

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В.Н.Каразіна

Серія “Фізика”

Випуск 27

Серія започаткована 1998 р.

Харків 2017

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 фіз.-мат. наук (фізика) наказ МОН України №1328 від 21.12.2015.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н.Каразіна (протокол №1 від 23 січня 2018 р.)

Головний редактор

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

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

Відповідальний секретар

Криловський В.С. - канд. фіз. - мат. наук, доцент, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна
Технічний редактор

Лебедев С.В. - канд. фіз. - мат. наук, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Редакційна колегія

Бойко Ю.І. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Гуревич Ю.Г. - доктор фіз. - мат. наук, професор, Дослідницький центр, Мексика

Зиман З.З. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Кагановський Ю.С. - доктор фіз. - мат. наук, професор, Бар - Іланський університет, Ізраїль

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

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

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

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

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

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

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

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

Хронеос Олександр - доктор фізики, професор, Імперіал коледж, Великобританія

Фегер Олександр - доктор фіз. - мат. наук, професор, інститут фізики університету імені Шафарика, Кошице, Словачія

Федоров П.М. - доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Шехтер Роберт - доктор фіз. - мат. наук, професор, Гетеборгський університет, Швеція

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

Шкуратов Ю.Г. - член-кор. НАН України, доктор фіз. - мат. наук, професор,
ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Ямпольський В.О. - член-кор. НАН України, доктор фіз. - мат. наук, професор, ХНУ імені В.Н.Каразіна, Україна

Адреса редакції:

Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, фізичний факультет, 057-707-53-83, ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua
Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

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

© Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2017

UDC 530.1/539.8

Bulletin 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 in the field of physics and mathematics science (Physics) ordered MES of Ukraine #1328 from 12.21.2015.

Approved for publication by the decision of the Academic Council of Kharkiv Karazin National University. (Minutes №1 dated January 23, 2018 p.)

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor-in-Chief

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

Assistant Editor

Krylovskiy V.S. – Ph.D., Assoc. Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Technical Editor

Lebediev S.V. – Ph.D., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial Board

Boiko Yu.I. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Gurevich Yu.G. - Dr. Sci., Prof., Center for Research and Advanced, Mexico

Zyman Z.Z. - Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Kaganovskiy Yu.S. - Dr. Sci., Prof., Bar - Ilan University, Israel

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

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

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

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

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

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

Rozhko S.M. - Dr. Sci., Prof., London Centre for Nanotechnology, UK

Chroneos A. - Dr. Sci., Prof., Imperial Colledge, UK

Feher A. - Dr. Sci., Prof., Pavol Jozef Šafárik University in Košice, Kosice, Slovakia

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

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

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

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

Sokolenko V.I. - Dr. Sci., Senior Researcher, NSC KIPT, Ukraine

Yampol'skii V. A. - Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Dr. Sci., Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, Ukraine

Editorial address:

Svobody Sq. 4, 61022, Kharkiv, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, Department of Physics, 057-707-53-83, ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua

All articles reviewed.

Certificate of registration KB number 21573-11473P on 20.08.2015

© V.N. Karazin Kharkiv National University,
design, 2017

Content

<i>G.I. Rashba</i> Toward a theory of the impurity states of electrons in two-dimensional electron gas	6
<i>N. Yu. Filonenko, A. N. Galdina.</i> Effect of the overheat temperature and the cooling rate on a structure of Al-Cu system alloys	11
<i>A. V. Hradyskiy, Yu. P. Stepanovsky</i> Massive graviton in Minkowski and de Sitter space-time	15
<i>A.V. Tyurin, S.A. Zhukov, A.Ya. Bekshaev</i> Investigation of the “self-desensitization” processes in anionic dye by means of the luminescence method	20
<i>V.A. Gudimenko, D.A. Harbuz, A.S. Klimkin, V.L. Vakula, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk</i> Selection of point-contact sensors for analysis of complex gas media	26
<i>S.Yu. Plesnetsov, G.M. Suchkov</i> Electromagnetic-acoustic method of ultrasonic pulse excitation and reception in metal products	31
<i>P. P. Trokhimchuck</i> Problems of modeling the creation the surface laser-induced structures in relaxed optics	35
<i>V.M. Sidak, A.Yu. Tuluk, M.P. Trubitsyn, T.V. Kruzina</i> Electrical properties of $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.13BaTiO_3 single crystals	44
<i>R.V. Vovk, V.A. Chishkala, N.M. Prokopiv, M.V. Kislitsa, I.M. Chursina</i> Effect of nano addition on the structure and properties of silicon carbide during electroconsolidation.	49
<i>A.D. Shkop, O.M. Bahrova.</i> Effects of the Franck-Condon blockade in tunneling of spin-polarized electrons in a molecular transistor	53
<i>S.V. Savich, Yu.I. Boyko, G.Ya. Khadzhay, M.G. Revyakina, R.V. Vovk, O.Ye. Avramchuk, Jacek Gralewski.</i> Structural relaxation of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystals with a reduced oxygen content in the process of application and removal of hydrostatic pressure	59
<i>R.V. Vovk, G.I. Rashba</i> Academician Ilya Mikhailovich Lifshits - head of the school of theoretical physicists and founder of the Department of Theoretical Physics of the Faculty of Physics (100th anniversary of the birth)	68
In memory of Victor Prokhorovich Lebedev (1937 – 2013)	89
To the 100th anniversary of the birth of Ihor Mykolaiovych Shkliarevskyi (1917 – 2004)	91
In memory of Yuri Andronovich Popkov (1937-2001)	93

Зміст

<i>Г.І. Раїмба</i> До теорії домішкових станів електронів у двовимірному електронному газі	6
<i>Н. Ю. Філоненко, О.М. Галдіна.</i> Вплив температури перегріву та швидкості охолодження на структуру сплавів системи Al-Cu	11
<i>А.В. Градиський, Ю.А. П. Степановський</i> Масивний гравітон в просторі-Мінковському та де Сіттері	15
<i>А.В. Тюрін, С.А. Жуков, А.Я. Бекшаєв</i> Дослідження процесів «самодесенсифікації» в аніонному барвнику методом люмінесценції	20
<i>А.А. Гудіменко, Д.А. Гарбуз А.С. Клімкін В.Л. Вакула, А.П. Поспелов, Г.В. Камарчук</i> Вибір сенсорів точкового контакту для аналізу складних газових середовищ	26
<i>С.Ю. Плєснецов, Г.М. Сучков.</i> Електромагнітно-акустичний спосіб збудження та прийому ультразвукових імпульсів в металовиробах	31
<i>П. П. Трохимчук.</i> Проблеми моделювання утворення поверхневих лазерно-індукованих структур в релаксаційній оптиці	35
<i>В.М. Сидак, А.Ю. Тулук, М.П. Трубицин, Т. В. Крузіна</i> Електричні властивості монокристалів $0.87\text{Na}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{TiO}_3-0.13\text{BaTiO}_3$	44
<i>Р.В. Вовк, В.А. Чижикала, М.М. Прокопів, М.В. Кислиця, І. М. Чурсина</i> Вплив нано додавання на структуру та властивості карбїду кремнію при електроконсільовуванні.	49
<i>А. Д. Шкоп, О. М. Багрова.</i> Ефекти Франк-Кондонівської блокади при тунелюванні спінополяризованих електронів у молекулярному транзиторі	53
<i>С.В. Савич, Ю.І. Бойко, Г.Я. Хаджай, М.Г. Ревякіна, Р.В. Вовк, О.Є. Аврамчук, Яцек Гралевський.</i> Структурна релаксація монокристалів $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ зі зниженим вмістом кисню у процесі прикладання та знімання гідростатичного тиску	59
<i>Р.В. Вовк, Г.І. Раїмба.</i> Академік Ілля Михайлович Ліфшиць – глава школи фізиків-теоретиків та фундатор кафедри теоретичної фізики фізичного факультету (До 100-річчя з дня народження)	68
Пам'яті Віктора Прохоровича Лебедева (1937 – 2013)	89
До 100-річчя з дня народження Шкляревського Ігоря Миколайовича (1917–2004)	91
Пам'яті Юрія Андроновича Попкова (1937-2001)	93

PACS: 71.55.-i, 73.21.Hb

UDC:

Toward a theory of the impurity states of electrons in two-dimensional electron gas

G.I. Rashba

*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Freedom Square, Kharkiv, 61022, Ukraine
georgiy.i.rashba@gmail.com*

The two-dimensional electron conductors containing impurity atoms capable of localizing electrons in a magnetic field are considered with the use of quantum Green function methods for investigating electron magnetoimpurity states. These states are taken into account by the Lifshits method of local perturbations. The theory is illustrated for the case of a two-dimensional electron gas with impurity atoms in a quantizing magnetic field. The characteristics of magnetoimpurity states are calculated for Gaussian separable impurity potential.

Keywords: method of local perturbations; two-dimensional electron gas; magnetoimpurity states; Green function.

Методом квантових функцій Гріна розглянуті двовимірні електронні провідники з домішковими атомами, здатними локалізувати електрони у магнітному полі. Метод локальних збурень І. Ліфшица використаний для вивчення магнітодомішкових станів електронів. Теорія проілюстрована на прикладі двовимірного електронного газу з домішковими атомами у квантуючому магнітному полі. Характеристики магнітодомішкових станів обчислені у рамках моделі гауссівського сепарабельного домішкового потенціалу.

Ключові слова: метод локальних збурень; двовимірний електронний газ; магнітодомішкові стани; функції Гріна.

Методом квантовых функций Грина рассмотрены двумерные электронные проводники с примесными атомами, способными локализовать электроны в магнитном поле. Метод локальных возмущений И. Лифшица использован для изучения магнитопримесных состояний электронов. Теория проиллюстрирована на примере двумерного электронного газа с примесными атомами в квантующем магнитном поле. Характеристики магнитопримесных состояний вычислены в случае гауссова сепарабельного примесного потенциала.

Ключевые слова: метод локальных возмущений; двумерный электронный газ; магнитопримесные состояния; функции Грина.

Introduction

Impurity states of electrons (local and resonant) in alloyed metals and semiconductors have been known for a long time (see, for instance, [1-4]). It is well known, in particular, that shallow and narrow impurity potential well in a three-dimensional conductor cannot localize electrons. In one-dimensional and two-dimensional cases localization is possible for arbitrary potential well intensity [5].

In the presence of a quantizing magnetic field the situations changed. The motion of electron in a massive conductor in magnetic field is similar to a one-dimensional case, and it is known that in the one-dimensional case the electron is localized in a potential well for arbitrary small degree of intensity [5]. The spatial inhomogeneity of the alloyed conductor lifts the degeneracy of Landau levels on the position of "Landau oscillator". Impurity levels split off from every Landau level. The levels split off from the lower Landau level are local and levels split off from the higher levels fall within an area of continuous spectrum and they are resonant [6,7]. Such levels caused

by mutual influence of donor-impurity atoms and magnetic field on electrons are called magnetoimpurity levels, and the respective states of electrons are called magnetoimpurity states.

The magnetoimpurity states of electrons create the beats in the de Haas-van Alphen [6,7] and in the Shubnikov-de Haas effects and they cause the linear growth of magnetic resistance of metals with closed Fermi surfaces with the increase of magnetic field [8,9]. These states result in appearance of new branches of collective modes in massive and low-dimensional conductors: electromagnetic [10-12], sound [13], magnetoplasma [14], and electronic spin waves [15].

