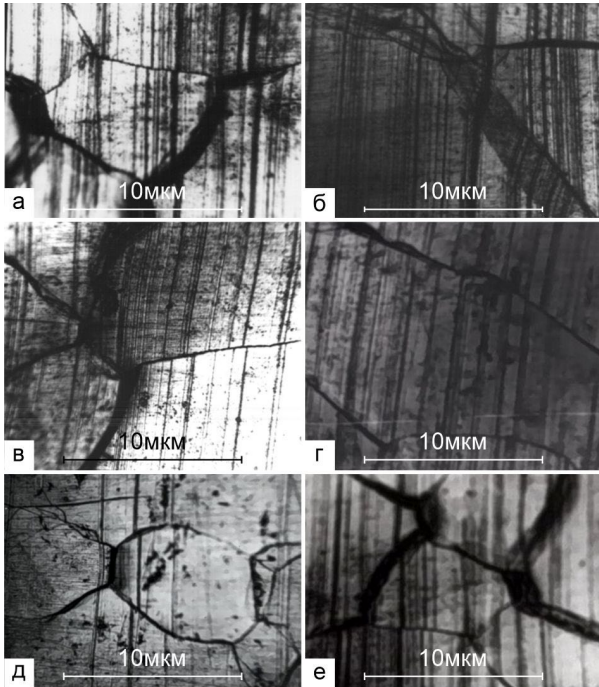
У результаті вивчення деформаційного рельєфу зразків сплаву Supral, продеформованих в оптимальних умовах СНП на початковому етапі їх НПД, були виявлені такі найбільш характерні деталі мікроструктури: сліди міжзеренних границь, які утворились на попередньо відполірованій поверхні робочої частини зразків після їх додаткової деформації (рис. 1, рис. 5а, б, в, г, д, е); розриви і зміщення реперних рисок на границях зерен (рис. 1, рис. 5а, б, в, г); складки та міграційні сліди границь зерен (рис. 5а, б, д, е); клиноподібні тріщини і зернограничні пори, що утворились в результаті ЗГП у потрійних стиках зерен (рис. 3в, е).

У результаті вивчення деформаційного рельєфу робочої частини зразків, які були продеформовані на значну ступінь деформації ( $\varepsilon_{\text{заг}} = (480+15)\%$ ), було встановлено, що на цьому етапі НПД надпластичний плин зразків сплаву Supral здійснюється переважно за рахунок розвитку ЗГП.

Виявлено, що зміщення зерен завдяки їх проковзуванню по границям зерен суттєво більші в тих зерен, які межують із зернограничними порами (рис. 6а, б в), ніж у тих зерен, переміщення яких були заблоковані потрійними стиками зерен чи границями зерен, перпендикулярними до напрямку розтягування зразків. Установлено, що інтенсивно проковзують і ті зерна, границі яких орієнтовані під кутом приблизно

45° до осі розтягування зразків (див. рис. бг) або ж паралельні до неї.

Середньостатистичне значення внеску деформації зразків сплаву Supral за рахунок здійснення ЗГП у загальну деформацію в оптимальних умовах НПД становить приблизно 50 % [18, 19].

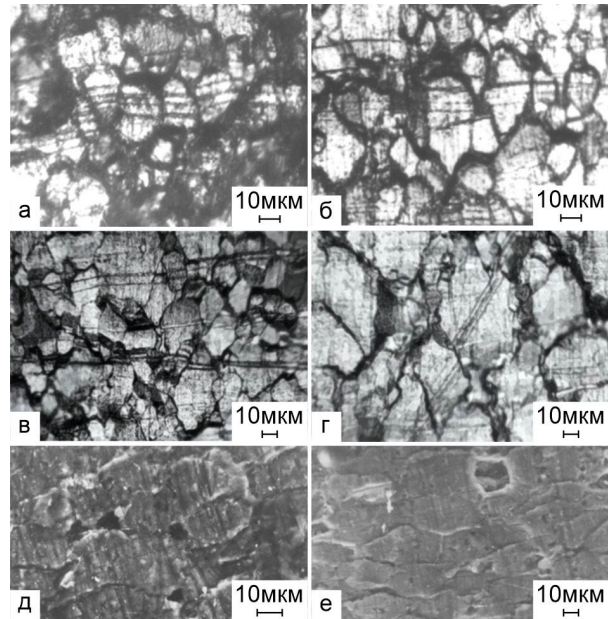


**Рис. 5.** Характерні види деформаційного рельєфу зразків ультрадрібнозернистого сплаву Supral, продеформованих в оптимальних умовах СНП до ступеня деформації  $\epsilon = 15\%$ . Світлова мікроскопія. Напрямок розтягування зразків горизонтальний.

**Fig. 5.** Characteristic types of deformation relief of samples of ultrafinegrained alloy Supral, deformed under the optimal conditions of SSP to the degree of deformation  $\epsilon = 15\%$ . Light microscopy. The strain direction of the samples is horizontal.

Слідів ковзання решіткових дислокацій на деформаційному рельєфі робочої частини зразків сплаву Supral не виявлено. Про те, що в зернах у ході НПД зразків цього сплаву розвивається внутрішньозеренне дислокаційне ковзання побічно свідчать дані, описані в праці [31], де було встановлено, що середній поздовжній розмір зерна в ході надпластичного плину зразків сплаву Supral збільшує свої розміри більше, ніж середній поперечний розмір зерна. Це може бути пов'язано з тим, що у зернах у ході НПД здійснюється внутрішньозеренне дислокаційне ковзання. Можна передбачити, що в ході надпластичного плину зразків сплаву Supral здійснювалася взаємодія решіткових

дислокацій та границь зерен, що характерно і для інших алюмінієвих сплавів [11]. Це приводить до інтенсивного розвитку ЗГП зерен, яке відбувається одночасно із розвитком акомодційних процесів на границях зерен та їх міграцією. Можна передбачити, що зернограничні пори (рис. ба, б, в, д, е), що утворюються та змінюють свої розміри внаслідок здійснення ЗГП у ході НПД зразків сплаву Supral, створюють сприятливі умови для входження зерен у ці пустоти під час їх інтенсивного проковзування.



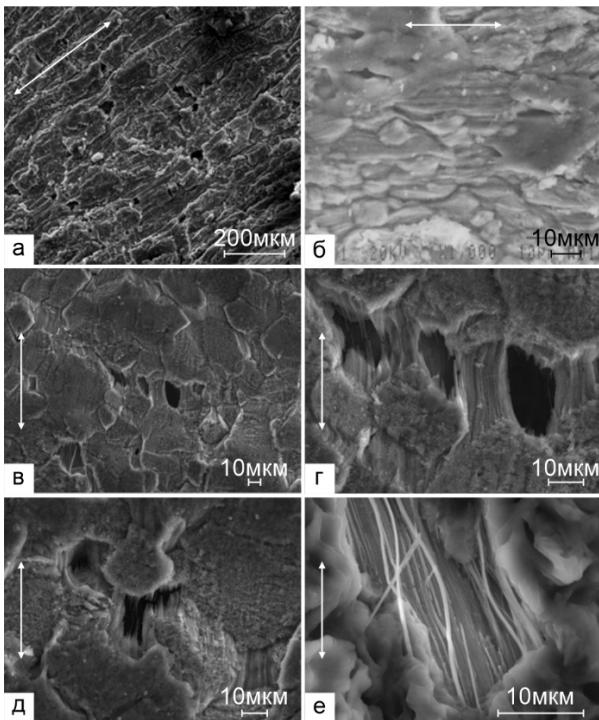
**Рис. 6.** Характерні види деформаційного рельєфу зразків ультрадрібнозернистого сплаву Supral, продеформованих в оптимальних умовах СНП на значну ступінь деформації ( $\epsilon = (480+15)\%$ ). Світлова мікроскопія (а, б, в, г). Напрямок розтягування зразків вертикальний. Растрова електронна мікроскопія (д, е). Напрямок розтягування зразків горизонтальний.

**Fig. 6.** Characteristic types of deformation relief of samples of ultrafinegrained alloy Supral, deformed under the optimal conditions of SSP to the severe degree of deformation  $\epsilon = (480+15)\%$ . Light microscopy (a, b, c, d). The strain direction of samples is vertical. Scanning electron microscopy (d, e). The strain direction of the samples is horizontal.

Це, вірогідно, забезпечує здійснення надпластичного плину зразків на мезоскопічному рівні, що здійснюється шляхом перестановки зерен в об'ємі та їх виходу на поверхню робочої частини зразків у ході НПД. Акомодация ЗГП, яка здійснювалася у ході надпластичного плину, зразків сплавів Al-4мас.% Ge та Supral, що як і інші алюмінієві

сплави проявили ефект СНП у твердому стані, вірогідно відбувається завдяки ковзанню та переповзання решіткових дислокацій і активного розвитку дифузійних процесів у зернах та на їх границях за механізмами, які розглянуті в працях [2, 7, 8, 27, 28, 11]. Самоузгоджена одночасна дія всіх деформаційних і акомодатійних механізмів забезпечує однорідний стабільний надпластичний плин зразків сплаву Supral на макроскопічному рівні і досягнення ними великих значень відносного видовження до зруйнування.

На рис. 7 представлені характерні види деформаційного рельєфу, що утворився на поверхні робочої частини зразків сплаву 01420Т, які на відміну від зразків сплавів Al-4 мас.% Ge та Supral, були продеформовані в оптимальних умовах НПД до руйнування у твердо-рідкому стані [29, 30, 32–36].



**Рис. 7.** Характерні види деформаційного рельєфу, що утворився на поверхні робочої частини зразків сплаву 01420Т, продеформованих в оптимальних умовах НПД до зруйнування. Напрямок розтягування зразків вказаний стрілками. Растрова електронна мікроскопія.

**Fig. 7.** Characteristic types of deformation relief formed on the surface of the working part of samples of alloy 01420Т, deformed under the optimal conditions of SPD to failure. Strain direction of samples is indicated by arrows. Raster electron microscopy.

Його вивчення дає підставу стверджувати що на поверхні робочої частини зразків сплаву 01420Т, а

саме у приповерхневих порах та тріщинах, а також на границях зерен є окремі ділянки мікроструктури, які були рідкими під час надпластичного плину, що здійснювався при високій гомологічній температурі. Вони утворилися в результаті часткового плавлення сплаву, а потім затверділи під час охолодження зразків після завершення їх деформування. Про це, зокрема, побічно свідчать такі факти. На деформаційному рельєфі зразків сплаву 01420Т виявлені витягнуті краплеподібні зерна, (рис. 7а, б, в, г), які іноді мають загострені кінці.

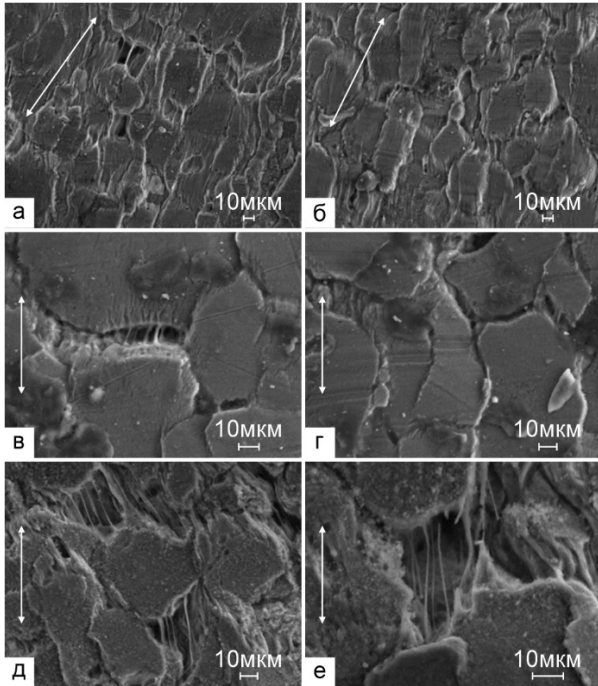
Окрайки деяких зерен закінчуються бахромою у вигляді невеликих тонких ниток (рис. 7 г, д). Спостережена форма зерен може бути пов'язана з тим, що зразки сплаву 01420Т при температурі випробування перебували в твердо-рідкому стані в результаті часткового плавлення сплаву. Через це деякі локальні ділянки границь та приграничні ділянки зерен вірогідно були розплавлені. Тому в ході надпластичного плину зерна могли інтенсивно проковзувати одне відносно одного, як по твердих ділянках границь зерен, так і по тих ділянках границь зерен, на яких утворилися осередки метастабільної рідкої фази. У приграничних ділянках деяких зерен, які в ході проковзування перебували у рідко-твердому стані, під дією зовнішнього напруження, прикладеного до зразка, а також внутрішніх локальних напружень, що виникають при ЗГП, вірогідно відбувався в'язкий плин в'язкого рідко-твердого матеріалу [29–34]. Напевно саме внаслідок здійснення цього механізму деформування та інтенсивного окислення багато зерен в надпластично продеформованих зразках сплаву 01420Т мають специфічну краплеподібну форму. Деякі зерна отрочені бахромою.

Ще одним побічним свідченням того, що в ході НПД зразки сплаву 01420Т перебували у твердо-рідкому стані, є виявлення в робочих частинах зразків характерних волокнистих структур (рис. 7в, г, д, е), розташованих у порах та в тріщинах, які утворилися у ході надпластичного плину. Ці волокнисті структури своїми кінцями з'єднані з окрайками тих зерен, між якими внаслідок роз'єднання зерен у ході ЗГП утворилися зернограничні пори та тріщини.