In Refs. [16-20] the influence of impurity atoms on the properties of a two-dimensional electron system was modelled by a Gaussian delta-correlated random potential. Its intensity was characterized by the electron collision frequency calculated in the Born approximation for electron-impurity interaction. This is valid only in the case of weak scatterers incapable of localizing electrons. To consider localized electron impurity states at isolated

scat-terers one must go beyond the Born approximation. Such states were not taken into account in Refs. [16–20].

The problem of the influence of a short-range perturbation on the energy spectrum of an two-dimensional electron in a magnetic field was first solved in Ref. [21]. The authors of that study restricted consideration to the case when the potential of the perturbation is non-zero within a square region laying in the plane of motion of the electron. The general theory of electron magnetoimpurity states in two-dimensional systems containing point impurity atoms has been developed in the series of papers by Azbel, Gredeskul, Avishai and others (see Refs. [22,23]) using a zero-radius potential method. The case of a Gaussian separable impurity potential, which allows one to solve the problem exactly – was not considered in Refs. [21-23].

The elaborated methods of studying impurity states are based on the Schrödinger’s equation and on the quantum Green’s functions. Here we will specify how the I. Lifshits method of local perturbations [24] can be used to calculate the characteristics of magnetoimpurity states of electrons in two-dimensional electron conductor. The formalism set out in Section 2 and a model presented in Section 3 are used in Section 4 to calculate the characteristics of magnetoimpurity states of electrons in two-dimensional electron gas.

Formalism

Let’s choose the scattering potential in the form [24]

$$\hat{V} = \sum_j |\eta_j\rangle u_0 \langle \eta_j|, \quad (1)$$

where $|\eta_j\rangle \langle \eta_j|$ – is the projection operator on vector $|\eta_j\rangle$, u_0 – a constant, index j numbers impurity atoms. We deem that function $\eta(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \eta \rangle$ is equal to

$$\eta(r) = (\sqrt{\pi}a)^{-1} \exp\left(-\frac{r^2}{2a^2}\right),$$

where a – is a constant. Transformation of Eq. (1) to the sum of delta-functions $u_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ is performed by replacement

$$4\pi \lim_{\substack{a \rightarrow 0 \\ u_0 \rightarrow \infty}} (a^2 u_0) = v_0.$$

The advantage of the potential chosen here is that it contains two independent parameters u_0 and a , while at the same time the point potential is characterized by only one parameter – v_0 .

In case of potential (1) the sum of diagrams with one cross for mean Green function G [25,26] in $(\kappa, \sigma, \varepsilon)$ - pre-

sentation (κ is the set of Landau orbital quantum numbers, $\sigma = \pm 1$ is the spin quantum number, ε is the energy variable) is equal to, $G = G_0 + G_0 T G_0$, where value

$$T_\sigma(\varepsilon) = u_0 n_i \left(1 - u_0 \sum_\kappa \frac{|\langle \kappa | \eta \rangle|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{\kappa\sigma}} \right)^{-1} \quad (2)$$

is proportional to the scattering amplitude of electrons, $\varepsilon_{\kappa\sigma}$ are the Landau levels, n_i – density of impurity atoms, G_0 – Green function of ideal conductor. With the impurity potential (1) used in this study the divergence of the sum in formula (2) inherent for a delta-like potential can be avoided more simply than is achieved by the zero-radius potential method.

Two-dimensional electron gas model

The model of two-dimensional electron gas convenient for calculations is a system of electrons in a two-dimensional conductor. A sample of this model is a two-dimensional electron gas at the border of Si and SiO₂ in the system like metal-dielectric-semiconductor or in heterostructure GaAs/Al_xGa_{1-x}As. In such systems electrons move freely in two directions and their motion in one direction is restricted.

Let us select vector potential of magnetic field \vec{H} perpendicular to plane (x, y) occupied by a two-dimensional electron gas in the form of $\vec{A} = (0, Hx, 0)$. Then the orbital wave function of electron’s stationary state looks as usual [5]

$$\begin{aligned} \psi_{nk_y}(x, y) &= (\sqrt{\pi} 2^n n! l L)^{-1/2} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{l}\right)^2\right] H_n\left(\frac{x-x_0}{l}\right) \exp(ik_y y). \end{aligned} \quad (3)$$

Here n and k_y – are the oscillator quantum number and the projection of electron momentum on axis y , $l = (1/m\omega_c)^{1/2}$, m – is the effective mass of electron, ω_c – electron’s cyclotron frequency, $x_0 = -k_y/(m\omega_c)$, $Lx = Ly = L$, $L^2 = S$ – the area of sample, H_n – Hermite polynomial. We have set quantum constant $\hbar = 1$. Electron’s energy in state (3) is equal to

$$\varepsilon_{n\sigma} = \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \sigma \mu_B H, \quad (4)$$

where μ_B – electron spin magnetic moment. Density of electron states with spectrum (4) is equal to

$$\nu_\sigma(\varepsilon) = \frac{S}{2\pi l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma})$$

Magnetoimpurity states of electrons in two-dimensional electron gas

In this section we will derive the equation of I. Lifshitz [24] for the spectrum of impurity states of electrons in two-dimensional electron gas located in magnetic field. We approximate the potential of an impurity atoms located at the random points inside system using convenient for calculations Gaussian separable potential (1). Within the framework of this model the electron scattering operator with an impurity center looks like [26, 27]

$$T(\varepsilon) = \frac{|\eta\rangle u_0 \langle \eta|}{1 - u_0 \Pi(\varepsilon)}, \quad (5)$$

where

$$\Pi_\sigma(\varepsilon + i0) = \sum_{nk_y} \frac{|\langle \eta | nk_y \rangle|^2}{\varepsilon - \varepsilon_{nk_y\sigma} + i0} = F_\sigma(\varepsilon) - i\pi g_\sigma(\varepsilon).$$

The operator poles in Eq. (5) correspond to impurity states of electrons. Impurity levels satisfy the equation of I. Lifshits [24]

$$1 - u_0 \Pi_\sigma(\varepsilon + i0) = 0. \quad (6)$$

This equation can be obtained from the formula (6.8) in Ref. [26], if one would consider the self-energy function Σ , entering into this formula, in the linear approximation over n_i and would take into account multiple scattering of electrons by isolated short-range impurity atoms in quantizing magnetic field. In this case the formula takes the following form in our notations

$$G_\sigma(\kappa, \varepsilon) = \left[\varepsilon - \varepsilon_{\kappa\sigma} - \frac{n_i u_0}{1 - u_0 \Pi_\sigma(\varepsilon + i0)} \right]^{-1}.$$

In the linear approximation over n_i this equation implies the relation between functions G , G_0 (presented in Section 2) and multiple impurity scattering operator T . As it is noticed in Ref. [26], this is equivalent to replacement of the Born scattering amplitude of electrons by isolated impurity atom in Eq. (6.12), which describe collision frequency of electrons, by T -matrix (see Eq. (6.28) and Section 6.1 in [26]). The T -matrix accounts for the effects of potential and resonant electron scattering by impurity atoms. Replacing the resonant dominator $(1 - u_0 F_\sigma)^2 + (\pi u_0 g_\sigma)^2$ in self-energy function Σ by the unity we obtain Born potential-scattering contribution into the electrons collision frequency. Near the poles of T -matrix satisfying Eq. (6) the amplitude is characterized by the Breit-Wigner resonances [5], which influence considerably on observed values [6-13,15].

Considering (1) and (3), we derive

$$\begin{aligned} \langle \eta | nk_y \rangle &= \frac{2\sqrt{\pi}l}{\sqrt{\sqrt{\pi} 2^n n! (\alpha+1) L_y}} \left(\frac{|\alpha-1|}{\alpha+1} \right)^{n/2} \times \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{2} a^2 k_y^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{\alpha+1} \right) \right] H_n \left(ak_y \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{|\alpha^2-1|}} \right), \end{aligned}$$

where $\alpha = (l/a)^2$. As a result equation (6) takes the form

$$\begin{aligned} 1 - u_0 \frac{2l}{\alpha+1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma^n}{\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma} + i0} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \exp \left[-a^2 k_y^2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{\alpha+1} \right) \right] \times \\ \times H_n^2 \left(\frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{|\alpha^2-1|}} ak_y \right) = 0, \quad (7) \end{aligned}$$

where $\gamma = |\alpha-1|/(\alpha+1)$. (We have used well-known

formula $\sum_{k_y} = \frac{L_y}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y$). Considering the identity

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma} + i0} = -i \int_0^{\infty} du \exp \left[iu(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma} + i0) \right]$$

and calculating the integral included in (7), the equation (7) can be written as

$$\begin{aligned} 1 + i \frac{2^{3/2} l u_0}{\omega^{1/2} (\alpha+1)} \times \\ \times \int_0^{\infty} dx \exp \left[ix \left(\frac{\varepsilon}{\omega_c} - \frac{1}{2} - \sigma \frac{\mu_B H}{\omega_c} + i0 \right) \right] \left(1 - \gamma^2 e^{-2ix} \right)^{-1/2} \times \\ \times \left[2a^2 \omega_c \left(1 + \frac{\alpha^2}{\alpha+1} \right) - 4a^2 \omega_c \frac{\alpha^3}{(\alpha+1)^2} \frac{1}{e^{ix} + \gamma} \right]^{-1/2} = 0. \quad (8) \end{aligned}$$

We have noted, that in deriving of Eq. (8), we have used the Mehler formula:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{2^n n!} H_n^2(x) = \frac{1}{(1-z^2)^{1/2}} \exp \left(\frac{2x^2 z}{1+z} \right).$$

Let's take into account the table integral [28] which includes in Eq. (7):

$$\int_0^\infty dx e^{-px^2} H_n^2(bx) = \frac{2^{n-1} n! \sqrt{\pi}}{p^{\frac{n+1}{2}}} (2b^2 - p)^{\frac{n}{2}} P_n \left(\frac{b^2}{\sqrt{p}(2b^2 - p)} \right),$$

Re $p > 0$,

where

$$P_n(z) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} (z^2 - 1)^n$$

– Legendre polynomials. Then in our case we obtained:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \exp \left[-a^2 k_y^2 \left(\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^2 - 1} \right) \right] H_n^2 \left(\frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{|\alpha^2 - 1|}} a k_y \right) = \frac{\sqrt{\pi} 2^n n! (\alpha^2 - 1)^{1/2}}{a (\alpha^3 - 1)^{1/2}} \frac{1}{(\alpha^3 - 1)^{1/2}} \left(\frac{\alpha^3 + 1}{\alpha^3 - 1} \right)^{n/2} P_n \left(\frac{\alpha^3}{\sqrt{\alpha^6 - 1}} \right).$$

Taking into account the last expression, I. Lifshits equation takes the following form:

$$1 - 2u_0 \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\alpha + 1} \sqrt{\alpha^2 + \alpha + 1}} \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma} + i0} \left[\frac{(\alpha - 1)(\alpha^2 - \alpha + 1)}{(\alpha + 1)(\alpha^2 + \alpha + 1)} \right]^{n/2} \times P_n \left(\frac{\alpha^3}{\sqrt{\alpha^6 - 1}} \right) = 0. \tag{9}$$

The exact equations (8), (9) for a Gaussian separable impurity potential in two-dimensional electron gas is obtained here for the first time. Separating the real and imaginary parts in this equation, we derive functions $F_\sigma(\varepsilon)$ and $g_\sigma(\varepsilon)$. The latter is equal to

$$g_\sigma(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha + 1} \left(\frac{\alpha^2 - 1}{\alpha^3 - 1} \right)^{1/2} \times \sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}) \left(\frac{\alpha^3 + 1}{\alpha^3 - 1} \right)^{n/2} P_n \left(\frac{\alpha^3}{\sqrt{\alpha^6 - 1}} \right)$$