Морфологія волокнистих структур за своїм виглядом схожа на «затверділі» цівки в'язкої рідини. Волокна, що були виявлені у робочій частині надпластично продеформованих зразків сплаву 01420Т, за своїм виглядом схожі на ті волокнисті структури, які спостерігали автори праць [3, 9, 10–12, 14, 15] при дослідженні надпластичного плину різних алюмінієвих сплавів та композитних матеріалів на основі алюмінію, що проявили високотемпературну СНП.

У результаті проведення досліджень характерних

видів деформаційного рельєфу на поверхні робочої частини зразків сплаву 1933, доведених до зруйнування, були виявлені зерна, які покриті оксидними плівками, що мають бахрому а також волокнисті структури (рис. 8а, б, в, г), які локалізовані у порах і в мікротріщинах. Кінці волокон (рис. 8а, б, в, г) з'єднані із внутрішніми поверхнями зернограничних пор, які утворились у ході ЗГП при відділенні зерен одне від одного по границях, приблизно перпендикулярних напрямку розтягування зразка.



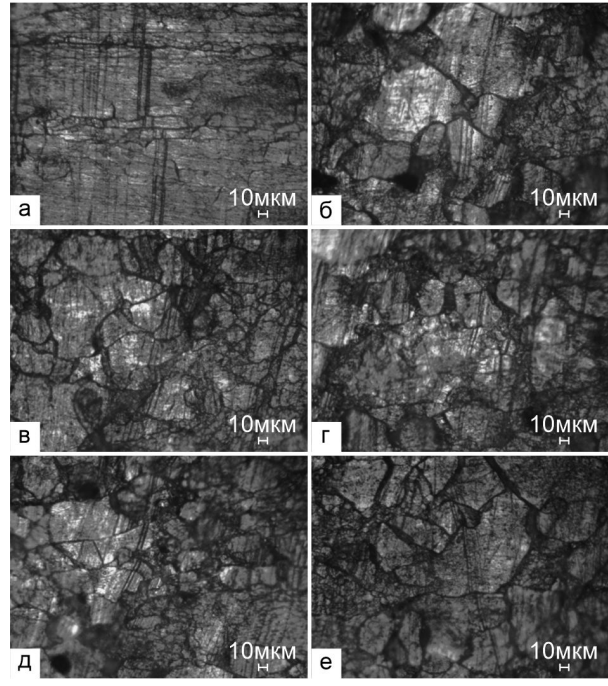
**Рис. 8.** Характерні види деформаційного рельєфу, що утворився на поверхні робочої частини зразків сплаву 1933, продеформованих в оптимальних умовах НПД до зруйнування. Напрямок розтягування зразків вказаний стрілками. Растрова електронна мікроскопія.

**Fig. 8.** Characteristic types of deformation relief formed on the surface of the working part of samples of alloy 1933, deformed under the optimal conditions of SPD to failure. Strain direction of samples is indicated by arrows. Raster electron microscopy.

Наявність у зразках сплаву 1933 оплавлених зерен, окрайки яких оторочені бахромою та волокнистих структур побічно свідчить про те, що зразки цього сплаву, як і зразки сплаву 01420Т, у ході НПД перебували у твердо-рідкому стані через їх часткове плавлення. Взаємне проковзування зерен по суміжних границях, які мали осередки в'язкої рідкої фази, приводило до їх значних зміщень та до утворення

і розвитку волокнистих структур (рис. 8, в, г, д, е).

Внаслідок вивчення деталей деформаційного рельєфу зразків сплаву 1933, надпластично продеформованих на  $\epsilon_{\text{зар}} = (100+15) \%$ , характерні види якого представлені на рис. 9, було встановлено, що у ході НПД у робочих частинах цього сплаву інтенсивно розвивалося ЗГП, яке здійснювалось по границях як крупних (рис. 9а) так і дрібних зерен (рис. 9б, в, г, д, е) [36, 37]. Про це переконливо свідчить наявність зміщень і розривів маркерних рисок, виявлених на границях зерен, що проковзували



**Рис. 9.** Характерні види деформаційного рельєфу зразків сплаву 1933, продеформованих в оптимальних умовах СНП на ступінь деформації  $\epsilon_{\text{зар}} = (100+15) \%$ . Світлова мікроскопія. Напрямок розтягування зразків горизонтальний.

**Fig. 9.** Characteristic types of deformation relief of samples of alloy 1933, deformed under the optimal conditions of SNP to the degree of deformation  $\epsilon_{\text{com}} = (100+15) \%$ . Light microscopy. The strain direction of the samples is horizontal.

одне відносно одного у ході надпластичного плину.

Слід зазначити, що виявлене в результаті проведення структурних досліджень експериментальне підтвердження того, що проковзування крупних зерен у ході НПД зразків сплаву 1933 здійснюється по малокутових міжкристалітних границях [36, 37, 42], паралельних напрямку розтягування зразка, дає підставу доповнити існуючі теоретичні уявлення про розвиток ЗГП у ході НПД, які ґрунтуються на визначальній ролі у цьому

процесі лише нерівноважних багатокутових границь зерен [11].

Про інтенсивні повороти зерен, які здійснювалися в ході ЗГП під час надпластичного плину зразків сплаву 1933, свідчить той факт, що деякі суцільні реперні риси, які були нанесені на попередньо відполіровану поверхню робочої частини зразка до його деформування, після НПД суттєво змінюють свою первинну орієнтацію (рис. 9в, д). У надпластично продеформованих зразках ці реперні риси іноді складаються з окремих відрізків, які при переході через границі сусідніх зерен змінюють кут нахилу до напрямку осі розтягування зразка. Відомо що причиною поворотів, які здійснюють зерна у ході НПД, є неоднакова здатність різних ділянок їхніх границь зерен до здійснення проковзування [1, 11]. Як відомо повороти зерен, які у ході НПД здійснюється одночасно із їх проковзуванням, відіграють важливу акомодативну роль у забезпеченні макроскопічної суцільності зразка у ході надпластичного плину [1–7, 11].

Встановлено, що внесок ЗГП у локальну деформацію надпластично продеформованих зразків сплаву 1933 для різних ділянок їх робочої частини істотно відрізняється. Його значення лежать у інтервалі від  $\approx 50\%$  до  $\approx 80\%$ . Це вірогідно пов'язано з тим, що у різних ділянках робочої частини ЗГП здійснює різна кількість крупних та дрібних зерен.

Слід зазначити, що оскільки НПД у робочій частині зразків 01420Т та 1933 відбувається за наявності на міжзеренних та міжфазних границь певної кількості в'язкої рідини, то можна стверджувати що ЗГП здійснюється на твердих і на рідких ділянках міжзеренних і міжфазних границь. Воно відбувається одночасно із розвитком решіткової та зернограничної дифузії у твердій фазі, дифузії у рідкій фазі, а також за дифузійної взаємодії рідкої та твердої фаз. Це значно ускладнює аналіз фізичної суті процесів, які забезпечують розвиток деформаційних та акомодативних механізмів, що визначають механічну поведінку алюмінієвих сплавів 01420Т та 1933, які проявляють ефект високотемпературної СНП.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що на макроскопічному рівні надпластичний плин робочої частини зразка крупнозернистого сплаву Al-4 мас.% Ge здійснювався доволі однорідно, а його руйнування відбулося після локалізації деформації у певному об'ємі робочої частини зразка, що привело до виникнення неясково вираженої макроскопічної шийки. Надпластична деформація зразків ультрадрібнозернистих сплавів Supral і 01420Т та зразка дрібнозернистого сплаву 1933 на макроскопічному рівні була однорідною і

здійснювалась із високою стійкістю. Зразки цих сплавів руйнувалися квазікрихко без утворення шийки.

2. Вивчення деформаційного рельєфу зразків всіх досліджуваних сплавів дає підставу стверджувати що їх надпластична деформація здійснювалась за рахунок кооперованого розвитку деформаційних та акомодативних механізмів, а саме зернограничного проковзування зерен, внутрішньозеренного дислокаційного ковзання та дифузійної повзучості.

3. Встановлено, що у ході надпластичної деформації зразків сплавів Al-4 мас.% Ge та 1933 інтенсивно здійснюється збірна динамічна рекристалізація. Це приводить до збільшення розмірів вихідних зерен. У зразках усіх досліджуваних сплавів у ході надпластичного плину накопичується пористість.

4. У зразках сплавів 1420Т і 1933 у ході надпластичної деформації, проходять структурні зміни, які, вірогідно, пов'язані з частковим плавленням сплавів при температурі випробувань. В'язкий плин метастабільної рідко-твердої фази, локалізованої на границях зерен, приводить до зміни форми вихідних зерен та до утворення волокнистих структур у порах та в тріщинах.

5. Проаналізовано внесок зернограничного проковзування в загальну деформацію зразків, а також вірогідний вплив осередків рідкої фази на механізм надпластичної деформації зразків, які проявляють ефект структурної надпластичності у твердо-рідкому стані.

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J.W. Edington, K.N. Melton, C.P. Cutler. Superplasticity. Prog. In Mat. Sci., 21, 2, 61 (1976). [https://doi.org/10.1016/00796425\(76\)90005-0](https://doi.org/10.1016/00796425(76)90005-0)
2. Superplastic Forming of Structural Alloys. Ed. by N. Paton, K. Hamilton: Transl. from English, Metallurgy, M. (1985), 218 p.
3. M. Suery, A.K. Mukherjee. Creep Behav. Cryst. Solids, Swansea, 3, 137 (1985).
4. O.D. Sherby, J. Wodsworth. Progress in Materials Science, 33, 169 (1989).
5. T.G. Langdon. Mater. Sci. Eng., A137, 1 (1991). [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90312-B](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90312-B)
6. A.H. Chokshi, A.K. Mukherjee, T.G. Langdon. Mater. Sci. Eng., R.10, 6, 237 (1993). [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90009-R](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90009-R)
7. T.G. Langdon. Key Eng. Mater., 97–98, 109 (1994). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.97-98.109>
8. M.F. Ashby, R.A. Verral. Acta Met. 21, 2, 149 (1973) [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90057-6)
9. R.C. Gifkins. Metall. Trans., 7A, 8, 1225 (1976).



<https://doi.org/10.1007/BF02656607>

10. R.C. Gifkins. J. Mater. Sci., 13, 9, 1926 (1978).

<https://doi.org/10.1007/BF00552899>

11. О.А. Кайбышев. Сверхпластичность промышленных сплавов. Металлургия, М. (1978), 730 с.

12. Р.И. Кузнецова. ФММ, 45, 3, 641 (1978).

13. Р.И. Кузнецова, Н.Н. Жуков. ФММ, 44, 6, 1277 (1977).

14. Р.И. Кузнецова, Н.Н. Жуков. ФММ, 47, 1281 (1979).

15. Н.Н. Жуков, Р.И. Кузнецова, В.П. Пойда. ФММ, 48, 6, 1282 (1979).

16. Р.И. Кузнецова, Н.Н. Жуков, В.П. Пойда. Металлофизика, 3, 5, 46 (1983).

17. Р.И. Кузнецова, В.П. Пойда. УФЖ, 30, 3, 388 (1985).

18. В.П. Пойда, Р.И. Кузнецова, Т.Ф. Сухова, Н.К. Ценев, А.И. Письменная. Металлофизика, 12, 1, 44 (1990).

19. Р.И. Кузнецова, В.В. Брюховецкий, В.П. Пойда, Т.Ф. Сухова. Металлофизика и новейшие технологии, 17, 8, 64 (1995).

20. В.П. Пойда, Р.И. Кузнецова, В.В. Брюховецкий, Н.К. Ценев, Т.Ф. Сухова. Металлофизика и новейшие технологии, 23, 8, 1003 (2001).

21. K. Higashi. Mater. Sci. Technol., 16, 11-12, 1320 (2000).

22. K. Higashi, M. Mabuchi, T.G. Langdon. Is. Inter., 36, 12, 1423 (1999).

23. C.L. Chen, M.J. Tan. Materials Science and Engineering, A298, 235 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(00\)00193-4](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(00)00193-4)

24. M. Mabuchi, H.G. Jeong, K. Hiraga, K. Higashi. Interface Sci., 4, 3 - 4, 357 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00240254>

25. M. Wang, H.Z. Guo, Y.J. Liu. Materials Science Forum, 551 - 552, 645 (2007). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.551-552.645W>

26. D. Cao, X.P. Lu, H. Conrad. Acta Mater., 44, №2, 697 (1996). [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00176-X](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00176-X)

27. K.A. Padmanabhan, S. Balasivanandha Prabu, R.R. Mulyukov, Ayrat Nazarov, R.M. Imayev, S. Ghosh. Chowdhury Superplasticity: Common Basis for a Near - Ubiquitous Phenomenon, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg (2018), 526 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31957-0>

28. Chuan Ting Wang, Zheng Li, Jing Tao Wang, Terence G. Langdon. Superplasticity in Advanced Materials - ICSAM 2023 Materials Research Forum LLC Materials Research Proceedings, 32, 3 (2023). <https://doi.org/10.21741/9781644902615-1>

29. В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда, Р.И. Кузнецова, В.Ф. Клепиков. Металлофиз. новейшие технологии, 24, 10, 1397 (2002).

30. А.В. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.И. Кузнецова, В.Ф. Клепиков, Д.Л. Воронов, Т.Б. Любичкая. Физика металлов и металловедение, 99, 2, 105 (2005).

31. В.П. Пойда, А.В. Пойда. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика», 36, 14 (2022). <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-02>

32. В.П. Пойда, Д.Е. Милая, А.В. Пойда, В.В. Брюховецкий, Р.В. Сухов. Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение», 105 (92), 139 (2014).

33. D.E. Milaya, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda. Вісник ХНУ, серія «Фізика», 29, 29 (2016).

34. Д.С. Мила, В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, А.В. Пойда. Металлофизика та новітні технології, 42, 4, 511 (2020).

[https://doi.org/10.15407/m\(nt.42.04.0511](https://doi.org/10.15407/m(nt.42.04.0511)

35. В.П. Пойда, А.В. Пойда, Д.С. Мила. Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика», 37, 30 (2022). <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-37-03>

36. Д.Е. Педун, В.П. Пойда, Т.Ф. Сухова, А.П. Самсоник, В.В. Литвиненко, Е.Л. Спиридонов. Вісник ХНУ, серія «Фізика», 16, 1019, 63 (2012).

37. A.V. Poyda, A.V. Zavooveev, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, D.E. Milaya, R.V. Sukhov. Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, серія «Фізика», 1158, 22, 23 (2015).

38. И.Н. Фридляндер, К.В. Чуистов, А.Л. Березина, Н.И. Колобнев. Алюминий-литиевые сплавы. Структура и свойства. Наукова думка, Киев (1992), 192 с.

39. В.Н. Щерба. Прессование алюминиевых сплавов, Интернет Инжиниринг, М. (2001), 768 с.

40. М. Беккерт, Х. Клемм. Способы металлографического травления: Справ. изд. / Пер. с нем. Металлургия. М. (1988), 400 с.

41. С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография, Металлургия, М. (1976), 272 с.

42. А.В. Пойда, А.В. Завдоев, В.П. Пойда, В.В. Брюховецкий, Д.Е. Милая. Доповіді НАН України, 2, 54. (2016).

#### REFERENCES

1. J.W. Edington, K.N. Melton, C.P. Cutler. Superplasticity. Prog. In Mat. Sci, 21, 2, 61 (1976). [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(76\)90005-0](https://doi.org/10.1016/0079-6425(76)90005-0)

2. Superplastic Forming of Structural Alloys, Ed. by N. Paton, K. Hamilton: Transl. from English, Metallurgy, M. (1985), 218 p.

3. M. Suery, A.K. Mukherjee. Creep Behav. Cryst. Solids, Swansea, 3, 137 (1985).

4. O.D. Sherby, J. Wodsworth. Progress in Materials Science, 33, 169 (1989).

5. T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng., A137, 1 (1991). [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90312-B](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90312-B)

6. A.H. Chokshi, A.K. Mukherjee, T.G. Langdon. Mater. Sci. Eng., R.10, 6, 237 (1993). [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90009-R](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90009-R)

7. T.G. Langdon. Key Eng. Mater., 97-98, 109 (1994). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.97-98.109>

8. M.F. Ashby, R.A. Verral. Acta Met. 21, 2, 149 (1973). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(73\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90057-6)

9. R.C. Gifkins. Metall. Trans., 7A, 8, 1225 (1976). <https://doi.org/10.1007/BF02656607>

10. R.C. Gifkins. J. Mater. Sci., 13, 9, 1926 (1978). <https://doi.org/10.1007/BF00552899>

11. О.А. Kaibyshev. Superplasticity of industrial alloys, Metallurgy, M. (1978), 730 p. (In Russian).

12. R.I. Kuznetsova. FMM, 45, 3, 641 (1978). (In Russian).

13. R.I. Kuznetsova, N.N. Zhukov. FMM, 44, 6, 1277 (1977). (In Russian).

14. R.I. Kuznetsova, N.N. Zhukov. FMM, 47, I6, 1281 (1979). (In Russian).

15. N.N. Zhukov, R.I. Kuznetsova, V.P. Poyda. FMM, 48, 6, 1282 (1979). (In Russian).

16. R.I. Kuznetsova, N.N. Zhukov, V.P. Poyda. *Metallofizika*, 3, 5, 46 (1983). (In Russian).
17. R.I. Kuznetsova, V.P. Poyda. *Ukrainian Physical Journal*, 30, 3, 388 (1985). (In Russian).
18. V.P. Poyda, R.I. Kuznetsova, T.F. Sukhova, N.K. Tsenev, A.I. Pis'mennaya. *Metallofizika*, 12, 1, 44 (1990). (In Russian).
19. R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetskiy, V.P. Poyda, T.F. Sukhova. *Metallofizika i noveyshiye tekhnologii*, 7, 8, 64 (1995). (In Russian).
20. V.P. Poyda, R.I. Kuznetsova, V.V. Bryukhovetskiy, N.K. Tsenev, T.F. Sukhova. *Metallofizika I noveyshiye tekhnologii*, 23, 8, 1003 (2001). (In Russian).
21. K. Higashi. *Mater. Sci. Technol.*, 16, 11 - 12, 1320 (2000).
22. K. Higashi, M. Mabuchi, T.G. Langdon. *Is. Inter.*, 36, 12, 1423 (1999).
23. C.L. Chen, M.J. Tan, *Materials Science and Engineering*, A298, 235 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(00\)00193-4](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(00)00193-4)
24. M. Mabuchi, H.G. Jeong, K. Hiraga, K. Higashi. *Interface Sci.*, 4, 3 - 4, 357 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00240254>
25. M. Wang, H.Z. Guo, Y.J. Liu. *Materials Science Forum.*, 551 - 552, 645 (2007). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.551-552.645W>
26. D. Cao, X.P. Lu, H. Conrad. *Acta Mater.*, 44, 2, 697 (1996). [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00176-X](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00176-X)
27. K.A. Padmanabhan, S. Balasivanandha Prabu, R.R. Mulyukov, Ayrat Nazarov, R.M. Imayev, S. Ghosh. *Chowdhury Superplasticity: Common Basis for a Near - Ubiquitous Phenomenon*, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg (2018), 526 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-31957-0>
28. Chuan Ting Wang, Zheng Li, Jing Tao Wang, Terence G. Langdon. *Superplasticity in Advanced Materials - ICSAM 2023 Materials Research Forum LLC Materials Research Proceedings*, 32, 3 (2023). <https://doi.org/10.21741/9781644902615-1>
29. V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda, R.I. Kuznetsova, V.F. Klepikov. *Metallofiz. Noveyshiye tekhnologii*, 24, 10, 1397 (2002). (In Russian).
30. A.V. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, R.I. Kuznetsova, V.F. Klepikov, D.L. Voronov, T.B. Lyubitskaya. *Physics of metals and metallography*, 99, 2, 105 (2005). (In Russian).
31. V.P. Poyda, A.V. Poyda. *The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics"*, 36, 14 (2022). <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-36-02> (in Ukrainian).
32. V.P. Poyda, D.Ye. Milaya, A.V. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, R.V. Sukhov. *Problems of atomic science and engineering. Series "Physics of Radiation Damage and Radiation Materials Science"*, 105, 4 (92), 139 (2014). (In Russian).
33. D.E. Milaya, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda. *The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics"*, 29, 29 (2016).
34. D.Ye. Myla, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, A.V. Poyda. *Metallofizyka ta novitni tekhnolohiyi*. 42, 4, 511 (2020). [https://doi.org/10.15407/m\(nt.42.04.0511](https://doi.org/10.15407/m(nt.42.04.0511) (in Ukrainian).
35. V.P. Poyda, A.V. Poyda, D.Ye. Myla. *The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics"*, 37, 30 (2022) <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2022-37-03> (in Ukrainian).
36. D.E. Pedun, V.P. Poyda, T.F. Sukhova, A.P. Samsonyk, V.V. Lytvynenko, E.L. Spyrudonov. *The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics"*, 16, 1019, 63 (2012). (In Russian).
37. A.V. Poyda, A.V. Zavadoveev, V.P. Poyda, V.V. Bryukhovetskiy, D.E. Milaya, R.V. Sukhov. *The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University, Series "Physics"*, 1158, 22, 23 (2015).
38. I.N. Fridlyander, K.V. Chuistov, A.L. Berezina, N.I. Kolobnev. *Aluminum-lithium alloys. Structure and properties*. Naukova dumka, Kiyev (1992), 192 p. (In Russian).
39. V.N. Shcherba. *Pressing of aluminum alloys*, *Intermet Engineering*, M. (2001), 768 p. (In Russian).

## **MECHANICAL BEHAVIOR AND MECHANISMS OF SUPERPLASTIC DEFORMATION OF ALUMINUM ALLOYS EXHIBITING THE EFFECT OF STRUCTURAL SUPERPLASTICITY IN SOLID AND IN SOLID-LIQUID STATES**

V.P. Poyda<sup>1</sup>, A.V. Poyda<sup>2</sup>, D.Ye. Myla<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" NAS of Ukraine, 1 Akademichna St., 61108 Kharkiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Institute of Electrophysics & Radiation Technologies NAS of Ukraine, 28Chernyshevska St., p/o box 8812, 61002 Kharkiv, Ukraine.*

*E-mail: volodymyr.poyda@karazin.ua*

Received on September 21, 2023. Reviewed on November 03, 2023.

Accepted for publication on November 05, 2023.

The article presents the results of research aimed at summarizing experimental data on the mechanical behavior, structural state and mechanisms of superplastic deformation of aluminum alloys Al-4 wt.% Ge, Supral, 1420T, 1933. The

study of characteristic types of microstructures of samples deformed under optimal conditions showed that the average grain size  $d_{av}$  in samples of Supral and 1420T alloys increases slightly. It is revealed that in the course of the superplastic deformation of Al-4 wt.% Ge and 1933 alloy samples, recrystallization takes place intensively, it leads to an increase in the initial grain sizes. Cavitation accumulates in the samples of all studied alloys during the superplastic flow. It is revealed that the superplastic flow of the working part of the samples of the studied alloys was uniform at the macroscopic level. The flow took place with high stability. Alloy samples failed quasi-brittlely without the formation of a neck. In the samples of alloys 1420T and 1933 during the superplastic deformation, structural changes occur, which are probably associated with the local melting of the alloys. The viscous flow of the metastable liquid-solid phase localized at the grain boundaries leads to the formation of fibrous structures in cavities and cracks. The study of the deformation relief of samples gives reason to claim that their superplastic deformation was performed due to the manifestation of cooperative development of deformation and accommodation mechanisms, namely grain boundary sliding, intragranular dislocation sliding and diffusion creep. The contribution of grain boundary sliding to the overall deformation of the samples was analyzed, as well as the likely influence of liquid phase fragments on the mechanism of superplastic deformation of samples that exhibit the effect of structural superplasticity in the solid-liquid state.

**Key words:** *aluminum alloys, ultrafine-grained structure, superplastic deformation, deformation mechanisms, grain boundary sliding, fibrous structures.*

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-05>

UDC 372.853

PACS numbers: 01.40.ha

## ЗАСОБИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ НАВЧАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НА ЗАГАЛЬНОМУ ПРАКТИКУМІ З ФІЗИКИ

Ю.В. Литвинов , А.Ю. Федоненко 

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

*E-mail: [alina.fedonenko@student.karazin.ua](mailto:alina.fedonenko@student.karazin.ua)*

Надійшла до редакції 10 жовтня 2023 р. Переглянуто 17 листопада 2023 р.

Прийнято до друку 25 листопада 2023 р.

У роботі наведено результат модернізації обладнання та методики виконання робіт лабораторного практикуму з загальної фізики. Модернізація виконувалась з метою надання роботам практикуму елементів дослідницької діяльності. На прикладі тематично споріднених лабораторних робіт з розділу «Електрика і магнетизм» показано, що поєднання декількох лабораторних робіт в одне дослідження електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів дає можливість отримати більш глибокі знання про об'єкт дослідження та сприяє розвитку навичок дослідницької діяльності у студентів – фізиків.

У роботі досліджувались напівпровідникові діоди, виготовлені за різними технологіями: діод Шотткі MBR2045, високовольтний р – і – п діод СТТН6012 та діод з р – п переходом D92 – 02. Дослідження складалось з вивчення вольт – амперних, вольт – фарадних характеристик та температурних залежностей зворотного струму кожного із вказаних виробів. Результати вимірювань оброблялись з використанням сучасних теоретичних моделей напівпровідників.

Обладнання та навички, отримані студентами при виконанні таких комплексних лабораторних робіт, можуть бути використані в дослідницькій роботі за наявності відповідних завдань.

**Ключові слова:** напівпровідник, діод Шотткі, бар'єрна ємність, концентрація носіїв заряду, ширина забороненої зони, лабораторний практикум із загальної фізики.

**Як цитувати:** Ю.В. Литвинов, А.Ю. Федоненко. Засоби та методика проведення навчальних досліджень на загальному практикумі з фізики. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 39, 2023, 60–66. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-05>

**In cites:** Y.V. Litvinov, A.Y. Fedonenko. Means and methods of conducting educational research at the general practicum in physics. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 60–66. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-05> (in Ukrainian).

Напівпровідникові матеріали є основою сучасної електроніки. Технології виробництва напівпровідникових приладів передбачають не тільки модифікацію вихідних матеріалів з метою надання потрібних властивостей, а й безліч технічних рішень з їх виготовлення, що враховується змістом освіти майбутніх інженерів – фізиків. Вивчення методів дослідження властивостей і самих властивостей напівпровідників є актуальним навчальним завданням [1]. В роботі досліджувались напівпровідникові діоди, виготовлені за різними технологіями: діод Шотткі MBR2045, високовольтний р – і – n діод STTH6012 та діод з р – n переходом D92 – 02. Декілька лабораторних робіт були поєднані в одне дослідження. Передбачалося, що такий підхід до вивчення напівпровідників сприяє формуванню всебічних знань про об'єкт дослідження та розвитку у студентів – фізиків навичок дослідницької діяльності.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження проводились методами вивчення вольт – амперних характеристик (ВАХ), вольт – фарадних характеристик (ВФХ) та температурних залежностей зворотного струму діодів.