In the extreme case $\alpha \rightarrow \infty$ ($a \rightarrow 0$) from this equation we derive

$$g_\sigma(\varepsilon) = 4\pi a^2 \frac{1}{2\pi l^2} \sum_{n=0}^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n\sigma}) = 4\pi a^2 \frac{v_\sigma(\varepsilon)}{S}.$$

It follows from Eq. (8) or Eq. (9) that the electron energy spectrum contains a system of local levels split off from the Landau levels by the impurity atoms to higher or lower values, depending on the sign of u_0 . For $u_0 > 0$ the local energy level of an electron whose spin magnetic moment is oriented along the magnetic field lies in the region $\varepsilon < 0$ if $\mu H > \omega_c/2$ and $u_0 < F_{-1}^{-1}(0)$. Since the spin splitting of the Landau levels was not taken into account in Refs. [21–23], this possibility did not exist there. When a and l differ strongly, the distance Δ between a Landau level and the magnetoimpurity level split off from it is small compared to ω_c :

$$\Delta = \begin{cases} \omega_c \left[\ln \left(2 \frac{a^2}{l^2} \right) + (2ma^2|u_0|)^{-1} \right]^{-1}, & a \ll l, \\ \omega_c \left[\ln \left(8 \frac{l^2}{a^2} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{l} \right)^2 \frac{\omega_c}{|u_0|} \right]^{-1}, & a \gg l. \end{cases}$$

For the limiting value of the magnitude of the splitting agrees with expressions (25) and (28) in Ref. [21] to within numerical factors stemming from the different model for the impurity potential. In the case $a \gg l$ the positions of the local levels found here are poles of the scattering amplitude (3.6) in Ref. [22]. The Lifshits equation in that paper contains only one parameter – the scattering length of the electrons in the absence of magnetic field. The case $a \gg l$ was not considered in Refs. [21–23]. In the quantum limit we obtain from Eqs. (8) or (9) the expression

$$\Delta = 2u_0 \left(\frac{l}{a} \right)^2 \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{l}{a} \right)^2 \right]^{-2},$$

which is valid for any value of a/l . If $|u_0| \rightarrow \infty$, the energy of an electron in the bound state is equal to $-|u_0|$. The widths of the magnetoimpurity levels in this approximation are equal to zero.

Summary and conclusions

The properties of isolated impurity atoms in massive and low-dimensional conductors are usually studied by the method of local perturbations or by the zero-range radius potential method. Phenomenologically the impurity scattering of electrons in conductors is taken into account within Born approximation. Meanwhile in two-dimensional structures the impurity donors of arbitrary small strength are capable to form local states of electrons. They will be

formed also in massive conductors in the presence of a magnetic field. That is why there exist a necessity to go beyond the Born approximation and to take into account these states within the framework of Lifshits local perturbations formalism. In this paper we have shown that the characteristics of impurity states of electrons in two-dimensional conductors in a magnetic field can be evaluated by Green function methods. The impurity atom field is modelled by a Gaussian separable potential. The positions of local levels of energy of electrons caused by combined effect of donor impurity atoms and magnetic field are obtained.

Acknowledgments

The author is very grateful to professors A.M. Ermolaev and I.V. Krive for fruitful discussion of the results of this article.

Publications are based on the research provided by the grant support of the State Fund For Fundamental Research (project № Ф76/33683).

References

1. Madelung O 1973 Festkorpertheorie III. Lokalisierte zustande (Berlin - Heidelberg - New-York: Springer-Verlag).
2. F. Bassani, P. Pastori, G. Parravicini. Electronic states and optical transitions in solids, Pergamon Press, Oxford - New-York - Toronto (1975), 300 p.
3. M. Lannoo, J. Bourgoin. Point defects in semiconductors, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New-York (1981), v. I, 244 p.
4. M. Lannoo, J. Bourgoin. Point defects in semiconductors, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New-York (1983), v. II, 258 p.
5. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, Pergamon Press, Oxford - New-York - Toronto (1989), 760 p.
6. A.M. Ermolaev, M.I. Kaganov. JETP Lett. 6, 395 (1967).
7. A.M. Ermolaev. Sov. Phys. JETP, 27, 673 (1968).
8. A.M. Ermolaev. Fiz. Tverd. Tela, 22, 932 (1980).
9. A.M. Ermolaev. Fiz. Tverd. Tela, 23, 343 (1981).
10. E.A. Kaner, A.M. Ermolaev. JETP Lett., 44, 306 (1986).
11. E.A. Kaner, A.M. Ermolaev. Sov. Phys. JETP, 65, 1266 (1987).
12. N.V. Gleizer, A.M. Ermolaev, G.I. Rashba. Low Temp. Phys., 20, 919 (1994).
13. A.M. Ermolaev, G.I. Rashba. Low Temp. Phys., 29, 945 (2003).
14. A.M. Ermolaev, G.I. Rashba. Low Temp. Phys., 32, 245 (2006).
15. A.M. Ermolaev, N.V. Ulyanov. Spin waves in nonferromagnetic conductors with impurity electron states, KhNU im. V.N. Karazina, Kharkov (2006), 140 p.
16. V.S. Babichenko, A.N. Kozlov. Solid State Commun., 59, 39 (1986).
17. A. Kamenev, A. Andreev. Phys. Rev., B 60, 2218 (1999).
18. E. Brezin. In Applications of Field Theory to Statistical Mechanics, ed. by edited by L. Garrido, Germany, Springer-Verlag, Berlin (1985), p. 56.
19. I.S. Burmistrov. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 122, 150 (2002).
20. M.V. Feigelman, A.I. Larkin, M.A. Skvortsov. Phys. Rev., B 61, 12361 (2000).
21. A.M. Kosevich, L.V. Tanatarov. Fiz. Tverd. Tela 6, 3423 (1964).
22. Y. Avishai, M.Ya. Azbel, S.A. Gredeskul. Phys. Rev., B48, 17280 (1993).
23. S.A. Gredeskul, M. Zusman, Y. Avishai, M.Ya. Azbel. Phys. Rep., 288, 223 (1997).
24. I.M. Lifshitz, S.A. Gredeskul, L.A. Pastur. Introduction to the Theory of Disordered Systems, Wiley, New-York (1988), 360 p.
25. A.A. Abrikosov, L.P. Gor'kov, I.E. Dzyaloshinskii. Quantum Field Theoretic Methods in Statistical Physics, Pergamon Press, Oxford - New-York - Toronto (1965), 365 p.
26. A.M. Ermolaev, G.I. Rashba. Lectures on quantum statistics and kinetics, V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv (2012), 520 p.
27. J.R. Taylor. Scattering Theory, J. Wiley and Sons, INC, New York (1972), 564 p.
28. I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik. Table of Integrals, Series and Products, Academic Press, New-York (1980), 1162 p.

Effect of the overheat temperature and the cooling rate on a structure of Al-Cu system alloys

N. Yu. Filonenko¹, A. N. Galdina²

¹State Establishment "Dnipropetrovsk Medical Academy of Health Ministry of Ukraine", 9 Vernadsky Str., Dnipro, 49044, Ukraine

²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine

natph2016@gmail.com

У роботі досліджено структурні властивості сплавів системи Al-Cu в твердому та рідкому станах. Дослідження проводили на сплавах із вмістом міді 25,0-34,0 % (мас.), решта - алюміній. Для визначення фізичних властивостей сплавів використовували мікроструктурний, рентгеноструктурний та диференційний термічний аналізи. Було визначено фазовий склад сплавів в залежності від температури нагріву рідини вище лінії ліквідусу та швидкості охолодження.

В роботі показано, що при збільшенні температури нагріву рідини сплавів вище лінії ліквідусу до 150 К відбувається зменшення об'ємної частки первинних кристалів алюмінію та збільшення об'ємної частки евтектики. Перегрів рідини на 200 К призводить до повного пригнічення процесу утворення первинних кристалів алюмінію, що свідчить про відсутність їх мікрокомплексів в рідині сплаву. Отримані результати розрахунків добре узгоджуються з даними інших авторів.

Ключові слова: сплави Al-Cu; евтектика; рідина сплавів.

В работе исследуются структурные свойства сплавов системы Al-Cu в твердом и жидком состояниях. Исследования проводили на сплавах с содержанием меди 25,0-34,0% (масс.), остальное - алюминий. Для определения физических свойств сплавов использовали микроструктурный, рентгеноструктурный и дифференциальный термический анализы. Был определен фазовый состав сплавов в зависимости от температуры нагрева жидкости выше линии ликвидуса и скорости охлаждения.

В работе показано, что при увеличении температуры нагрева жидкости сплавов выше линии ликвидуса до 150 К происходит уменьшение объемной доли первичных кристаллов алюминия и увеличение объемной доли эвтектики. Перегрев жидкости на 200 К приводит к полному подавлению процесса образования первичных кристаллов алюминия, что свидетельствует об отсутствии их микрокомплексов в жидкости сплава. Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с данными других авторов.

Ключевые слова: сплавы Al-Cu; эвтектика; жидкость сплавов.

In this paper there is examined the structural properties of Al-Cu system alloys in a solid and in a liquid state. The investigation was performed for the alloys with copper content of 25.0-34.0% (wt.), the rest is aluminum. To determine the physical properties of alloys we used microstructure analysis, X-ray structural analysis and the differential thermal one. We determined the phase composition of alloys in relation to the temperature of the liquid heating above the liquidus curve and to the cooling rate.

In the paper it is shown that when the temperature of the alloys liquid heating rises above the liquidus curve and reaches 150 K, both the reduction of the volume ratio of primary aluminum crystals and the increase of the eutectics volume ratio occurs. The overheating of the liquid by 200 K leads to a complete suppression of the process of formation of primary aluminum crystals, which indicates the lack of their microcomplexes in alloy liquid. The obtained results of calculations are in good agreement with those of other authors.

Keywords: Al-Cu alloys; eutectics; liquid of alloy.

Introduction

The Al-Cu alloys system was examined due to the wide use of these alloys in the aircraft industry and in transport. According to the state diagram of Al-Cu system proposed by Murray the eutectics is formed at copper content of 33 % (wt.) and aluminum content of 67 % (wt.) and is represented structurally by α -solid solution of copper in aluminum and Al_2Cu compound. The structure of θ -phase (Al_2Cu) is tetragonal [1,2] and can exist in two modifications: θ (Al_2Cu -type) and θ' (CaF-type) [3]. Investigation of the structure of alloys as a result of long-term ageing revealed that up to a temperature of 190°C there is θ -phase

(Al_2Cu -type) and when the temperature decreases it turns to θ' (CaF-type) [4].