За ВАХ визначалися статичні та диференціальні параметри напівпровідникових приладів у будь – якій точці залежності, механізм провідності переходу, тип та механізм пробою. Напівлогарифмічна залежність струму від прикладеної напруги  $\ln(I) = f(U)$  повинна бути лінійною й не залежати від частоти. Аналогічна вимога накладається й на залежності ємності від прикладеної напруги у координатах  $C - U$ ,  $C_B^{-k} = f(U_{зв})$ . ВФХ напівпровідникового пристрою дозволяє визначити ряд параметрів напівпровідникових матеріалів: тип провідності, концентрацію легуючих домішок  $N_B$ , характеристики глибоких рівнів, генераційний час життя нерівноважних носіїв заряду, густину поверхневих станів та їх розподіл за енергіями, товщину діелектрика, напругу плоских зон [2]. Метод ВФХ засновано на залежності ширини області просторового заряду (ОПЗ) діоду від прикладеної напруги зміщення.

Щодо останнього зі згаданих методів, за температурною залежністю зворотного струму можна визначити енергію активації  $\Delta E_\alpha$  та механізм зворотного струму. Енергія активації температурної залежності дифузійного струму повинна дорівнювати енергії ширини забороненої зони  $\Delta E_\alpha = E_g$ . Експеримент часто показує інший результат: значення енергії активації  $\Delta E_\alpha$  виявляється меншою від  $E_g$ , але більшою за половину ширини забороненої зони:  $0.5E_g < \Delta E_\alpha < E_g$ .

Температурна залежність сили зворотного струму була отримана при сталому значенні зворотної напруги  $U = 12$  В в температурному діапазоні від 30 °С до 90 °С. Досліджуваний діод було поміщено в калориметр.

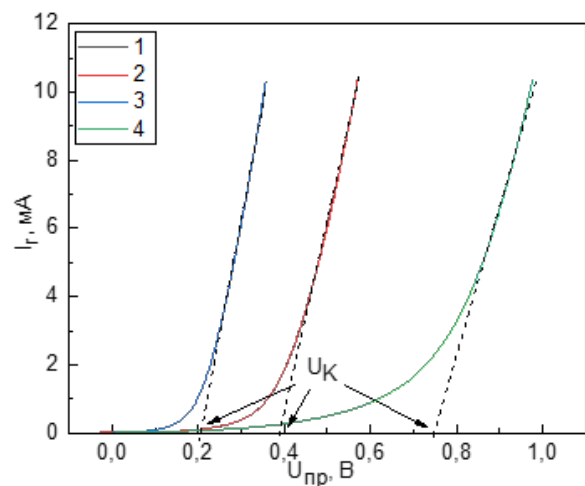
## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 1. Вивчення вольт – амперних характеристик діодів

Для визначення механізмів переносу заряду у різних типах напівпровідникових приладів були зняті ВАХ для чотирьох зразків: для двох діодів D92 різних фірм та років виготовлення, діоду Шотткі MBR2045 та високовольтного діоду STTH6012.

За експериментальними даними побудовано прямі гілки для досліджуваних діодів. Графіки залежності прямого струму від прямого зміщення наведено на рис. 1. Пунктирними лініями екстрапольовано лінійну ділянку прямої гілки ВАХ до перетину з віссю напруги. Точка перетину визначає контактну різницю потенціалів (з точністю до теплового потенціалу) [2]. Для досліджуваних діодів відповідно отримано значення контактної різниці потенціалів:  $U_{K,1} = U_{K,2} = 0.39$  В,  $U_{K,3} = 0.205$  В,  $U_{K,4} = 0.746$  В, де індекс вказує номер зразка.

Графіки залежності для зразків 1 та 2 співпадають.



**Рис. 1.** Графіки залежності прямого струму від напруги  $I_r(U_{пр})$  для зразків 1–4 досліджуваних діодів. Пунктиром показано екстраполяцію до перетину з віссю напруги.

**Fig. 1.** Dependence of direct current on voltage  $I_r(U_{пр})$  for samples 1–4 of the investigated diodes. The dotted line shows the extrapolation to the intersection with the stress axis.

З графіку залежності  $I_r(U_{пр})$  видно, що при  $U > k_B T/q$  спостерігаються прямолінійні ділянки, що апроксимовані прямою [2].

На рисунку 2 наведено залежність прямого струму від напруги у напівлогарифмічних координатах  $\ln I_r(U_{пр})$ . Фактор неідеальності для кожної з прямолінійних ділянок, згідно з [2], обчислюється за формулою:

$$m = \frac{q}{k_B T} \frac{U_2 - U_1}{\ln \frac{I_2}{I_1}}, \quad (1)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана,  $T = 295$  К – температура, при якій проводилися вимірювання,  $q$  – заряд електрона,  $U_2, U_1$  та  $I_2, I_1$  – значення прямої напруги та прямого струму, визначені з графіка залежності прямого струму від напруги у напівлогарифмічних координатах  $\ln I_r(U)$ .

Значення фактору неідеальності дозволить зробити висновок про основну складову струму на даному рівні інжекції.

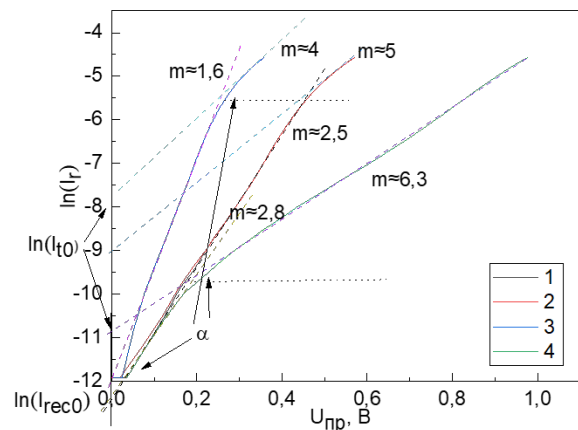
Значення  $m$  близькі до 2 вказують на переважання генераційного механізму провідності, який є характерним для діодів при малих значеннях прикладеної напруги.

У [2, 3] відзначається, що великі значення ( $m > 2$ ) характеризують тунельний механізм протікання струму. З графіку видно, що зміна механізмів відбувається зі збільшенням напруги. Вірогідно, для зразка 4 механізм переносу заряду є тунельним  $m = 2.8$ , що є характерним для широких р – n переходів. Найтонший перехід серед досліджуваних діодів характерний для діоду Шоттки, що впливає на низьке, порівняно з іншими, значення фактору неідеальності в області низьких напруг. Зі збільшенням значення струму  $m$  зростає за рахунок спаду напруги на опорі бази. Екстраполяція зазначених лінійних ділянок до перетину з віссю ординат визначає відповідні струми насичення для тунельного механізму та механізму рекомбінації.

Графіки зворотних гілок ВАХ у координатах  $I_{об}(U_{зв})$  для досліджуваних діодів наведено на рисунку 3. Згідно до дифузійної теорії зворотній струм повинен виходити до насичення, чого на отриманих залежностях не спостерігається. Цей факт можна пояснити особливостями матеріалу діодів: у германієвих діодах спостерігається насичення зворотної гілки ВАХ, а у діодах на основі кремнію зворотній струм не насичується.

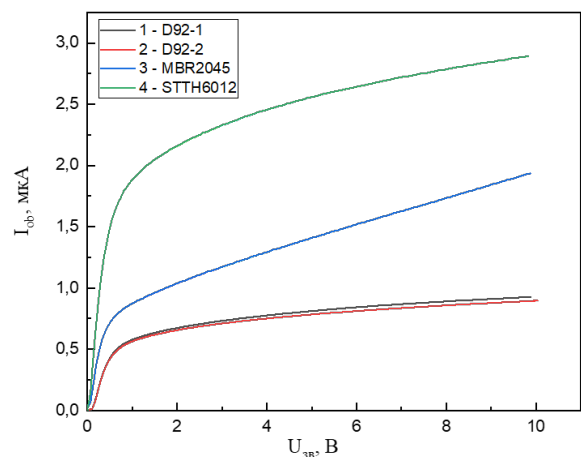
Екстраполяція зазначених лінійних ділянок до перетину з віссю ординат визначає відповідні струми насичення для тунельного механізму –  $I_{t0}$  та механізму рекомбінації –  $I_{rec0}$ .

Дані обчислень показані в таблиці 1.



**Рис. 2.** Графік залежності прямого струму від напруги у напівлогарифмічних координатах  $\ln I_r(U)$  для зразків 1–4. Пунктиром підкреслено лінійні ділянки залежності, кожна з яких характеризує механізм провідності діоду в певному інтервалі напруги. Стрілками вказані значення струмів насичення для механізму рекомбінації  $I_{rec0}$  та тунельного механізму  $I_{t0}$ .

**Fig. 2.** Dependences of direct current on voltage in semi – logarithmic coordinates  $\ln I_r(U)$  for samples 1–4. Linear sections of dependence, each of which characterizes the mechanism of diode conduction in a certain voltage range, are underlined with a dotted line. Arrows indicate values of saturation currents for the recombination mechanism  $I_{rec0}$  and the tunneling mechanism  $I_{t0}$ .



**Рис. 3.** Зворотні гілки ВАХ для зразків 1–4, побудовані за результатами експерименту.

**Fig. 3.** Reverse branches of the  $I - V$  curve for samples 1–4, built according to the results of the experiment.

Таблиця 1.

Значення струмів насичення для рекомбінаційного  $I_{rec0}$  та тунельного  $I_{t0}$ . механізмів провідності зразків 1–4.

№ зразка	$I_{rec0}$ , мкА	$I_{t0}$ , мкА
1	4.140	119.53
2	4.140	119.53
3	6.174	423.55
4	4.230	19.40

**2. Вивчення вольт – фарадних характеристик діодів**

Графік залежності бар’єрної ємності від напруги зміщення діоду Шоттки, побудований за результатами експерименту, показаний на рисунку 4.

Вольт – фарадна характеристика у логарифмічних координатах  $\lg C_B = f(\lg(U + U_K))$  є прямою і використовується для визначення типу переходу: якщо тангенс кута нахилу  $\text{tg } \alpha$  дорівнює 0.5, то перехід є різким, якщо  $\text{tg } \alpha = 1/3$  – перехід плавний. У випадку різкого переходу будують залежність ємності від напруги у координатах  $C^{-2}(U_{зв})$  та за тангенсом його нахилу визначають концентрацію легуючої домішки [2]:

$$\text{tg } \alpha = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_B q S} = \frac{\Delta(C_B^{-2})}{\Delta U_{зв}}, \quad (2)$$

де  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність напівпровідника,  $\epsilon_0$  – діелектрична стала,  $S$  – площа контакту досліджуваного діоду.

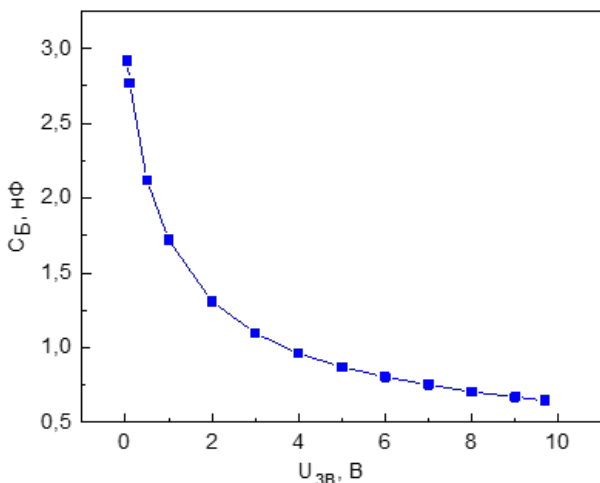


Рис. 4. Графік залежності бар’єрної ємності від зворотної напруги  $C_B = f(U_{зв})$  для діоду Шоттки.

Fig. 4. Dependence of the barrier capacity on the reverse voltage  $C_B = f(U_{зв})$  for the Schottky diode.

Якщо ж перехід плавний, за нахилом залежності  $C_B^{-3}(U_{зв})$  визначається градієнт концентрації домішки в базі  $a = \frac{dN_B}{dx} = N_B'$ :

$$\text{tg } \alpha = \frac{12}{(\epsilon\epsilon_0)^2 N_B' q S} = \frac{\Delta(C_B^{-3})}{\Delta U_{зв}}. \quad (3)$$

Графік залежності  $\lg C_B = f(\lg(U_{зв}))$  наведено на рисунку 5. За значенням тангенсу нахилу можна визначити характер досліджуваного переходу. Значення  $n = \text{tg } \alpha \approx 0.5$  свідчить про те, що перехід є різким. З рисунка 5 видно, що теорія [2] передбачає результат при великих зміщеннях, а при малих зміщеннях спостерігається відхилення від лінійної залежності [4].

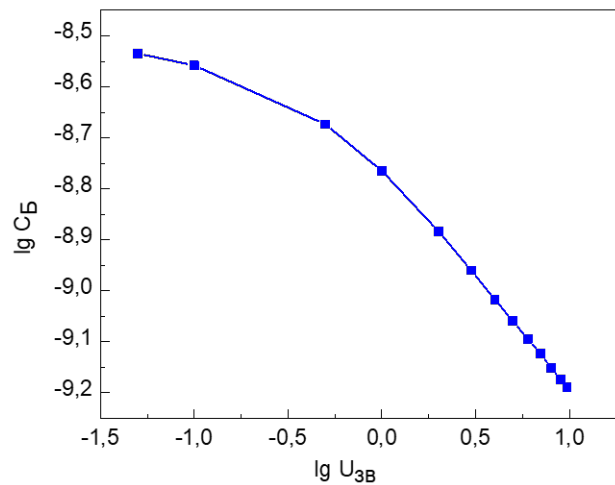


Рис. 5. Графік залежності бар’єрної ємності від зворотної напруги у логарифмічних координатах  $\lg C_B = f(\lg(U_{зв}))$  для діоду Шоттки.