As it is known, one of methods for determining the presence of microcomplexes in the liquid of Al-Cu alloys is associated with a liquid viscosity change [5-7]. On the viscosity-temperature curves we obtained the hysteresis loops between the heating and cooling curves, which are associated with rearrangement of complexes in the liquid of alloys [8]. For the alloy of eutectic composition (copper content of 17.0 % (atom.)) there is an intersection of the viscosity curves of the heating and the cooling at the temperature of 950°C [8]. The study of alloy copper content

and temperature dependence of a value of the structure parameter function reveals that for alloy of eutectic composition ($Al_{83}Cu_{17}$) decrease of the structure parameter occurs in the temperature range of 750-980°C; moreover, the availability of acute peak indicates that there is ordered structure [9]. The authors demonstrated that temperature dependence of the structure parameters for alloy of eutectic composition is characterized by certain stability of atomic arrangement within the temperature interval of 835-935 K [10]. Now it is known that at temperatures above the crystallization temperature in the melts of metals and alloys the microconcentration heterogeneity is observed [11-13]. Thus, phenomena, which are appeared in the liquid state of metals and alloys, are intrinsic to the systems that are in a critical state [14]. Typical for such systems is the temperature at which there are no complexes in the liquid.

It is known that increase in the cooling rate to 10^4 - 10^5 K/s leads to the formation of a supersaturated solid aluminum solution and to the increase in content of Al_2Cu phase in non-equilibrium eutectics [15-16].

Therefore, the objective of this paper is studying of structural properties of Al-Cu system alloys depending on the temperature of alloy liquid heating above the liquidus curve and on the cooling rate.

Materials and methods of investigation

The investigation was performed for the Al-Cu alloys specimens with copper content of 25.0-34.0 % (wt.), the rest is aluminum. To obtain these Al-Cu alloys we used the furnace burden of such composition: aluminum with content of 99.9 % (wt.) and copper with content of 99.9 % (wt.). In order to prevent segregation the alloys were prepared from carefully pre-mixed and pressed powders of furnace burden materials. The smelting of specimens was carried out in Taman's furnace with graphite heater at temperatures of 820-1200 K. The cooling rate of alloys was 10 K/s. Part of the specimens were prepared in a similar way, but after heating were been casted into V-shaped molds, as a result, in the process of cooling in the wide part of the wedge the cooling rate was 10^2 K/s and in the edge it was 10^4 K/s.

Chemical and spectroscopic analyses were used to ascertain the chemical composition of alloy [17]. Differential thermal analysis by means of derivatograph with heating rate of 2 K/min was used to determine the temperature of the phase transformations.

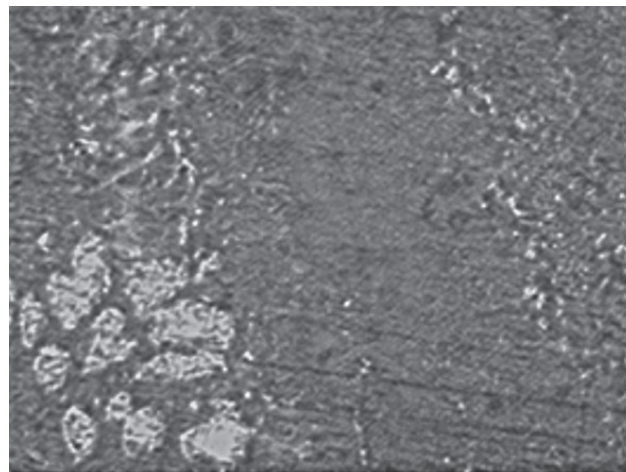
The phase composition of the alloys was determined by X-ray microanalysis on JSM-6490 microscope, as well as by means of optical microscope 'Neophot-21'. The X-ray structure analysis was performed on diffractometer DRON-3 in monochromated $Cu_K\alpha$ radiation.

Results and discussion

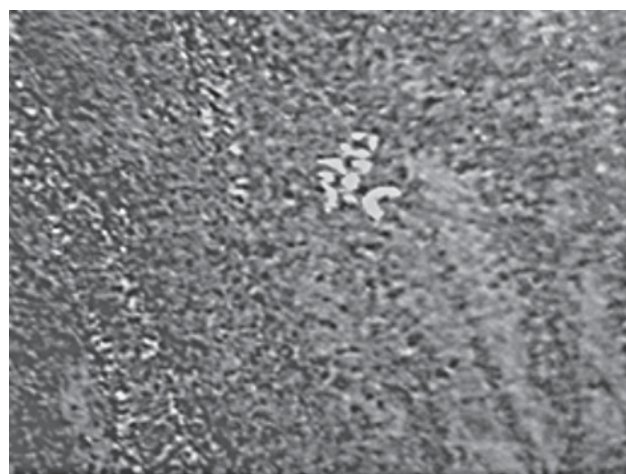
Hypoeutectic alloys of Al-Cu system is of such structure: primary Al dendrites and regular Al+ Al_2Cu

eutectics, which after crystallization is corresponding to the phase composition of the state diagram of the system [1].

The microstructure of hypoeutectic alloys of Al-Cu system, which after heating to the temperature of 850 K were casted in the V-shape mold, consists of uniform-size primary aluminum dendrites (of the size of 30-40 μm). Eutectic is heterogeneous in morphology and is more finely-divided in the center of grains (Fig. 1, a). When the cooling rate rises to 10^4 K/s, the volume ratio and size of primary Al dendrites reduce, and those for the eutectics increase (Fig. 1, b).



a

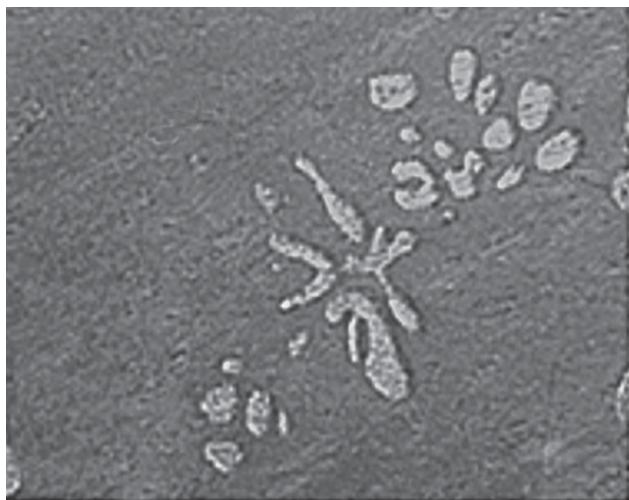


b

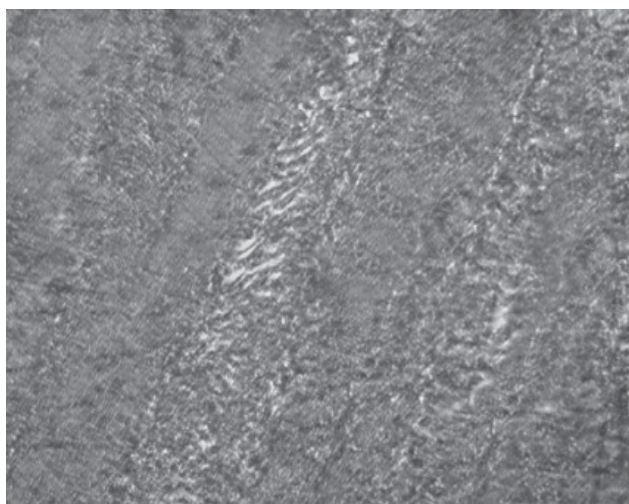
Fig. 1. The microstructure of alloy wedge after pre-heating of Al-Cu alloy by 50 K with aluminum content of 71.0 % (wt.) cooled with a rate of: a) 10^2 K/s, b) 10^4 K/s.

When hypoeutectic Al-Cu system alloys are pre-heated to 100 K above liquidus temperature and then cooled with a rate 10^2 K/s, this leads to decrease of the volume ratio of primary aluminum dendrites and increase of the volume ratio of the eutectics. The formation of more homogeneous in morphology eutectics is observed. An increase in the rate up to 10^4 K/s is attended with considerable reduction of the volume ratio and size of primary aluminum dendrites and formation of more finely-divided eutectics.

Pre-heating of hypoeutectic alloys of the system by 150 K leads to the increase in the primary aluminum dendrites size (40-55 μm) in a wide part of a wedge compared with the lower temperature of alloys overheating (Fig. 2, a). The eutectics in morphology is more dispersed and homogeneous.



a



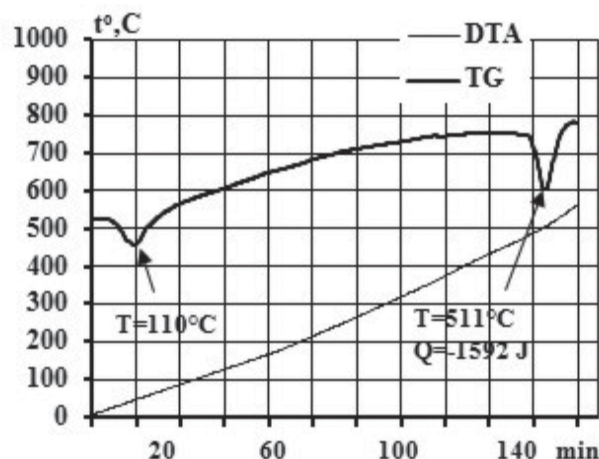
b

Fig. 2. The microstructure of the wedge of alloy after pre-heating of alloy liquid by 200 K with aluminum content of 71,0 % (wt.) cooled with a rate of: a) 10^2 K/s, b) 10^4 K/s.

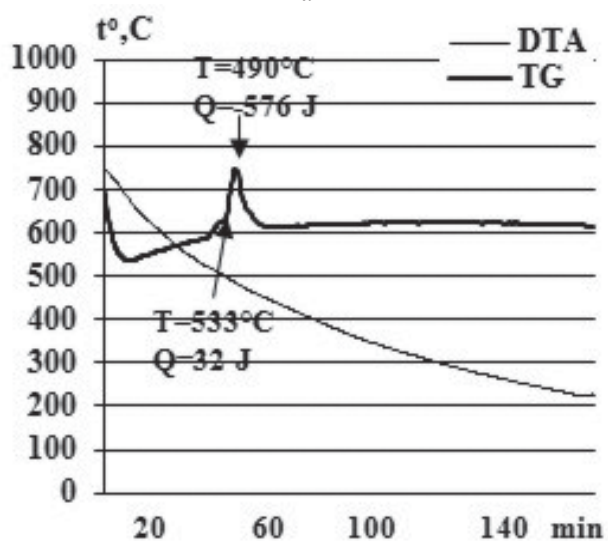
Increase in the cooling rate to 10^3 K/s results in the formation of more mixed-sized primary Al dendrites (30-40 μm). The eutectics is of more dispersed structure compared with specimens, which were cooled with a lower rate.

Changes in the morphology of eutectics were observed in the wedge area, which was cooled with a rate 10^4 K/s. In this part of the wedge both lamellar and finely-divided rod eutectics exist and there are no aluminum primary crystals (Fig. 2, b). Besides, the formation of single finely-divided phases is observed.

For the wedge part, which was heated by 150 K above liquidus curve and cooled then with a rate of 10^4 K/s the differential thermal analysis is performed (Fig. 3).



a



b

Fig. 3. Thermogram of alloy with aluminum content of 71.0 % (wt.): a) heating after cooling with a rate of 10^4 K/s, b) cooling with a rate of 2 K/s after heating of alloy to the temperature of 1000 K.

In the process of heating the hypoeutectic alloy in the thermogram there is two thermal effects at the temperatures 110°C and 511°C. The first one is connected with the fact that at the temperature of 110°C there is a transformation $\theta' \rightarrow \theta$ indicated by authors of the work [4], and the second temperature is melting of eutectics and primary aluminum dendrites at the temperature of 511°C, with a heat release of 1592 J.