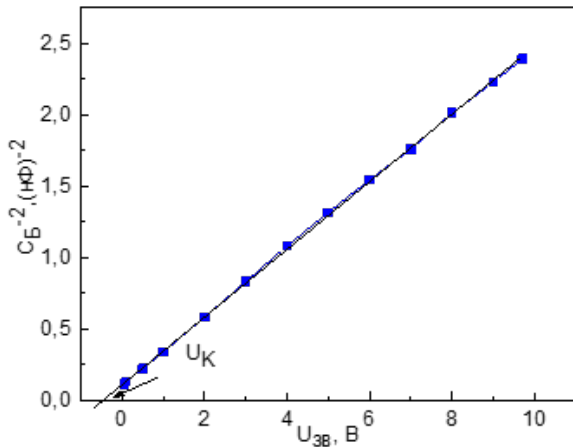
Fig. 5. Dependence of the barrier capacitance on the reverse voltage in logarithmic coordinates  $\lg C_B = f(\lg(U_{зв}))$  for a Schottky diode.

Концентрацію домішок в базі та контактну різницю потенціалів визначають за нахилом залежності  $C^{-2}(U_{зв})$  та точкою перетину з віссю абсцис відповідно [4]. На рисунку 6 показано графік залежності  $C^{-2}(U_{зв})$ . Прямолінійні ділянки свідчать про рівномірний розподіл домішок в матеріалі бази [2, 3].

За результатами обчислень отримано значення дифузійного потенціалу  $U_K = 0.5$  В, що збігається з результатами досліджень Si – Al контакту інших авторів.

Для різкого переходу концентрація легуючої домішки  $N_B$ , враховуючи розміри та матеріал (кремній  $\epsilon = 12$ ) діоду, обчислюється за формулою:

$$N_B = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 \alpha q S^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\Delta(C_B^{-2})}{\Delta U_{3B}} q S^2}. \quad (4)$$



**Рис. 6.** Графік залежності бар'єрної ємності від зворотної напруги у координатах  $C_B^{-2}(U_{3B})$  для діоду Шоттки.

**Fig. 6.** Dependence of the barrier capacitance on the reverse voltage in the coordinates  $C_B^{-2}(U_{3B})$  for the Schottky diode.

За результатами роботи, викладеними у [5], нелінійність графіка може бути пояснена надлишковою ємністю, а концентрацію носіїв заряду  $n_i$  можна обчислити за формулою:

$$U_K = \frac{2k_B T}{q} \ln \frac{N_B}{n_i}, \quad (5)$$

$$n_i = N_B e^{-\frac{qU_K}{2k_B T}}. \quad (6)$$

Визначимо ширину забороненої зони  $E_g$  з урахуванням ефективних мас носіїв ( $m_n^* = 1.08 m_e$ ,  $m_p^* = 0.56 m_e$ , де  $m_e$  – маса електрона) для кремнію:

$$n_i = 4.9 \times 10^{15} \left( \frac{m_n^* m_p^*}{m_e^2} \right)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}, \quad (7)$$

$$E_g = 2k_B T \ln \frac{4.9 \times 10^{15}}{n_i} \left( \frac{m_n^* m_p^*}{m_e^2} \right)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

Вище викладена задача вирішується якщо значення площі контакту метал – напівпровідник відоме. Оскільки в нашому випадку вивчалися промислові електронні компоненти, площа контакту яких невідома, пропонується розв'язати зворотну задачу: знайти площу контакту за відомою шириною забороненої зони  $E_g$ .

Табличне значення ширини забороненої зони для кремнію  $E_g = 1.12$  еВ. Враховуючи це, знайдемо концентрацію носіїв заряду:

$$n_i = 4.9 \times 10^{15} \left( \frac{m_n^* m_p^*}{m_e^2} \right)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (9)$$

Отримане значення становить:  $n_i = 4.706 \times 10^9$  см<sup>-3</sup>.

Далі визначимо концентрацію домішок у базі:

$$N_B = n_i e^{\frac{qU_K}{2k_B T}}. \quad (10)$$

$N_B = 8.706 \times 10^{13}$  см<sup>-3</sup>.

Тоді площа контакту:

$$S = \sqrt{\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\Delta(C_B^{-2})}{\Delta U_{3B}} N_B q}}. \quad (11)$$

Значення площі переходу досліджуваного діоду Шоттки, обчислене за формулою (11), складає  $S = 2.39$  мм<sup>2</sup>, що добре корелює із значенням, вказаним у технічній документації виробника [6].

### 3. Температурні характеристики зворотного струму діоду Шоттки

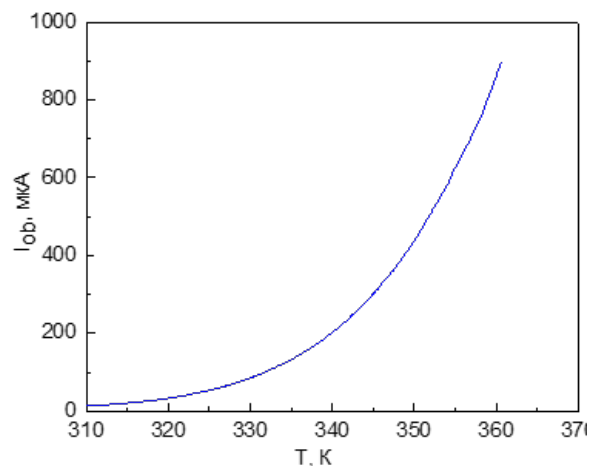
Залежність зворотного струму від температури діоду визначається експонентою:

$$I_{ob} \sim e^{-\frac{E_g}{k_B T}}. \quad (12)$$

Звідси енергію його активації можна визначити за тангенсом кута нахилу залежності  $\ln I_{ob}(1/T)$ :

$$\Delta E_a = k_B \frac{\Delta \ln(I_{ob})}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (13)$$

Графік температурної залежності зворотного струму  $I_{ob}(T)$  наведено на рисунку 7.



**Рис. 7.** Графік температурної залежності зворотного струму  $I_{ob}(T)$  для діоду Шоттки.

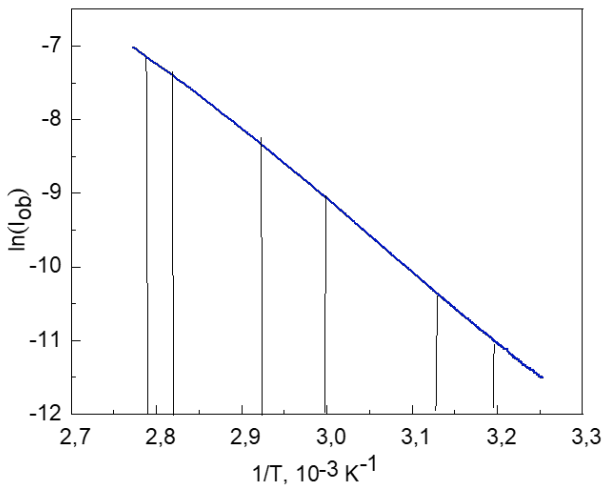
**Fig. 7.** Temperature dependence of the reverse current  $I_{ob}(T)$  for the Schottky diode.



За експериментальними даними побудовано графіки залежності логарифму зворотного струму від зворотної температури  $\ln I_{ob}(1/T)$  – рисунок 8. За кутом нахилу даної залежності було визначено енергію активації зворотного струму  $\Delta E_{\alpha}$  для трьох обраних температурних ділянок з використанням співвідношення:

$$\Delta E_{\alpha} = k_B \frac{\Delta \ln(I_{ob})}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (14)$$

Результати обчислень подано у таблиці 2.



**Рис. 8.** Графік температурної залежності зворотного струму в напівлогарифмічних координатах  $\ln I_{ob}(1/T)$  для діода Шотткі.

**Fig. 8.** Temperature dependence of the reverse current in semi – logarithmic coordinates  $\ln I_{ob}(1/T)$  for the Schottky diode.

Таблиця 2.

Енергія активації зворотного струму діоду Шотткі в трьох температурних інтервалах.

Температурний інтервал $\Delta \left(\frac{1}{T}\right) 10^{-3}, K^{-1}$	$\Delta \ln(I_{ob})$	$\Delta E_{\alpha}, eV$
0.029	0.216	0.686
0.070	0.730	0.890
0.068	0.640	0.800

За значенням  $\Delta E_{\alpha}$  можна визначити механізм виникнення зворотного струму. Для кремнію значення

ширини забороненої зони складає  $E_g = 1.12$  еВ. З таблиці 1 видно, що значення енергії активації для усіх розглянутих температурних інтервалів лежить в інтервалі  $0.5E_g < \Delta E_{\alpha} < E_g$ . Отже, згідно з описаною вище теорією, для досліджуваного діоду процес генерації електронів та дірок через рівні глибоких центрів визначає механізм виникнення зворотного струму.

На графіку залежності  $\ln I_{ob}(1/T)$  спостерігається злам з підвищенням температури, що може вказувати на зміну механізму протікання струму: за низьких температур переважає генераційна складова струму, а з ростом температури механізм буде змінюватися на дифузійний.

### ВИСНОВКИ

У статті наведено приклад вдосконалення робіт лабораторного практикуму із загальної фізики з метою підвищення їх ефективності. Показано, що поєднання декількох тематично споріднених робіт лабораторного практикуму в одне поглиблене дослідження зразків різними методами та обробка результатів вимірювань з використанням сучасних теоретичних моделей сприяють формуванню знань про об'єкт дослідження та розвитку навичок експериментальної діяльності.

### КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

### REFERENCES

1. Deen M.J., Pascal F. J. Mater Sci: Mater Electron, 17, 549 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10854-006-0001-8>
2. G.O. Andrushchak, A.I. Mostoyi, T.T. Kovaliuk, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk. Semiconductors, 52, 236 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063782618020185>
3. H. P. Parkhomenko, P. D. Maryanchuk. Technology and design in electronic equipment, 4-5, 29 (2016). <https://doi.org/10.15222/TKEA2016.4-5.29>
4. F. Boulgamh, A. Teliа, M. Remram, A. Djouambi Abdelbaki. In 7th WSEAS Int. Conf. on Mathematical Methods and Computational Techniques in Electrical Engineering, Sofia, 27-29/10/05 (2005), p. 245.
5. C. Yim, N. McEvoy, E. Rezvani, E. Kumar. Small, 8, 1360-4 (2012). <https://doi.org/10.1002/sml.201101996>
6. M. Adamowicz, S. Giziewski, J. Pietryka, Z. Krzeminski. IEEE Compatibi and Power Electron, (CPE), 144 (2011). <https://doi.org/10.1109/CPE.2011.5942222>

## **MEANS AND METHODS OF CONDUCTING EDUCATIONAL RESEARCH AT THE GENERAL PRACTICUM IN PHYSICS**

Y.V. Litvinov, A.Y. Fedonenko

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

*E-mail: [alina.fedonenko@student.karazin.ua](mailto:alina.fedonenko@student.karazin.ua)*

Received on October 10, 2023. Reviewed on November 17, 2023.

Accepted for publication on November 25, 2023.

The work presents the result of modernization of the equipment and methods of performing the work of the general physics laboratory practice. Modernization was carried out with the aim of giving the work of the workshop elements of research activity. Using the example of thematically related laboratory works from the section "Electricity and Magnetism", it is shown that the combination of several laboratory works into one study of the electrophysical properties of semiconductor materials provides an opportunity to gain deeper knowledge about the object of research and contributes to the development of research activity skills of physics students. The work investigated semiconductor diodes manufactured using different technologies: Schottky diode MBR2045, high-voltage p – i – n diode STTH6012 and diode with p – n junction D92 – 02. The study consisted of studying volt-ampere, volt-farad characteristics and temperature dependences of the reverse current of each of the specified products. The measurement results were processed using modern theoretical models of semiconductors. The equipment and skills acquired by students during the performance of such complex laboratory work can be used in research work if there are appropriate tasks.

**Keywords:** *semiconductor, Schottky diode, barrier capacitance, concentration of charge carriers, band gap, laboratory workshop on general physics.*

Original article

In print article


<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-06>

UDC 537.87

PACS numbers: 42.65.Ky; 42.65.Re

## ФІЗИКА: ПОДІЇ ТА ІМЕНА

### НОБЕЛІВСЬКА ПРЕМІЯ З ФІЗИКИ 2023

В.К. Бердута, Р.В. Вовк 

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

*E-mail: [rvvovk2017@gmail.com](mailto:rvvovk2017@gmail.com)*

Надійшла до редакції 12 жовтня 2023 р. Переглянуто 15 листопада 2023 р.

Прийнято до друку 17 листопада 2023 р.

Лауреатами Нобелівської премії з фізики 2023 року стали три дослідники: П'єр Агостіні (Університет штату Огайо, США), Ференц Крауш (Інститут квантової оптики Макса Планка і Мюнхенський університет Людвіга-Максиміліана, Німеччина) та Енн Л'Юїльє (Лундський університет, Швеція). Премію присуджено за розробку експериментальних методів, застосування яких дозволяє генерувати гранично короткі (атосекундні) лазерні імпульси світла для вивчення динаміки електронів у речовині. У статті подано відомості про науковий доробок цього річних нобелівських лауреатів, що «забезпечує людство новими інструментами для дослідження світу електронів усередині атомів чи молекул». Надано опис основоположних фізичних експериментів, якими лауреати започаткували новий науковий напрям — атосекундну фізику. За її розвитку світова наука отримала немало можливостей для вивчення різноманітних фундаментальних фізичних процесів і явищ, а також створення новітніх технологій, короткий огляд яких наведено в роботі. Надано опис відкритого лауреатами нового фізичного явища, яке було названо електронно-іонною реколізією.

**Ключові слова:** *Нобелівська премія з фізики 2023 року, атосекундна фізика, надкороткі лазерні імпульси, динаміка електронів, електронно-іонна реколізія.*

**Як цитувати:** *В.К. Бердута, Р.В. Вовк. Нобелівська премія з фізики 2023. Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 39. 2023, 67–72. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-06>*

**In cites:** *V.K. Berduta, R.V. Vovk. Nobel prize in physics 2023. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 39, 2023, 67–77. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39-06> (in Ukrainian).*

## ФІЗИКИ ЗАЗИРНУЛИ... У ПРИВАТНЕ ЖИТТЯ ЕЛЕКТРОНІВ

### Два в одному?

Зусиллями трьох фізиків, П'єра Агостіні, Ференца Крауша та Енн Л'Юїльє, які вже віднині здобули світове визнання, вдалося зазирнути в утаємничене життя-буття електронів, а саме: вони створили надкороткі лазерні імпульси, які здатні відслідковувати та фіксувати процеси всередині атомів і молекул. Звісно, таке досягнення наукова спільнота світу удостоїла Нобелівської премії. Оцінка праці фізиків висока, адже донині все те, що відбувалося з електронами у речовині, перебувало під сьома печатками.

Щоб відкрити сакральні печатки, докладалося чимало зусиль не одним поколінням науковців, проте — марно, але край необхідно. Оскільки «занурившись» в дослідження поведінки електрона в речовині світова наука отримала б чимало можливостей, які ще донедавна вважалися творчою вигадкою письменників-фантастів.

І ось надзвичайна подія таки сталася й віднині є закономірним явищем фізики, яке з часом набуде, образно кажучи, такої ж звичності, як земне тяжіння.

Окрім того, вчені, торуючи шлях до мікросвіту, який, як відомо, має здатність ділитися до безкінечності, цілком ґрунтовно натякнули й на те, що час, як неперервна величина, також має приховані, ще малодосліджені властивості ділитися до безкінечності, утворюючи нові терміни такої одиниці як секунда. Словом, мали за мету одне, а натрапили фактично на два відкриття, від усвідомлення яких навіть переконаний прагматик може стати невинним романтиком, оскільки горизонти пізнання світу не очікувано стають широкими й ваблять кожного, обіцяючи нові диво-відкриття. Приміром, матерія — а відтепер і час — здрібнюється до безкінечності, залишаючи невтомному досліднику... порожнечу!

А все розпочалося з того, що вищезгаданий трійці фізиків, які невтомно працювали над створенням надзвичайно коротких імпульсів світла, які б можна було використовувати для вимірювання швидких процесів електронів всередині атомів та молекул. Щоб уявити складність задуму фізиків, варто нагадати, у світі електронів зміни відбуваються настільки блискавично, що їх вимірюють кількома десятими часток атосекунди. Слід пояснити, що атосекунда настільки коротка, що в секунді їх стільки ж, скільки секунд сплигло з того часу, коли створився Всесвіт!..

Авжеж, задум сміливий, але доволі складний і, на перший погляд, недосяжний. Та все ж таки, завдяки наполегливості, П'єру Агостіні, Ференцу Краушу та Енн Л'Юїльє цьогорічним лауреатам Нобелівської премії таки поталанило отримати ультракороткі

світлові імпульси, які вимірюються саме в атосекундах! Неймовірно, але, як то кажуть, факт.

Що ж далі? Насамперед світова наука отримала неймовірно, фантастично можливість використовувати такі імпульси для отримання зображень процесів усередині... атомів та молекул. Тобто, надто мала величина — атосекунда — змогла прочинити важку браму за сімома печатками й перед науковцями світу відкрилися до цього часу невідомі та дивовижні процеси всередині атомів та молекул.

Цьогорічні лауреати провели експерименти, які демонструють метод отримання імпульсів світла, які є досить короткими, щоб зафіксувати зображення процесів всередині атомів і молекули. Природний часовий масштаб атомів неймовірно короткий. У молекулі атоми можуть рухатися і перетворюватися за мільйонні частки мільярдної частки секунди, фемтосекунди. Ці рухи можна вивчати за допомогою найкоротших імпульсів, які можна створити за допомогою лазера. Але коли цілі атоми рухаються, часовий масштаб визначається їхніми великими і важкими ядрами, які надзвичайно повільні порівняно з легкими та рухливими електронами.

Коли електрони рухаються всередині атомів або молекул, вони роблять це настільки швидко, що зміни розмиваються за фемтосекунду. У світі електронів положення та енергії змінюються зі швидкістю між одиницею і кількома сотень атосекунд, де атосекунда дорівнює одній мільярдній мільярдній секунди. Атосекундні імпульси дають змогу виміряти час, який потрібен електрону, щоб відтягнутися від атома, і перевірити, як час, який на це потрібний, залежить від того, наскільки міцно зв'язаний електрон з ядром атома. Можна реконструювати, як коливається розподіл електронів з одного боку в інший або з іншого місця в інше в молекулах і матеріалах; раніше їхня позиція могла бути визначена лише як середне.

Та це лише перший крок, ступивши який, вже неможливо зупинитися на шляху до визначеної мети. Образно кажучи, ледь прочинена брама у світ атомів та молекул дала можливість фізикам П'єру Агостіні, Ференцу Краушу та Енні Л'Юїльє не лише побачити на власні очі те, про що мріяли філософи античності, не кажучи вже про плеяду батьків-засновників квантової механіки, а й зафіксувати все те, що відбувається всередині атома та молекул.

За рахунок чого їм це вдалося?! Вони розробили методи генерації надзвичайно коротких імпульсів світла. Вони настільки короткі, що вимірюються, як вже було вище зазначено, атосекундами — це свого роду світовий рекорд часу. І саме завдяки надто короткому проміжку секунди, вчені отримали можливість фільмувати поведінку електрона у речовині.

Наразі важко переоцінити це досягнення. Можна бути впевненим, що з плином часу відкриття надаватиме все нові й нові можливості для науки та різних сфер виробництва. Саме на цьому й наголосили представники комітету Нобелівської премії: «Три лауреати Нобелівської премії з фізики 2023 року отримали визнання за їхні експерименти, які дали людству нові інструменти для дослідження світу електронів усередині атомів та молекул. Вони продемонстрували спосіб створення надзвичайно коротких імпульсів світла, які можуть бути використані для вимірювання швидких процесів, за яких електрони переміщуються або змінюють енергію», — наголошується у прес-релізі Нобелівського комітету. За словами експертів, відкриття лауреатів не лише допоможе науці розкривати механізми, керовані електронами, а й застосовуватиметься на практиці в електроніці, де важливі розуміння та контроль за поведінкою електронів у матеріалі, а також у медицині, де під час діагностування з метою розпізнавання молекулярного складу, можна буде використовувати атосекундні імпульси.

### НЕ СТАВСЯ ДО СЕКУНД ЗВЕРХНЬО

Отже, коли інтрига винаходу розкрита, справедливо було б, бодай стисло, розповісти про тернистий шлях до мети трьох науковців. З чого все розпочиналося? Що саме надихнуло на пошуки, умови яких не були такими обнадійливими?

Енн Л'Юїльє є професором атомної фізики Лундського університету (Швеція). На початку наукової діяльності вона вивчала теоретичну фізику та математику, але пізніше змінила напрямок на експериментальну фізику. У 1987 році Енн Л'Юїльє виявила, що при проходженні інфрачервоного лазерного випромінювання через благородний газ (група хімічних елементів) з'являється безліч різних обертонів світла. Кожен з них є світловою хвилею із заданою кількістю циклів для кожного циклу лазерного променя. Вони викликані взаємодією лазерного світла з атомами газу. Саме він дає електронам додаткову енергію, яка випромінюється у вигляді світла.

Це спостереження надихнуло Енн Л'Юїльє на подальше дослідження цього явища, заклавши основу для подальших відкриттів. У 2003 році вона разом зі своєю групою здолала світовий рекорд, створивши найменший лазерний імпульс довжиною всього 170 атосекунд.

Пер Агостіні – фізик-експериментатор. Він працює в університеті штату Огайо (США). У 2001 році Агостіні досліджував серію послідовних світлових імпульсів, кожен з яких тривав лише 250

атосекунд.

Ференц Крауш займається експериментальною фізикою у Мюнхенському університеті Людвіга-Максиміліана. Вивчав теоретичну фізику, електротехніку. Разом з групою вчених згенерував та виміряв перший атосекундний світловий імпульс, таким чином зробив власний внесок у зародження нової галузі фізики – атофізики. У ході експерименту було виділено одиночний світловий імпульс тривалістю 650 атосекунд.

### ЯК ФІЛЬМУЄТЬСЯ КІНО ПРО ЖИТТЯ ЕЛЕКТРОНА В РЕЧОВИНІ?

Слід нагадати, що у світі електронів зміни відбуваються за надзвичайно короткий проміжок часу, а саме: за кілька десятих атосекунди, а це (тільки уявіть!) становить одну квінтільйонну частину секунди, або ж 0,00000000000000001 секунди. Погодьтеся, масштаби та цифри вражають! Окрім того, в таких, надто стислих проміжках часу, варто виконати необхідну роботу, яка б пролила світло на чимало темних плям у фізиці.

То ж щоб зафіксувати зміни електронів, методів, які існували в арсеналі науки, було недостатньо. Через те перед лауреатами Нобелівської премії постало завдання знайти спосіб генерації надзвичайно коротких імпульсів світла, які можна було б за їхнім переконанням, використовувати для спостереження руху електронів в атомах або молекулах у режимі реального часу. Це відіграє ключову роль у розумінні загальних фізичних явищ або хімічних реакцій на атомному рівні. Такі атосекундні імпульси можна використовувати для створення своєї камери для запису фільмів усередині атомів та молекул у мегауповільненому режимі.

### СВЯЩЕННИЙ ГРААЛЬ У ФІЗИЦІ ЗНАЙШЛИ?

«Абсолютно всі процеси у світі розпочинаються з електронного переходу. Це священний Грааль, завдяки якому ми зможемо контролювати початковий час молекулярної реакції, а отже, у майбутньому контролювати і самі реакції», – мовила Енн Л'Юїльє під час церемонії оголошення результатів. — «Однак для того, щоб зняти такий фільм, потрібно було перш за все придумати такий принцип, за допомогою якого можна висвітлити атоми в молекулах. Щоб це обернулося реальністю, а не мрією варто було опанувати таку операцію як швидко вмикати та вимикати світло. Складність полягає в тому, що ні людина, ні механіка, а ні електроніка не спроможні опанувати таку швидкість, щоб так швидко включити і вимкнути світло. Для цього потрібні певні пристрої. І навіть уся та електроніка, яка була винайдена та впроваджена на той час, не могла забезпечити

необхідної тривалості імпульсів. Потрібен був новий принцип отримання таких коротких спалахів світла. Нам на допомогу прийшли потужні лазери, які можуть іонізувати атоми».

Приміром, щоб сфотографувати мотоцикліста під час перегонів та при подоланні перешкод на трасі й отримати нерозпливчаті, позбавлені чіткості світлини, потрібно встановити на апаратурі надто коротку витримку. Нагадаємо, що витримка — це період часу, на який буде відкриватися затвор фотоапарата під час зйомки. У ці частки секунд світло отримує доступ до матриці апарату. Якщо вона занадто тривала, то рухомі люди або предмети в кадрі вийдуть «змазаними», мають втрачену чіткість, розпливчатість. Саме в цьому й полягало ноу-хау лауреатів. Вони висвітлили надто короткими спалахами речовину і зробили знімок електрона. Також можна запустити хімічну реакцію й зафіксувати відео про рух електронів — і все це стало можливим завдяки атосекундним лазерам.

«Камера з короткою витримкою є найближчою звичною аналогією основної концепції атосекундної фізики. Коротка витримка гарантує, що матриця камери піддається впливу зовнішнього світу тільки протягом короткого інтервалу часу, що дозволяє робити чіткі фотографії об'єктів, що швидко рухаються. Однак навіть мікросекундний час експозиції найшвидшої у світі камери, здатної «заморозити рух» кулі, в мільярд разів повільніший, щоб зафіксувати електронні рухи всередині атомів, молекул чи наносхем», — розповів професор Крауш про свої дослідження виданню «GlobeNews».

Він упевнений, що вивчення та управління рухами електронів у перспективі дозволить довести швидкість обробки інформації до швидкості світла.

### **ТО ПРОВІДНИК, ТО ІЗОЛЯТОР, А МОЖЕ ЛКУВАТИ ОНКОЛОГІЮ**

Наразі важко та необачно перелічувати усі можливості застосування цього винаходу. Можна бути впевненим, що з часом вони набудуть чіткого й непохитного статусу й зроблять чимало добрих справ для людства.

Проте про одне із незвичних, можна сказати, парадоксальних застосувань, слід стисло розповісти. Мова йдеться про створення нових провідників електрики. Так, за допомогою атосекундних лазерів можна зафіксувати, як речовина з ізолятора може на нетривалий час стати провідником, а потім знову обернутися...ізолятором! Про такі метаморфози писали письменники-фантасти та мріяли вчені-романтики, а нині — це реальність світової науки.

Приміром, якщо на кремній посвітити коротким лазерним імпульсом, він перетворюється з діелектрика на провідник. Коли імпульс зникає, то відбувається

таке собі магічне перетворення провідника в діелектрик. Таке «диво» може знайти широке та ефективне застосування в роботі комп'ютерів з метою пришвидшення їхньої роботи.