As a result of aftercooling of hypoeutectic alloy we obtain a thermogram which indicates the transformations corresponded to the state diagram of Al-Cu alloys [1], such as the formation of primary aluminum crystals with heat release of 32 J occurring at 533°C and formation of eutectics with heat release of 576 J at 490°C.

As a result of X-ray diffraction analysis of Al-Cu system alloys with overheating up to 100 K and aftercooling with a various rates in the range of 10^2 - 10^4 K/s the phase

composition corresponds to that of the state diagram. The overheating of the liquid of a hypoeutectic Al-Cu alloy by 150 K and aftercooling leads to the fact, that at cooling rates of 10^2 K/s the phase composition shows no change, and the increase of the cooling rate up to 10^4 K/s provides the formation of AlCu phase (Fig. 4).

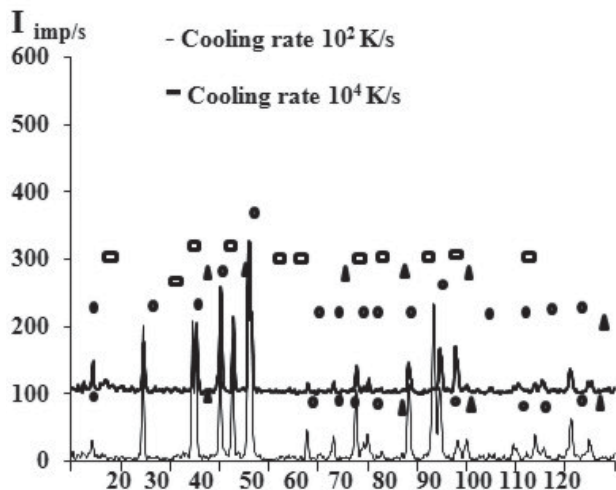


Fig. 4. Diffractogram of hypoeutectic alloy with aluminum content of 71.0 % (wt.): □ - AlCu, ▲ - Al, ● - Al₂Cu.

Thus, depending on overheating temperature the decrease of the volume ratio of the primary phase – aluminum – takes place (Fig. 5).

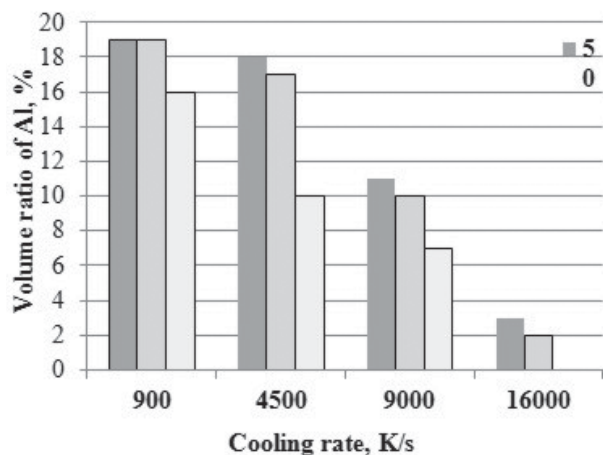


Fig. 5. Volume ratio – cooling rate dependence of primary crystals of aluminum.

Therefore, the overheating of the liquid above liquidus curve to 150 K leads to the reduction of the volume ratio of Al primary crystals and to increase of the volume ratio of the eutectics. At the cooling rate of 10^4 K/s no formation of aluminum crystals occurs at all, which can be explained by the lack of primary phase microcomplexes in a liquid of alloy, that is in a good agreement with results of the papers [5-8]. An analysis of the outcomes shows that the eutectic point has shifted. At the overheating of the liquid above liquidus curve to 200

K and aftercooling of alloys with a rate of 10^4 K/s along with aluminum eutectics and AlCu₂ there the formation of finely-divided AlCu precipitations takes place.

Conclusions

So, in the paper it was studied the hypoeutectic Al-Cu alloys with copper content of 25.0-34.0 % (wt.), the rest is aluminum, and the next results were obtained:

1. The overheating of the alloy liquid by 50-100 K above the liquidus curve leads to the formation of finely-divided eutectic arrangement and to suppression of the process of formation of the aluminum primary crystals.

2. At all overheating temperatures and cooling rates of alloys there are observed the increase of the volume ratio of the eutectics compared with specimens.

3. The overheating of liquid by 150 K leads to a complete suppression of the process of formation of the aluminum primary crystals that indicates the lack of their microcomplexes in the liquid alloy. The obtained results agree nicely with data of the other authors.

References

1. J. L. Murray. *Int. Met. Rev.*, 30, 5, 211 (1985).
2. A. Meetsma, J.L. De Boer, and S. Van Smaalen. *J. Solid State Chem.*, 83, 370 (1989).
3. C. Wolverton. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 11, 5518 (2001).
4. H.I. Aaronson and C. Laird. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242, 1437 (1968).
5. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, S. Eckert, B. Willers. *Metall. Mater. Trans. A*, 39A, 3040 (2008). doi: 10.1007/s11661-008-9659-2.
6. N.Yu. Konstantinova, P.S. Popel, D.A. Yagodin. *High Temp.*, 47, 3, 354 (2009).
7. H.A. Friedrichs, L.W. Ronkow and Y. Zhou. *Process Metall. Steel Res.*, 68, 5, 209 (1997).
8. N.Yu. Konstantinova, P.S. Popel. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 98, 062022 (2008). doi:10.1088/1742-6596/98/6/062022
9. J. Brillo, A. Bytchkov, I. Egry, L. Hennem, G. Mathiak, I. Pozdnyakova, D.L. Price, D. Thiaudiere, D. Zanghi. *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 4008 (2006).
10. S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shcherba. *Mater. Sci. Eng.*, 34, 1, 14 (2008).
11. Yu.N. Taran, V.I. Mazur. *Struktura evtecticheskikh splavov*. Moscow: Metallurgiya (1978), 312 p.
12. L.A. Zhukova, S.I. Popel. *J. Phys. Chem.*, 56, 11, 2702 (1982).
13. A.I. Somov, M.A. Tikhonov. *Evtecticheskie kompozitsii*. Moscow: Metallurgiya (1975), 287 p.
14. E.V. Kalashnikov. *J. Tech. Phys.*, 67, 4, 7 (1997).
15. W.C. Oliver and G.M. Pahn. *J. Materials. Res.*, 12, 6, 564 (2008).
16. V.M. Azhazha, N.A. Azarenkov, V.E. Semenenko, A.V. Kuzmin. *Metallofiz. Nov. Tekh.*, 30, 12, 277 (2008).
17. S.V. Tverdokhlebova. *Visn. Dnipropetr. Univ., Ser. Fiz. Radioelektron.*, 14(12/1), 100 (2007).

Massive graviton in Minkowski and de Sitter space-time

A. V. Hradyskiy¹, Yu. P. Stepanovsky^{1,2}

¹*V.N. Karazin Kharkiv National University,
4 Freedom Square, Kharkiv, 61022, Ukraine,
artem.gradysky@gmail.com.*

²*National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
Akademichna Street 1, Kharkiv, 61108, Ukraine,
yustep@kipt.kharkov.ua.*

Пряме спостереження гравітаційних хвиль у 2015 році привернуло увагу до питання, чи є у гравітонів маса. Звичайно вважається, що у часопросторі Мінковського $2S + 1$ лінійно незалежних станів поляризації релятивістської масивної частинки у безмасовій границі редукуються у два стани зі спіральностями $\pm S$ (тобто із проєкціями спіну $\pm S$ на напрямок руху частинки). Хибність цього розповсюдженого уявлення продемонстрована у випадку масивного гравітону, представника частинок зі спіном 2. Також проаналізовані властивості гравітаційної хвилі у часопросторі де Сіттера, який є добрим наближенням до моделі сучасного стану нашого Всесвіту, що розширюється з прискоренням. З'ясовано, що у всесвіті де Сіттера (а це означає, що і у нашому реальному Всесвіті) гравітон не може бути безмасовим: квадрат його маси є від'ємним числом $m_g^2 = -(\hbar/c)^2 2\Lambda/3$, де Λ – айнштайнівська космологічна стала, тобто маса гравітону є суто уявним числом, яке по модулю дорівнює $|m_g| = 1,70 \cdot 10^{-33}$ eV/c².

Ключові слова: гравітаційні хвилі; гравітон; де Сіттер; спіральність; безмасова частинка.

Прямое наблюдение гравитационных волн в 2015 году привлекло внимание к вопросу о существовании массы гравитона. Принято считать, что в пространстве-времени Минковского $2S + 1$ линейно независимых состояний поляризации релятивистской массивной частицы редуцируются в два состояния со спиральностями $\pm S$ (то есть с проєкциями спина $\pm S$ на направление движения частицы). Ошибочность этого рапространенного представления продемонстрирована в случае массивного гравитона, представителя частиц со спином 2. Также проанализированы свойства гравитационной волны в пространстве-времени де Ситтера, которое представляет собой хорошее приближение к модели современного состояния нашей, расширяющейся с ускорением Вселенной. Показано, что во вселенной де Ситтера (а, следовательно, и в нашей реальной Вселенной) гравитон не является безмассовым: квадрат его массы отрицателен, $m_g^2 = -(\hbar/c)^2 2\Lambda/3$, где Λ – эйнштейновская космологическая постоянная, то есть масса гравитона представляет собой чисто мнимое число, модуль которого $|m_g| = 1,70 \cdot 10^{-33}$ eV/c².

Ключевые слова: гравитационные волны; гравитон; де Ситтер; спиральность; безмассовая частица.

The direct observation of gravitational waves in 2015 has drawn attention to a problem on existence of graviton mass. In the case of Minkowski space-time it is considered to be that the $2S + 1$ linearly independent states of polarization of a relativistic massive particle are reduced to two states with helicities $\pm S$ (that is with projections of spin $\pm S$ on a direction of movement of a particle). The inaccuracy of this opinion is shown in the case of massive graviton, the special case of particles with spin 2. Also properties of a gravitational wave in the de Sitter space-time which represents good approach model of a modern state of our extending with acceleration Universe are analysed. It is shown, that in the de Sitter universe (and, hence, and in our real Universe) the graviton is not massless: the square of its mass is negative, $m_g^2 = -(\hbar/c)^2 2\Lambda/3$, where Λ is Einstein cosmological constant, i.e. graviton mass is purely imaginary number modulo $|m_g| = 1,70 \cdot 10^{-33}$ eV/c².

Keywords: gravitational waves; graviton; de Sitter; helicity; massless particle.

Introduction

There were five direct detections of gravitational waves in the last three years. They gave a lot of information for modern cosmology. These events let one to ask an old question: do gravitons have mass? This was known as massive graviton problem. The particle with spin S in Minkowski space-time has $2S+1$ linear independent states of polarization. It is usual to believe that in massless limit these states reduce to two helicity states. The other states "extinct". But for massive

graviton in Minkowski space-time there is a contra-example, which saves all five helicity components.

The latest investigations show that de Sitter metric is one of the reasonably close approximations to the metric of real Universe. So the investigation of the massive graviton problem in de Sitter space-time is useful for understanding of the role of massive graviton in real expanding Universe. The graviton in de Sitter space-time is not massless, but its mass properties are somewhat unusual.

Gravitational quanta of Matvei Bronstein (1936)

Two important papers on gravitational quanta were published by prominent soviet physicist Matvei Bronstein in 1936. The first paper „Quantentheorie schwacher Gravitationsfelder“ (“Quantum theory of weak gravitational field”) appeared in Kharkov in German [1] (scientific monthly „Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion“ was published by “Ukrainian Institute of Physics and Technology”, УФТИ). The expanded version of “Quantization of gravitational waves” was published in Russian [2]. Both papers are almost unknown abroad. Only in 2012 the first paper of Bronstein was republished in English [3].

Bronstein was considered the small deviations from Minkowski space-time with Rie-mann-Christoffel tensor

$$R_{\mu\rho\nu\sigma} = \frac{1}{2}(h_{\mu\nu,\rho\sigma} + h_{\rho\sigma,\mu\nu} - h_{\mu\sigma,\rho\nu} - h_{\rho\nu,\mu\sigma}), \quad (1)$$

where $h_{\mu\nu}$ are the small deviation of the fundamental metric tensor $g_{\mu\nu}(x) = g_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}(x)$ from its Minkowskian value $g_{\mu\nu}^0$ ($g_{00}^0 = 1$, $g_{11}^0 = g_{22}^0 = g_{33}^0 = -1$; $g_{\mu\nu}^0 = 0$, if $\mu \neq \nu$). Like Bronstein we admit the following summation convention for Greek indices in tensor values: $\dots\mu\dots\mu\dots \equiv \dots 0\dots 0\dots - \dots 1\dots 1\dots - \dots 2\dots 2\dots - \dots 3\dots 3\dots$, so we can define the Ricci tensor as $R_{\mu\nu} = R_{\mu\sigma\nu\sigma} = 0$ and write down Einstein equations of gravitation (without cosmological constant Λ) in empty space,

$$R_{\mu\nu} = g^{0\rho\sigma} R_{\mu\rho\nu\sigma} \equiv R_{\mu\sigma\nu\sigma} = 0. \quad (2)$$

In view of “gauge conditions” and tracelessness of $h_{\mu\nu}$ -tensor

$$g^{0\rho\sigma} h_{\mu\rho,\sigma} \equiv h_{\mu\sigma,\sigma} = 0, \quad g^{0\rho\sigma} h_{\rho\sigma} \equiv h_{\sigma\sigma} = 0, \quad (3)$$

we have the wave equations

$$\square h_{\mu\nu} = 0. \quad (4)$$

The Riemann-Christoffel tensor satisfies two Bianchi identities,

$$R_{\mu\rho\nu\sigma} + R_{\mu\nu\sigma\rho} + R_{\mu\sigma\rho\nu} = 0, \quad (5)$$

$$R_{\mu\rho\nu\sigma,\lambda} + R_{\mu\rho\sigma\lambda,\nu} + R_{\mu\rho\lambda\nu,\sigma} = 0. \quad (6)$$

Let us introduce like Bronstein new notations

$$E_{ik} = R_{0i0k}, \quad B_{ik} = \frac{1}{2}\varepsilon_{imn}R_{0jmn}.$$

Ten quantities (E_{ik} and H_{ik} are symmetric traceless tensors) use up all ten components of the Riemann-Christoffel tensor $R_{\mu\rho\nu\sigma}$. In his paper Bronstein presented the linearized Einstein equations in the following form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} E_{ij} &= \varepsilon_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_k} B_{lj}, & \frac{\partial}{\partial x_i} B_{ij} &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} B_{ij} &= -\varepsilon_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_k} E_{lj}, & \frac{\partial}{\partial x_i} E_{ij} &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

The equations (7) are very similar to the Maxwell ones,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} E_i &= \varepsilon_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_k} B_l, & \frac{\partial}{\partial x_i} B_i &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} B_i &= -\varepsilon_{ikl} \frac{\partial}{\partial x_k} E_l, & \frac{\partial}{\partial x_i} E_i &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

It isn't accidental because in the both cases the equations with time derivatives in (7) and (8) can be written in the form satisfying for arbitrary spin S

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \vec{S} \right) \right] \psi = 0, \quad (9)$$

where \vec{S} is the spin operator of particle with spin S and λ is the helicity of the particle under consideration. The famous Italian physicist Ettore Majorana was the first who presented Maxwell equations (8) in the form (9) (1928-1932, unpublished, [4])

$$i \frac{\partial}{\partial t} \vec{\psi} = \pm \text{rot} \vec{\psi}, \quad \text{div} \vec{\psi} = 0, \quad (10)$$

where $\vec{\psi} = \vec{E} \pm i\vec{B}$, and understood that the equations (10) are the wave equations for photons. The wave equations (10) for right and left photons have very simple physical meaning: pho-ton's Hamiltonian $H = \pm \vec{S} \vec{p} \equiv \pm \text{rot}$. The arbitrary spin wave equations for the massless fields can be written in the following relativistically covariant form [5,6]

$$(iS_{\mu\nu} + S\delta_{\mu\nu}) \frac{\partial}{\partial x_\nu} \psi(x) = 0, \quad (11)$$

where $S_{\mu\nu}$ are infinitesimal operators of the (s_1, s_2) -representation of the proper Lorentz group, $S = s_1 + s_2$. The well known Weinberg theorem [7] states that the helicity of the massless field under consideration $\lambda = s_1 - s_2$.

Massive graviton in Minkowski space-time

The massless graviton is described with complex analogue Riemann-Christoffel symbols $R_{\mu\rho\nu\sigma}$ and Einstein equations (2) in the flat limit. If we want to describe massive graviton we must also introduce two tensors $H_{\mu\nu}$ and $H_{\mu\nu}^{-1}$ with some symmetry properties of them.

¹ The massive graviton is usually defined with Pauli-Fierz formalism [8]. Our definition based on the Bargman-Wigner ones [9].

$$R_{\mu\nu\rho\sigma} = R_{\rho\sigma\mu\nu} = -R_{\nu\mu\rho\sigma} = -R_{\mu\nu\sigma\rho}, \quad (12)$$

$$R_{\mu\nu\rho\sigma} + R_{\mu\rho\sigma\nu} + R_{\mu\sigma\nu\rho} = 0, \quad (13)$$

$$H_{\mu\nu\rho} = -H_{\nu\mu\rho}, \quad (14)$$

$$H_{\mu\nu\rho} + H_{\nu\rho\mu} + H_{\rho\mu\nu} = 0, \quad (15)$$

$$H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}, \quad H_{\mu\mu} = 0, \quad (16)$$

$$R_{\mu\sigma\rho\sigma} = R_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}. \quad (17)$$

Next we write down the series of equation with mass of the graviton.

$$R_{\mu\nu\rho\sigma,\sigma} = mH_{\mu\nu\rho}, \quad (18)$$

$$H_{\mu\nu\sigma,\rho} - H_{\mu\nu\rho,\sigma} = mR_{\mu\nu\rho\sigma}, \quad (19)$$

$$H_{\mu\sigma\nu,\sigma} = mH_{\mu\nu}, \quad (20)$$

$$H_{\mu\rho,\sigma} - H_{\mu\sigma,\rho} = mH_{\sigma\rho\mu}. \quad (21)$$

Then we give the examples without mass.

$$R_{\mu\nu\rho\sigma,\lambda} + R_{\mu\nu\sigma\lambda,\rho} + R_{\mu\nu\lambda\rho,\sigma} = 0, \quad (22)$$

$$H_{\rho\sigma\nu,\lambda} + H_{\sigma\lambda\nu,\rho} + H_{\lambda\rho\nu,\sigma} = 0, \quad (23)$$

$$H_{\mu\nu,\nu} = 0. \quad (24)$$

In massless limit we obtain the independent equations for the particles with helicities $\pm 2, \pm 1, 0$ which led to according to Eddington [10] TT-waves, TL-waves and LL-waves.

TT-waves or Bronstein waves are:

$$R_{\mu\nu\rho\sigma,\sigma} = 0, \quad (25)$$

$$R_{\mu\nu\rho\sigma,\lambda} + R_{\mu\nu\sigma\lambda,\rho} + R_{\mu\nu\lambda\rho,\sigma} = 0, \quad (26)$$

$$R_{\mu\nu} = 0. \quad (27)$$

TL-waves are:

$$H_{\rho\sigma\nu,\sigma} = 0, \quad (28)$$

$$H_{\mu\nu\sigma,\rho} - H_{\mu\nu\rho,\sigma} = 0, \quad (29)$$

$$H_{\rho\sigma\nu,\lambda} + H_{\sigma\lambda\nu,\rho} + H_{\lambda\rho\nu,\sigma} = 0, \quad (30)$$

LL-waves:

$$H_{\mu\sigma,\sigma} = 0, \quad (31)$$

$$H_{\nu\sigma,\lambda} - H_{\nu\lambda,\sigma} = 0 \quad (32)$$

TT-gravitational wave in de Sitter space-time

De Sitter space-time is special solution of Einstein equations with cosmological constant for empty space and is the special case of Riemannian manifolds called by mathematicians as Einstein manifolds [11],

$$R_{\mu\nu} = \Lambda g_{\mu\nu} \quad (33)$$

$$R_{\mu\nu} = g^{\rho\sigma} R_{\mu\rho\nu\sigma} \quad (34)$$

De Sitter space-time is described by the metric tensors

$$g_{\mu\nu} (g_{00} = 1, g_{ik} = -a(t)^2 \delta_{ik}) \quad (35)$$

and

$$g^{\mu\nu} (g^{00} = 1, g^{ik} = -(1/a(t)^2) \delta_{ik}) \quad (36)$$

and the metric

$$ds^2 = dt^2 - a(t)^2 d\vec{x}^2, \quad (37)$$

where

$$a(t) = \exp \sqrt{\frac{\Lambda}{3}} (t - t_0), \quad (38)$$

Λ – is cosmological constant and t_0 – is the age of Universe. We see that $g^{\mu\nu}(t_0) = g^{0\mu\nu}$ is Minkowskian metric tensor.

Let us consider the small deviations from de Sitter space-time by the use Riemann-Christoffel tensor $\mathfrak{R}_{\mu\nu\rho\sigma} = R_{\mu\nu\rho\sigma} + S_{\mu\nu\rho\sigma}$ and metric tensor $\mathfrak{g}_{\mu\nu} = g_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}$, where $h_{\mu\nu}$ is small deviations of Riemann-Christoffel tensor $S_{\mu\nu\rho\sigma}$ from its de Sitter value $R_{\mu\nu\rho\sigma}$. For small $h_{\mu\nu}$ tensor $\mathfrak{R}_{\mu\nu\rho\sigma}$ can be express by a formula

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{\mu\nu\rho\sigma} &= \frac{\Lambda}{3} (g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} - g_{\mu\sigma} g_{\nu\rho}) + R_{\mu\nu\rho\sigma} = \\ &= \frac{\Lambda}{3} [(g+h)_{\mu\rho} (g+h)_{\nu\sigma} - \\ &-(g+h)_{\mu\sigma} (g+h)_{\nu\rho}] + R_{\mu\nu\rho\sigma} = \\ &= \frac{\Lambda}{3} (g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} - g_{\mu\sigma} g_{\nu\rho}) + \\ &+ \frac{\Lambda}{3} (h_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} + g_{\mu\rho} h_{\nu\sigma} - \\ &- h_{\mu\sigma} g_{\nu\rho} - g_{\mu\sigma} h_{\nu\rho}) + R_{\mu\nu\rho\sigma}. \end{aligned} \quad (39)$$

It follows from (39) that

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu\rho\sigma} &= \frac{\Lambda}{3} (h_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} + g_{\mu\rho} h_{\nu\sigma} - \\ &- h_{\mu\sigma} g_{\nu\rho} - g_{\mu\sigma} h_{\nu\rho}) + R_{\mu\nu\rho\sigma}. \end{aligned} \quad (41)$$