За допомогою цього відкриття можна керувати хімічною реакцією, якщо знати, як електрон зміщується з одного кінця молекули до іншого. За допомогою спалахів світла можна направити електрон у потрібні місця молекули. Виконуючи таку роботу, можна легко та суттєво покращити роботу сонячних батарей.

Варто зазначити один з потенційно пріоритетних напрямків: атосекундні імпульси можна використовувати для ідентифікації молекул під час діагностування різних захворювань, наприклад, онкології легень.

Однак, ця можливість має гіпотетичний, скоріше дослідницький статус. Й не варто квапитися з доволі переконливими прогнозами та обіцянками. Попереду ще чимало дослідницької роботи. Це пояснюється тим, що ми має справу з дослідними зразками техніки, а відтак говорити про цілеспрямоване застосування ще рано.

Тим часом, уже нині атосекундні лазери можна застосовувати у дослідженнях під час вивчення будь-яких хімічних та біологічних процесів, у науці про матеріали, у всіх сферах, де постає завдання отримати інформацію про динаміку електронів, зокрема, як вони поведуться за різних умов.

### **ХТО ВОНИ, ЛАУРЕАТИ?**

Парижанка Енн Л'Юїльє стала п'ятою жінкою, яка отримала Нобелівську премію з фізики. Раніше премії удостоїлися Марія Склодовська-Кюрі (1903), Марія Гепперт-Майер (1963), Донна Стрікланд (2018) та Андреа Міа Гез (2020).

«Це просто фантастика. Я читала лекцію, коли мені зателефонували, тому взяла слухавку лише з третього чи четвертого разу. Після того, як я дізналася про присудження премії, останні півгодини лекції далися мені вкрай важко. Я не вмію красиво говорити, частково тому, що я вкрай зворушена цією новиною», — розповіла журналістам Л'Юїльє, коли дізналася про те, що стала Нобелівським лауреатом.

Це не єдина її нагорода: у 2022 році Л'Юїльє здобула премію Вольфа з фізики, ставши другою жінкою в історії, яка заслужила цю нагороду. Першою була американський фізик китайського походження Ву Цзяньсюн у 1978 році.

«Гадаю, що настав час жінкам отримувати більше таких призів. Я надавала підтримку та наставництво жінкам протягом усієї своєї кар'єри, але особливо в останнє десятиліття. Я думаю, що така допомога важлива, тому що жінки у фізиці вразливіші, ніж

чоловіки. На щастя, я бачу, що ці проблеми вирішуються», – розповіла Енн в інтерв'ю для наукового журналу «Physics».

За словами вченої, на заняття надшвидкою фізикою її надихнули викладачі у магістратурі, включаючи лауреата Нобелівської премії з фізики Клода Коен-Таннуджі.

Нині Л'Юїльє працює в університеті Лунда у Швеції. Вона очолює групу атосекундної фізики, яка вивчає рух електронів у реальному часі. У 2003 році вона та її група побили світовий рекорд з найменшим лазерним імпульсом у 170 атосекунд.

Наступний лауреат – П'єр Агостіні. Він теж народився у Франції. 1968 року вчений отримав докторський ступінь в Університеті Екс-Марсель. Після цього він став науковим співробітником у Центрі Париж-Саклі Французької комісії з альтернативної енергетики та атомної енергії (СЕА), де обіймав різні посади до 2002 року. Потім він працював як запрошений спеціаліст в Університеті Південної Каліфорнії, а в 2005 році Агостіні був прийнятий в Університет штату Огайо професором фізики.

У 2001 році Агостіні вдалося створити та дослідити серію послідовних світлових імпульсів, у яких кожен імпульс тривав лише 250 атосекунд. У 2012 році він увійшов до групи вчених з університетів штатів Огайо та Канзас, якій вдалося вперше відобразити рух атомів усередині молекули за допомогою камери для надшвидкої зйомки. Він також винайшов метод «RABBITT» для характеристики атосекундних світлових імпульсів.

І ще один лауреат — Ференц Крауш. Він народився в Угорщині. Закінчив Будапештський технологічний університет і залишився в ньому професором на довгі роки, після чого 2003 року був призначений директором Інституту квантової оптики Макса Планка в Гархінгу (Німеччина).

Крауш та його дослідницька група першими створили та виміряли світловий атосекундний імпульс. Це започаткувало атосекундну фізику.

У 2008 році Крауш та його колеги з Інституту квантової оптики Макса Планка потрапили до Книги рекордів Гіннеса за найкоротший спалах світла у світі. Згенерований ними світловий імпульс тривав всього 80 атосекунд, або 0,0000000000000000008 секунди.

У лютому 2022 року професор Крауш отримав престижну премію Вольфа з фізики за новаторський внесок у науку про надшвидкі лазери та атосекундну фізику. Грошовий приз \$100 тисяч він передав заснованій ним благодійній організації Science4People.

Фізична сутність вирішуваної лауреатами Нобелівської премії 2023 року наукової проблеми та їх особистий внесок у її становлення та вивчення

відображені в публікаціях [1–37].

## КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

## REFERENCES

1. W. Heisenberg. *Z. Physik*, 33, 879 (1925). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2108.03119>
2. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1999/summary>
3. A. L'Huillier, L.A. Lompre, G. Mainfray and C. Manus. *Phys. Rev. Lett.*, 48, 1814 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1814>
4. M. Ferray, A. L'Huillier, X.F. Li, L.A. Lompre, G. Mainfray and C. Manus. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21, L31 (1988).
5. T.W. Hänsch. *Opt. Commun.*, 80, 71 (1990).
6. Gy. Farkas and Cs. Tóth. *Phys. Lett. A*, 168, 447 (1992).
7. S.E. Harris, J.J. Macklin and T.W. Hänsch. *Opt. Commun.*, 100, 487 (1993).
8. A. L'Huillier, K.J. Schafer and K.C. Kulander. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24, 3315 (1991). <https://doi.org/10.1088/0953-4075/24/15/004>
9. J.L. Krause, K.J. Schafer and K.C. Kulander. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3535 (1992). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.3535>
10. K.C. Kulander, K.J. Schafer and J.L. Krause. *Dynamics of Short-Pulse Excitation, Ionization and Harmonic Conversion, Proceedings of a NATO Advanced Research Workshop on SILAP (Super-Intense Laser-Atom Physics)*, 12 (13), eds. B. Piraux, A. L'Huillier and K. Rzazewski, Plenum Press, New York (1993).
11. P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite and N.K. Rahman. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1127 (1979). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.1127>
12. P. B. Corkum. *Phys. Rev. Lett.* 71, 1994 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1994>
13. A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T.S. Luk, I.A. McIntyre, K. Boyer and C.K. Rhodes. *J. Opt. Soc. Am.*, B 4, 595 (1987). <https://opg.optica.org/josab/abstract.cfm?URI=josab-4-4-595>
14. M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L'Huillier and P.B. Corkum. *Phys. Rev. A* 49, 2117 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.49.2117>
15. P. Antoine, A. L'Huillier and M. Lewenstein. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1234 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1234>
16. P. Salières, A. L'Huillier, P. Antoine and M. Lewenstein. *ArXiv quantph/9710060* (1997). <https://doi.org/10.48550/arXiv.quant-ph/9710060>
17. M. Bellini, C. Lyngå, A. Tozzi, M.B. Gaarde, T.W. Hänsch, A. L'Huillier, and C.-G. Wahlström. *Phys. Rev. Lett.*, 81, 297 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.297>
18. J.M. Schins, P. Breger, P. Agostini, R.C. Constantinescu, H.G. Muller, G. Grillon, A. Antonetti and A. Mysyrowicz. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 2180 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.2180>
19. P.B. Corkum, N.H. Burnett and M.Y. Ivanov. *Opt. Lett.*, 19, 1870 (1994). <https://doi.org/10.1364/OL.19.001870>
20. K.J. Schafer and K.C. Kulander. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 638 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.638>

21. M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania and F. Krausz. *Opt. Lett.*, 22, 522 (1997). <https://doi.org/10.1364/OL.22.000522>
22. Ch. Spielmann, N.H. Burnett, S. Sartania, R. Koppitsch, M. Schnürer, C. Kan, M. Lenzner, P. Wobrauschek and F. Krausz. *Science*, 278, 661 (1997). <https://doi.org/10.1126/science.278.5338.661>
23. P.M. Paul, E.S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H.G. Muller and P. Agostini. *Science*, 292, 1689 (2001). <https://doi.org/10.1126/science.1059413>
24. M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G.A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz. 414, 509 (2001). <https://doi.org/10.1038/35107000>
25. M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowics, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A.L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C.A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A.M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz and V.S. Yakovlev. *Science*, 328, 1658 (2010). <https://doi.org/10.1126/science.1189401>
26. L.R. Moore, M.A. Lysaght, J.S. Parker, H.W. van der Hart and K.T. Taylor. *Phys. Rev., A* 84, 061404(R) (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.061404>
27. J.M. Dahlström, T. Carette and E. Lindroth. *Phys. Rev., A* 86, 061402(R) (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.061402>
28. J. Feist, O. Zatsarinny, S. Nagele, R. Pazourek, J. Burgdörfer, X. Guan, K. Bartschat and B.I. Schneider. *Phys. Rev., A* 89, 033417 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.033417>
29. M. Isinger, R.J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C.L. Arnold, M. Miranda, J.M. Dahlström, E. Lindroth, R. Feifel, M. Gisselbrecht and A. L'Huillier. *Science*, 358, 893 (2017). <https://doi.org/10.1126/science.aao7043>
30. A. Marian, M.C. Stowe, J.R. Lawall, D. Felinto and J. Ye. *Science*, 306, 2063 (2004). <https://doi.org/10.1126/science.1105660>
31. J.L. Miller. *Physics Today*, 71 (1), 18 (2018). <https://doi.org/10.1063/PT.3.3809>
32. I. Jordan, M. Huppert, D. Rattenbacher, M. Peper, D. Jelovina, C. Perry, A. von Conta, A. Schild and H.J. Wörner. *Science*, 369, 974 (2020). <https://doi.org/10.1126/science.abb0979>
33. A.L. Cavalieri, N. Müller, Th. Uphues, V.S. Yakovlev, A. Baltuška, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P.M. Echenique, R. Kienberger and F. Krausz. *Nature*, 449, 1029 (2007). <https://doi.org/10.1038/nature06229>
34. M. Zigman, M. Huber, K. Kepesidis, L. Voronina, F. Fleischmann, E. Fill, J. Hermann, I. Koch, T. Kolben, G.B. Schulz, F. Jokish, N. Reinmuth, W. Gesierich, J. Behr, N. Harbeck, M. Reiser, C.G. Stief and F. Krausz. *Ann. Oncol.*, 33, S580 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.annonc.2022.07.122>
35. I.P. Christov, R. Bartels, H.C. Kapteyn and M.M. Murnane. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 5458 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5458>
36. P. Eckle, A.N. Pfeiffer, C. Cirelli, A. Staudte, R. Dörner, H.G. Muller, M. Büttiker and U. Keller. *Science*, 322, 1525 (2008). <https://doi.org/10.1126/science.1163439>
37. R. Borrego-Varillas, M. Lucchini and M. Nisoli. *Rep. Progr. Phys.*, 85, 066401 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ac5e7f>

## NOBEL PRIZE IN PHYSICS 2023

V.K. Berduta, R.V. Vovk

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine  
E-mail: [rvvovk2017@gmail.com](mailto:rvvovk2017@gmail.com)

Received on October 12, 2023. Reviewed on November 15, 2023.  
Accepted for publication on November 17, 2023.

The laureates of the 2023 Nobel Prize in Physics are three researchers: Pierre Agostini (The Ohio State University, USA), Ferenc Krausz (Max Planck Institute of Quantum Optics, Garching and Ludwig-Maximilians-Universität München, Germany), and Anne L'Huillier (Lund University, Sweden). The prize was awarded for developing experimental methods that allow the generation of extremely short (attosecond) laser light pulses to study the dynamics of electrons in matter. The paper presents information about the scientific achievements of this year's Nobel laureates, which "give humanity new tools for exploring the world of electrons inside atoms and molecules." The paper describes the fundamental physical experiments that launched the new scientific field of attosecond physics. With its development, world science has gained many opportunities to study various fundamental physical processes and phenomena, as well as to create cutting-edge technologies, a brief overview of which is provided in the paper. A description of the new physical phenomenon discovered by the laureates, which was called electron-ion recollision, is given.

**Key words:** *Nobel Prize in Physics 2023, attosecond physics, ultrashort laser pulses, electron dynamics, electron-ion recollision.*



## **ФІЗИКА: ПОДІЇ ТА ІМЕНА**

### **ПАМ'ЯТІ ВАЛЕРІАНА ІВАНОВИЧА СТАРЦЕВА (1913 – 1988)**



27 листопада 2023 р. виповнилося 110 років від дня народження доктора фізико-математичних наук, професора Старцева Валеріана Івановича, видатного вченого в галузі фізики кристалів, фізики міцності та пластичності, а також фізичного матеріалознавства, заслуженого діяча науки та техніки УРСР, відомого організатора освіти і науки у місті Харкові.