Calculating

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{\mu\nu} &= g^{\rho\sigma} \mathfrak{R}_{\mu\rho\nu\sigma} = (g^{\rho\sigma} - h^{\rho\sigma}) \times \\ &\times (R_{\mu\rho\nu\sigma} + S_{\mu\rho\nu\sigma}) = \Lambda g_{\mu\nu} + \frac{\Lambda}{3} h_{\mu\nu} + \\ &+ 2 \frac{\Lambda}{3} h_{\mu\nu} + g^{\rho\sigma} R_{\mu\rho\nu\sigma} = \Lambda (g_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}), \end{aligned} \quad (42)$$

we obtain

$$R_{\mu\nu} = g^{\rho\sigma} R_{\mu\rho\nu\sigma} = 0. \quad (43)$$

For the curvature tensor $R_{\mu\rho\nu\sigma}$, responsible to gravitational wave, in the case of the de Sitter background space-time we can obtain now, instead of (1) in the case of the Minkowski-an background space-time, the following relation,

$$\begin{aligned} R_{\mu\rho\nu\sigma} = & \frac{1}{2}(h_{\mu\nu,\rho\sigma} + h_{\rho\sigma,\mu\nu} - h_{\mu\sigma,\rho\nu} - h_{\rho\nu,\mu\sigma}) - \\ & - h_{\lambda\eta} \left(\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \eta \\ \rho\sigma \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\sigma \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \eta \\ \rho\nu \end{matrix} \right\} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} [h_{\lambda\rho,\sigma} + h_{\lambda\sigma,\rho} - h_{\rho\sigma,\lambda}] + \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \rho\sigma \end{matrix} \right\} [h_{\lambda\mu,\nu} + h_{\lambda\nu,\mu} - h_{\mu\nu,\lambda}] - \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\sigma \end{matrix} \right\} [h_{\lambda\rho,\nu} + h_{\lambda\nu,\rho} - h_{\rho\nu,\lambda}] - \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \rho\nu \end{matrix} \right\} [h_{\lambda\mu,\sigma} + h_{\lambda\sigma,\mu} - h_{\mu\sigma,\lambda}] - \\ & - \frac{\Lambda}{3}(h_{\mu\nu}g_{\rho\sigma} + g_{\mu\nu}h_{\rho\sigma} - h_{\mu\sigma}g_{\rho\nu} - g_{\mu\sigma}h_{\rho\nu}), \end{aligned} \quad (44)$$

where Christoffel symbol

$$\left\{ \begin{matrix} \eta \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2} g^{\lambda\eta} (g_{\lambda\mu,\nu} + g_{\lambda\nu,\mu} - g_{\mu\nu,\lambda}), \quad (45)$$

$$\left\{ \begin{matrix} 0 \\ ik \end{matrix} \right\} = \sqrt{\frac{\Lambda}{3}} a^2 \delta_{ik} \quad \text{and} \quad \left\{ \begin{matrix} k \\ i0 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} k \\ 0i \end{matrix} \right\} = \sqrt{\frac{\Lambda}{3}} \delta_{ik}, \quad i, k = 1, 2, 3$$

are only nonzero values of $\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\}$ for de Sitter space-time. Using the conditions (3) in de Sitter space-time

$$g^{\rho\sigma} h_{\mu\rho,\sigma} \equiv h_{\mu\sigma,\sigma} = 0, \quad g^{\rho\sigma} h_{\rho\sigma} \equiv h_{\sigma\sigma} = 0, \quad (46)$$

and taking into account that for TT-wave

$$h_{00} = h_{0i} = h_{i0} = 0, \quad (47)$$

finally we obtain from (43) and (44) the wave equation for gravitational TT-wave,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \sqrt{\frac{\Lambda}{3}} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{a(t)^2} \Delta - \frac{2}{3} \Lambda \right) h_{ik} = 0. \quad (48)$$

We can rewrite the equation (48) in the form

$$\left(\tilde{\square} + \sqrt{\frac{\Lambda}{3}} \frac{\partial}{\partial t} - m_g^2 \right) h_{ik} = 0, \quad (49)$$

where

$$\tilde{\square} = \frac{1}{a(t)^2} \Delta - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \quad (50)$$

is generalized d'Alembertian, and

$$m_g^2 = -\frac{2}{3} \Lambda \equiv -(\hbar/c)^2 \frac{2}{3} \Lambda. \quad (51)$$

We see, that “graviton mass” is purely imaginary number module $|m_g| = 1,70 \cdot 10^{-33} \text{ eV}/c^2$. This result was obtained in [12] but in [12] was lost important second term in the equation (49).

It is worthy of being noted that for Maxwell wave in the de Sitter space-time we can obtain the wave equation very similar to (48). The modified equation (10) in de Sitter space-time looks as follow

$$ia(t) \frac{\partial}{\partial t} \vec{\psi} = \pm \text{rot} \vec{\psi}, \quad \text{div} \vec{\psi} = 0. \quad (52)$$

Calculating

$$ia(t) \frac{\partial}{\partial t} \left(ia(t) \frac{\partial}{\partial t} \vec{\psi} \right) = \text{rot} \text{rot} \vec{\psi}, \quad (53)$$

we obtain

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \sqrt{\frac{\Lambda}{3}} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{1}{a(t)^2} \Delta \right) \vec{\psi} = 0. \quad (54)$$

The equation (54) is lacking in “mass” term and differs from (48) by the sign of second term, but we will not here go into problems on his physical meaning.

Summary

We are exploring a limiting Bargman-Wigner equations in opposite Pauli-Fierz ones usually used by investigation of massive graviton. To sum up, the massless limit of wave equations saves all possible (five) polarization states. The TT graviton particle corresponds to Bronstein ones.

It is obtained the generalization (48) of Bronstein equation in Minkowski space-time for gravitational TT-waves in de Sitter space-time. In the case of $\Lambda=0$ the equation (48) transforms to Bronstein equation (4). Let us compare the second term in the equation (48), that we have calculated, with the “mass” term $2\Lambda/3$. The frequency of last detected gravitational wave GW170817 was located between the frequency 24 Hz and a frequency of about few hundred Hz. Let us take for definiteness the frequency ν_g of gravitational wave as 100 Hz. The energy corresponds to this frequency is $h\nu_g = 2,07 \cdot 10^{-13} \text{ eV}$.

$$\frac{h\nu_g}{|m_g|c^2} = \frac{2,07 \cdot 10^{-13}}{1,70 \cdot 10^{-33}} \approx 10^{20}. \quad (55)$$

We see that the second term in the equations (48) by twenty orders of magnitude greater than the “mass” term. So this term is of significant importance in the case of real gravitational waves.

References

1. M. P. Bronstein, Phys. Zeits. Sow. Band 9, Heft 2–3, (1936).
2. M. P. Bronstein, JETF 6, 195 (1936).
3. M. P. Bronstein, Gen. Relativ. Gravit. 44, 267 (2012).
4. S. Esposito, E. Recami, Ettore Majorana: Unpublished Research Notes on Theoretical Physics, Springer, Berlin, Heidelberg, (2009), 450 p.
5. Yu. P. Stepanovsky, Ukrainskij fizicheskij zhurnal 9, 1165 (1964).
6. Yu. P. Stepanovsky, Teoreticheskaja I matematicheskaja fizika 47, 343 (1981).
7. S. Weinberg, Phys. Rev. 134B, 882 (1964).
8. M. Fierz, W. Pauli, Proc. Roy. Soc. 173, 211 (1939).
9. V. Bargman, E.P. Wigner, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 34, 211 (1946).
10. A. S. Eddington, Mathematical Theory of Relativity, Cambridge University Press, Cambridge (1930), 270 p.
11. K. Jano, S. Bochner. Curvature and Betti Numbers, Princeton University Press, Princeton (1953), 190 p.
12. M. Novello and R. P. Neves, Class. Quantum Grav. 20, L67 (2003).

PACS 78.55.-m

UDC:

Investigation of the “self-desensitization” processes in anionic dye by means of the luminescence method

A. V. Tyurin, S. A. Zhukov, A.Ya. Bekshaev

*Research Institute of Physics, I.I. Mechnikov Odessa National University,
65026 Odessa, Pasteur str. 27
tyurin@onu.edu.ua*

The luminescence-based technique is proposed that permits to control the interaction processes of molecular and polymolecular forms of the anionic dye AgHal emulsions, responsible for the self-desensitization. It is found that the characteristic feature of the I-kind self-desensitization is the molecular dye phosphorescence occurring upon the immediate transfer of the non-equilibrium electrons and holes from the excited J-aggregate to the molecular dye. The characteristic feature of the II-kind self-desensitization is the anomalously retarded anti-Stokes fluorescence of the molecular dye associated with the transfer of the non-equilibrium electrons from the excited J-aggregate to silver in the atomic-molecular degree of dispersion, part of which can afterwards be transferred to the molecular dye and recombine there with the localized non-equilibrium holes.

Additional infra-red illumination enabled us to show experimentally that the anomalously retarded anti-Stokes luminescence of the molecular dye and the phosphorescence of the molecular dye upon excitation of the dye J-aggregates, take place in different dye molecules and are determined by different electron-hole processes and different interactions of the molecules with the dye J-aggregates.

Keywords: luminescence; dye; aggregate; self-desensitization.

У роботі запропонована люмінесцентна методика, що дозволяє контролювати процеси взаємодії молекулярних та полімолекулярних форм аніонного барвника у AgHal емульсіях, які відповідальні за самодесенсифікацію.

З'ясовано, що особливість самодесенсифікації I-роду полягає у фосфоресценції молекулярного барвника, яка відбувається при безпосередньому передаванні нерівноважних електронів та дірок від збудженого J-агрегату молекулярному барвнику. Особливість самодесенсифікації II-роду є антистоксова аномально сповільнена флуоресценція молекулярного барвника, яка пов'язана з передаванням нерівноважних електронів від збудженого J-агрегату барвника срібла атомно-молекулярної дисперсності, частина з яких потім може передаватися молекулярному барвнику та рекомбінувати там з локалізованими нерівноважними дірками.

Додаткове інфрачервоне світло дозволило експериментально показати, що антистоксова аномально сповільнена флуоресценція молекулярного барвника та фосфоресценція молекулярного барвника при збудженні J-агрегатів барвника, мають відношення до різних молекул барвника та визначаються різними електронно-дірковими процесами та різною взаємодією молекул з J-агрегатами барвника.

Ключові слова: люмінесценція; барвник; агрегат; самодесенсифікація.

В работе предложена люминесцентная методика, позволяющая контролировать процессы взаимодействия молекулярных и полимолекулярных форм анионного красителя в AgHal эмульсиях, ответственные за самодесенсификацию.

Выяснено, что отличительной особенностью самодесенсификации I-рода является фосфоресценция молекулярного красителя, которая происходит при непосредственной передаче неравновесных электронов и дырок от возбужденного J-агрегата молекулярному красителю. Отличительной особенностью самодесенсификации II-рода является антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекулярного красителя, которая связана с передачей неравновесных электронов от возбужденного J-агрегата красителя серебра атомно-молекулярной степени дисперсности, часть из которых затем может передаваться молекулярному красителю и рекомбинировать там с локализованными неравновесными дырками.

Дополнительная инфракрасная подсветка позволила экспериментально показать, что антистоксовая аномально замедленная флуоресценция молекулярного красителя и фосфоресценция молекулярного красителя при возбуждении J-агрегатов красителя, относятся к разным молекулам красителя и определяются разными электронно-дырочными процессами и различным взаимодействием молекул с J-агрегатами красителя.