В. І. Старцев народився у 1913 році у Харкові. Закінчив Харківський механіко-машинобудівний інститут. Наукова діяльність В. І. Старцева розпочалася в 1936 році в Українському фізико-технічному інституті (УФТІ) (нині – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України. Науковим керівником В. І. Старцева був перший директор УФТІ академік Обреїмов І. В., блискучий експериментатор та організатор науки. Під час роботи в УФТІ В. І. Старцев набув високі професійні якості фізика-експериментатора. Йому були притаманні

захопленість наукою та постійне прагнення здійснити дослідницький порив у невідоме, а також дотримання традиції взаємної вимогливості та водночас демократизму в стосунках між учасниками наукового пошуку без огляду на їх вік, науковий ступінь, вчене звання та посаду. В УФТІ В. І. Старцевим були виконані перші експерименти, які були спрямовані на встановлення закономірностей еволюції тонких смуг пластичного зсуву в кристалах. Отримані наукові результати склали зміст кандидатської дисертації В. І. Старцева, яку він успішно захистив у 1940 році. Після п'ятирічної перерви, пов'язаної зі службою в армії в період другої світової війни, В. І. Старцев повернувся до УФТІ та продовжив дослідження мікроскопічних процесів пластичної деформації та дефектної структури кристалів, виконав низку робіт у галузі прикладної фізики та розпочав педагогічну діяльність у закладах вищої освіти (ЗВО) міста Харкова.

З 1950 року до 1958 року В. І. Старцев працював

на посаді декана та завідувача кафедри Інституту механізації та електрифікації сільського господарства (ХІМЕСГ). Саме за його активної участі було організовано факультет електрифікації сільського господарства. Цього часу В. І. Старцев успішно поєднував наукову та педагогічну діяльність. У 1958 році він, як заступник директора з наукової частини, брав участь в організації та налагодженні наукової роботи у Харківській філії Інституту реактивів (ХФ ІРЕА, нині – НТК «Інститут монокристалів» НАН України). У цей період його наукова активність була спрямована на розробку нових технологічних процесів отримання великогабаритних сцинтиляційних та оптичних монокристалів. У п'ятдесяті роки В. І. Старцеву вдалося створити та згуртувати навколо себе наукову групу молодих перспективних випускників харківських ЗВО, яка згодом перетворилась у потужний та ефективний дослідницький колектив, що і до сьогодні відомий у науковому співтоваристві завдяки своїм піонерським результатам у галузі низькотемпературної фізики міцності та пластичності.

Найбільш значний та продуктивний період у житті та в науковій діяльності В. І. Старцева розпочався у 1961 році. Цього часу в Харкові з ініціативи Б. І. Веркіна та під його безпосереднім керівництвом створювався новий Фізико-технічний інститут низьких температур Академії наук УРСР (ФТІНТ АН УРСР). В. І. Старцев, разом із колишніми колегами з УФТІ: А. А. Галкіним, Б. М. Єсельсоном, І. М. Дмитренком, активно включився в науково-організаційну роботу. У цьому інституті В. І. Старцев організував та очолив відділ фізики реальних кристалів, для якого розробив велику програму фундаментальних досліджень фізичних механізмів пластичної деформації кристалічних матеріалів в умовах низьких температур. Період кінця 50-х та початку 60-х років ознаменувався бурхливим впровадженням у фізику кристалів новітніх дислокаційних уявлень. В. І. Старцев добре розумів необхідність розвитку знань про дислокаційні механізми пластичної деформації для фізичного матеріалознавства та для фізики міцності і пластичності. У зв'язку з цим вивчення дислокацій та дислокаційних процесів стало основним напрямом дослідницької роботи наукового відділу інституту, який В. І. Старцев очолював до 1984 року. Протягом 60-х – 80-х років у ФТІНТ та в деяких інших наукових

зкладах та ЗВО міста Харкова під керівництвом та за безпосередньою участю В. І. Старцева були отримані результати, які увійшли в золотий фонд уявлень сучасної науки про міцність та пластичність твердих тіл. В. І. Старцевим та його учнями зокрема було встановлено дислокаційний механізм двійникування кальциту, підтверджено наявність термоактивованої та квазів'язкої областей гальмування дислокацій, що рухаються, відкрито явище зміни пластичності низки металів і сплавів під час їх переходу в надпровідний стан, виявлено квантові ефекти в макроскопічній пластичності металів. Наукові результати, що були отримані у відділі В. І. Старцева, стимулювали розвиток фізичної теорії пластичності та фізики дислокацій. Вони привели до постановки нових важливих експериментів, як в Україні, так і в провідних зарубіжних лабораторіях. Ці дослідження сприяли перетворенню окремого розділу матеріалознавства, в якому розглядається міцність і пластичність матеріалів, на повноцінний розділ фундаментальної фізики твердого тіла.

В. І. Старцев, працюючи у ФТІНТ, не припиняв свою викладацьку діяльність. Наприкінці 60-х років він прочитав студентам Харківського державного університету курс загальної фізики. У 1968 – 1969 роках після смерті Б. Я. Пінеса В. І. Старцев очолював кафедру фізики твердого тіла у Харківському державному університеті та брав активну участь у підготовці науково-педагогічних кадрів вищої кваліфікації на цій кафедрі.

Поряд із фундаментальними дослідженнями, В. І. Старцев проводив і прикладні дослідження, які були спрямовані на визначення механічних характеристик низки нових конструкційних та надпровідних матеріалів при низьких температурах. Результати наукової діяльності В. І. Старцева були відображені приблизно в 200 наукових публікаціях. Вони також були узагальнені в монографії «Пластичність і міцність металів і сплавів при низьких температурах». Важливу роль у розвитку дислокаційної фізики відіграли Всесоюзні наукові конференції та зимові Салтівські школи з фізики міцності та пластичності, які були організовані за ініціативою В. І. Старцева.

Серед учнів В. І. Старцева є понад 50 кандидатів наук та 13 докторів наук. Світлі спогади про Валеріана Івановича Старцева зберігаються у вдячній пам'яті його учнів та співробітників.

Редакційна колегія

## 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, авторів, поштова адреса установи, в якій була виконана робота, класифікаційні індекси за системами PACS та УДК, електронна адреса одного з авторів; анотацій з ключовими словами, викладених українською та англійською мовами (анотація мовою статті розміщується на титульній сторінці, анотація разом з назвою статті, ініціалами та прізвищами авторів, поштовою адресою установи та ключовими словами, викладеними другою мовою, – в кінці рукопису); основного тексту статті, який має бути структурованим; списку літератури з посиланнями на DOI, якщо вони присвоєні; підписів під рисунками; таблиць; рисунків: графіків, фотознімків.

Висновки не повинні повторювати анотацію. Анотація має бути за обсягом не менш ніж 1800 символів. В ній мають бути відображені постановка задачі, методи дослідження, основні наукові результати та висновки.

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

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

### ВИМОГИ ДО ЕЛЕКТРОННОГО ВАРІАНТУ РУКОПISУ СТАТТІ

Текст рукопису статті має бути набраний у форматі MicrosoftWord, починаючи з версії 2013 у форматі \*.docx.

Формат аркуша – А4. Поля: зліва та справа – 2 см, верхнє – 2.5 см, нижнє – 3 см. Шрифти Times New Roman (Сур) та Arial, міжрядковий інтервал – значення множнику 1.1.

Назва та підзаголовки статті набираються великими літерами, крапка в кінці заголовка не ставиться.

Назва статті, автори, назва організації та анотація розташовуються в одну колонку. Основний текст статті розташовується у дві колонки, ширина колонки – 8.25 см, відстань між колонками – 0.5 см. Допускається розташування тексту в одну колонку, якщо в статті великі рисунки, таблиці та багато великих формул.

Рисунки та фотографії мають бути відскановані з досить високою роздільною здатністю (300 DPI – 600 DPI) та вставлені в текст статті. Наявні на рисунках і фотографіях цифри і написи повинні зазначитися мовою основного тексту статті та добре читатися. Усі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ і мовою основного тексту статті. Літерні позначення фізичних величин подаються курсивом.

Для запису формул і рівнянь слід використовувати вбудований редактор рівнянь.

Матеріал статті розташовується в наступному порядку:

Номер умовної десяткової класифікації (УДК) та (PACS): розмір шрифту 10 пт, накреслення звичайне,

відступів немає, розташування зліва.

Назва статті: шрифт Arial, розмір 14 пт, накреслення жирне, відступів немає, розташування центроване.

Автори (ініціали, прізвища): шрифт Arial, розмір 13 пт, накреслення звичайне, відступів немає, розташування центроване.

Назви організацій (повна назва організації, місто, країна, електронна адреса Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 9 пт, накреслення курсивний напис, відступів немає, розташування центроване.

Анотація (мовою основного тексту статті): Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 9 пт, накреслення звичайне, відступ першого рядку абзацу 0.75 см, розташування по ширині.

Ключові слова: Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 9 пт, накреслення курсивний напис, відступ рядку абзацу 0.75 см, розташування по ширині.

Текст статті: Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 10 пт, накреслення звичайне, відступ першого рядку абзацу 0.75 см, розташування по ширині. Слова повинні розділятися тільки одним пропуском. Неприпустимий пропуск після слова перед розділовими знаками. Текст набирається з вживанням тільки знака м'якого переносу (знак переносу в поєднанні з клавішею Ctrl). Між значенням величини та одиницею її виміру ставиться жорсткий пропуск (Ctrl+Shift+пробіл).

Найменування підзаголовків: Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 10 пт, накреслення жирне, відступів немає, розташування центроване.

Підпис під рисунком: Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 10 пт, накреслення звичайне курсивне, відступи першого та подальших рядків абзацу 0.75 см, розташування центроване.

Формули: Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 10 пт, накреслення звичайне, розташування по ширині. Нумерація формул у круглих дужках з правого краю рядка.

Література: Шрифт Times New Roman (Cyr), розмір 9 пт, накреслення звичайне, відступів немає, розташування по ширині. Не допускаються посилання на неопубліковані матеріали. Посилання наводяться мовою оригіналу.

#### 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). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
3. K. Janakiraman, S. Swamiappan. Materials Letters, 357, 135731 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
4. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
5. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>

#### 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](mailto: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 Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University, Series “Physics”

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 title page, which contains title of the article, initials, surnames, ORCID, authors, postal address of the institution where the work was performed, classification indices according to PACS and UDC systems, e-mail address of one of the authors; abstracts with keywords in Ukrainian and English (the abstract in the language of the article is placed on the title page, the abstract together with the title of the article, initials and surnames of the authors, postal address of the institution and keywords in the second language - at the end of the manuscript); the main text of the article, which should be structured; a list of references with links to DOI, if assigned; captions under figures; tables; figures: graphs, photographs.

Conclusions should not repeat the abstract. The abstract should be at least 1800 characters long. It should reflect the problem statement, research methods, main scientific results and conclusions.

In Ukrainian-language articles, captions for figures and tables are duplicated in English. If the text contains Cyrillic or non-English-language citations, a list of references and a REFERENCES section are provided. In their absence – only the REFERENCES section.

When citing Cyrillic or non-English-language references 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).

REQUIREMENTS FOR THE ELECTRONIC VERSION OF THE MANUSCRIPT

The text of the manuscript should be typed in MicrosoftWord format, starting from version 2013 in \*.docx format.

The sheet size is A4. Margins: left and right – 2 cm, top – 2.5 cm, bottom – 3 cm. Fonts: Times New Roman (Cyr) and Arial, line spacing: 1.1.

The title and subheadings of the article are typed in capital letters, no period at the end of the title.

The title of the article, authors, organization, and abstract are placed in one column. The main text of the article is arranged in two columns, column width – 8.25 cm, distance between columns – 0.5 cm. It is allowed to arrange the text in one column if the article contains large figures, tables and many large formulas.

Figures and photographs should be scanned with a sufficiently high resolution (300 DPI – 600 DPI) and inserted into the text of the article. Numbers and labels in figures and photographs should be indicated in the language of the main text of the article and should be readable. All physical quantities are given in SI units and in the language of the main text of the article. Letter designations of physical quantities are given in italics.

To write formulas and equations, use the built-in equation editor.

The material of the article is arranged in the following order:

The number of the conditional decimal classification (UDC) and (PACS): font size 10 pt, normal font, no indentation, left margin.

Title of the article: Arial font, size 14 pt, bold, no indentation, centered.

Authors (initials, surnames): Arial font, size 13 pt, normal font, no indents, centered.

Names of organizations (full name of the organization, city, country, e-mail address Times New Roman (Cyr) font, size 9 pt, italicized, no indents, centered.

Abstract (in the language of the main text of the article): Times New Roman (Cyr) font, size 9 pt, normal font, indentation of the first line of the paragraph 0.75 cm, centered.

Keywords: Times New Roman (Cyr) font, size 9 pt, italicized typeface, paragraph line indentation 0.75 cm, width arrangement.

Text of the article: Times New Roman (Cyr) font, size 10 pt, normal font, first line indentation 0.75 cm, width. Words should be separated by only one space. A space after a word before punctuation is not allowed. The text is typed using only soft hyphenation (hyphenation combined with the Ctrl key). A hard space (Ctrl+Shift+space) is placed between the value of a quantity and its unit of measurement.

Subheading names: Times New Roman (Cyr) font, size 10 pt, bold, no indentation, centered.

Caption under the figure: Times New Roman (Cyr) font, size 10 pt, normal italics, indentation of the first and subsequent lines of the paragraph 0.75 cm, centered.

Formulas: Times New Roman (Cyr) font, size 10 pt, normal font, width-wise. Numbering of formulas in parentheses on the right edge of the line.

References: Times New Roman (Cyr) font, size 9 pt, normal font, no indents, width. References to unpublished materials are not allowed. References are given in the original language.

#### 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). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
3. K. Janakiraman, S. Swamiappan. Materials Letters, 357, 135731 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
4. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>
5. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135731>

#### 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](mailto: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 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 39'2023**

Збірник наукових праць

Українською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання Р.В. Шурінов

Підписано до друку 27.11.2023. Формат 60x84 1/8.

Папір офсетний. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 6,7. Обл.-вид. арк 8,3.

Наклад 100 пр. Зам. № 29/23

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