Ключевые слова: люминесценция; краситель; агрегат; самозапускаемость.

Introduction

Molecules and aggregates of molecules of a dye efficiently absorb the light radiation of various spectral ranges and can transfer this excitation to various optically active compounds, for example, to silver halides, which is widely used for their spectral sensitization, or to the titanium-dioxide quantum dots, being important components of the photochemical cell optoelectronic devices [1].

In all such processes, the excitation transfer from the dye is determined by the transmission efficiency of the photoexcited electrons and holes to the active centers [2]. However, not all the electrons and holes photoexcited in the dye reach these centers; a part of them can be lost due to recombination in the dye itself – a so called self-desensitization effect [3].

For the photographic emulsions, in [4-6] the two types of self-desensitization were defined:

- if an electron and a hole of the photoexcited dye recombine inside the dye, without getting outside its boundaries, such a process leads to the self-desensitization of the I kind;

- otherwise, an electron of the photoexcited dye is delivered to the active center while a hole remains within the dye thus forming the cation-radical of the dye (Dy^+). After this, Dy^+ traps an electron of the active center which, in turn, either due to relaxation or in the course of recombination, transits to the ground non-excited state. This process of the electron-hole recombination is most probable for the J-aggregated dyes and is called self-desensitization of the II kind.

Accordingly, in order to evaluate and to control the efficiency of the dye utilization in all branches of its application, one needs to recognize the processes of interaction of J-aggregated and molecular dye forms which induce the self-desensitization processes [7] in the studied system and thus decrease the dye efficiency. For the silver halides this is a hard task when based exclusively on the spectral sensitometric data [4]; that is why in this work we study possibilities of the luminescence technique that would primarily allow to control the processes of interaction between the molecular and polymolecular forms of the dye, responsible for the self-desensitization.

Experimental results

The luminescence measurements of the samples were conducted at $T = 77$ K with the experimental setup enabled registration of the luminescence spectra in the following regime. The excitement lasts $\sim 10^{-4}$ s, then the “dark” interval of duration $\sim 10^{-3}$ s takes place, and only afterwards the luminescence registration starts and continues for $\sim 10^{-4}$ s. This cycle repeats periodically with frequency 800 Hz.

This mode of registration permits to exclude the contribution of fluorescence (decay time $\tau < 10^{-3}$ s), and to

register only the phosphorescence and anomalously retarded fluorescence (ARF) ($\tau > 10^{-3}$) [8], which are generally responsible for the self-desensitization processes. To clarify the role of the non-equilibrium charge-carriers' localization in the luminescence process, we employ the additional illumination by the IR light, obtained from non-modulated radiation of the KGM lamp (50 W) transmitted through a 2-mm thick germanium light filter ($\lambda_{IR} > 1000$ nm).

As an object of the luminescence study, we choose the homogeneous emulsion containing cubic microcrystals (MC) AgBrI (3% AgI) with the mean size $d \approx 0.24$ μ m, formed in the gelatin medium by means of the two-stream emulsification during which concentration of the bromine or silver ions in the course of synthesis was kept constant within the limits pBr 2 to pBr 7.5 and was controlled by the ionometer [9]. In the fabricated emulsion, the content of the silver and bromine ions in the solution was correctable by adding solutions of KBr or $AgNO_3$.

The spectral sensitization of the emulsion was performed by the anionic panchromatic J-aggregating dye – 3,3'-di- γ -sulfopropyl-9-ethyl-4,5,4',5'-dibenzothiacarbocyaninebetaine pyridinium salt (Dy in further references).

In Fig. 1 the spectra are presented of the low-temperature ($T = 77$ K) luminescence and of the luminescence excitation for the AgBrI emulsion (pBr 2) upon the introduced dye concentration $C_{Kp} = 0$, as well as $C_{Dy} = 10^{-5}$ mole Dy/mole AgBr. For the sample without dye ($C_{Dy} = 0$), the single luminescence band is observed in the green spectral segment with $\lambda_{max} = 540$ –570 nm, stipulated by presence of the twin

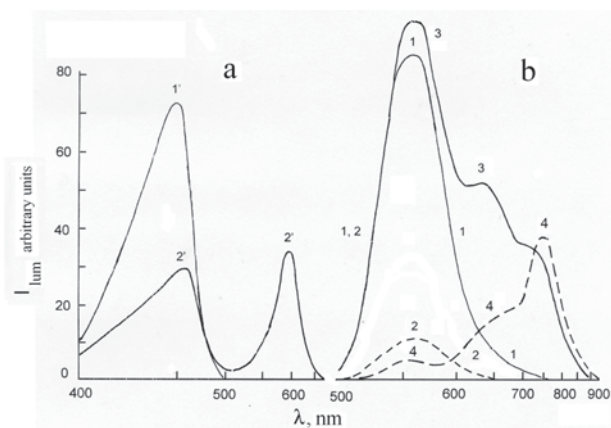


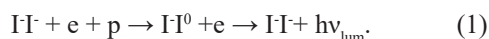
Fig. 1. Spectra of (a) excitation and (b) luminescence at $T = 77$ K for the emulsion AgBrI (3% AgI) with pBr 2 for the introduced dye concentration: $C_{Dy} = 0$ – curves 1', 1, 2-dashed; $C_{Dy} = 10^{-5}$ (mole Dy/mole AgBr) – curves 2', 3, 4-dashed.

(a) The excitation spectra are recorded for the luminescence bands with the wavelength λ : 1' – 560 nm; 2' – 750 nm.

(b) The luminescence spectra are recorded for the excitation with wavelength λ : 1, 2, 3, 4 – 450 nm; dashed 2 and 4 – in conditions of additional IR illumination with $\lambda > 1000$ nm.

iodine centers I-I- localized at the surfaces of the AgBrI MC [10,11] (Fig. 1b, curve 1); excitation of this band is characterized by the single maximum at $\lambda_{\max} = 450-470$ nm and corresponds to the intrinsic absorption edge of AgBrI MC (Fig. 1a, curve 1'). Upon the IR action, emission in the green range with $\lambda_{\max} = 540-570$ nm shows the decrease of intensity – the luminescence quenching (Fig. 1b, dashed curve 2).

Emergence of the green luminescence is described by the following scheme. Initially, under the action of monochromatic light with $\lambda = 450$ nm, due to absorption of photons with energy $h\nu_{\text{exc}}$, free electrons and holes are generated, correspondingly, in the conduction band (CB) and in the valence band of the AgBrI MC: $\text{AgBrI} + h\nu_{\text{exc}} \rightarrow e + p$. Further, the holes are trapped by the I-I- centers consisting of the dopant iodine ions situated on the AgBrI MC surface in the adjacent lattice sites [10,11]. After this, the electrons from the CB recombine with the holes localized by the iodine twin centers with emission of a quantum of the green luminescence $h\nu_{\text{lum}} = 540-570$ nm:

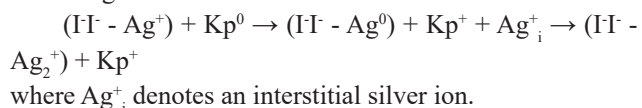


The lifetime of electrons in the CB and, respectively, duration of the green-band phosphorescence is determined by the concentration of the interstitial silver ions Ag_i^+ , which act as shallow traps for the photoelectrons [12].

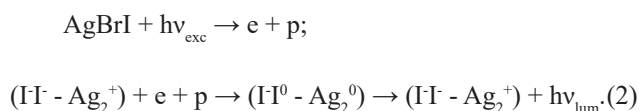
In the luminescence spectrum of the emulsion with introduced dye ($C_{\text{Dy}} = 10^{-5}$ mole Dy/mole AgBr, pBr 2) obtained when the edge of intrinsic absorption of the AgBrI MC is excited by monochromatic light with $\lambda = 450$ nm, along with the green emission band of the twin iodine centers with $\lambda_{\max} = 540-570$ nm, the two additional bands are observed with $\lambda_{\max} = 640$ nm and $\lambda_{\max} = 750$ nm (Fig. 1b, curve 3).

According to references [13,14], the luminescence band with $\lambda_{\max} = 640$ nm is associated with the ARF of the dye adsorbed on the surface of the AgBrI MC in the molecular state (M_{ARF}).

Following to our data [15-17], the luminescence band with $\lambda_{\max} = 750$ nm is related with the presence of (I-I - Ag_2^+) centers in the AgBrI MC, whose formation, upon adsorption of the dye on the MC surface, is realized according to the scheme:



In this case, for excitation by light from the intrinsic absorption range of AgBrI MC, origination of the luminescence with $\lambda_{\max} = 750$ nm can be described by the scheme:



For the green-band luminescence, at the given dye concentration, the excitation is characterized, as before, by a single maximum in the excitation spectrum with $\lambda_{\max} = 450-470$ nm. In the excitation spectrum of the luminescence with $\lambda_{\max} = 750$ nm, an additional band appears with $\lambda_{\max} = 600$ nm (Fig. 1a, curve 2'), that corresponds to the molecular dye absorption range. Upon the sample excitation by the monochromatic light ($\lambda = 450$ nm) and under the action of additional IR illumination ($\lambda > 1000$ nm), the luminescence bands with $\lambda_{\max} = 550$ and 640 nm experience the decay of the emission intensity – the luminescence quenching, whereas the band of $\lambda_{\max} = 750$ nm shows noticeable intensity increase – the luminescence enhancement (Fig. 1b, dashed curve 4).

In our opinion, the fact that IR illumination contributes to the emission increase in this luminescence band, testifies that the emission of the (I-I - Ag_2^+)-centers with $\lambda_{\max} = 750$ nm is determined by recombination along the scheme (2). According to the mechanism proposed, the luminescence of the (I-I - Ag_2^+) centers can increase due to the IR illumination, which provides the observed luminescence enhancement; at the same time, in the luminescence band with $\lambda_{\max} = 550-560$ nm, emerging from the recombination of the holes localized in the twin iodine centers at the MC surface with the free electrons in the conduction band (scheme (1)), the luminescence quenching will be observed.

With further growth of concentration of the dye introduced into the emulsion ($C_{\text{Dy}} = 10^{-4}$ mole Dy/mole AgBr) and pBr 2, excitation of the green luminescence associated with the twin iodine centers $\lambda_{\max} = 540-570$ nm (Fig. 2a, curve 1') is no longer characterized by a single maximum but shows the two ones at $\lambda = 450-470$ nm and at $\lambda = 670-690$ nm. The maximum of $\lambda = 670-690$ nm was never observed previously, and it corresponds to the absorption band of the polymolecular dye associations, so called J-aggregates of the dye [19].

Upon excitation of the absorption band of the J-aggregated dye by monochromatic light with $\lambda = 670$ nm, in the luminescence spectrum (Fig. 2b, curve 3), four emission bands are observed: (i) The anti-Stokes emission band of the twin iodine centers at $\lambda_{\max} = 540-570$ nm; (ii) ARF of the molecular dye at $\lambda_{\max} = 610-640$ nm that was first observed by us [20]; (iii) The luminescence band caused by the presence of (I-I - Ag_2^+) centers with $\lambda_{\max} = 750$ nm, and (iv) the band with $\lambda_{\max} = 800$ nm.

For the first time, the emission band of $\lambda_{\max} = 800$ nm excited by light from the absorption range of the dye J-aggregate was observed in [20]. The spectral position of this band coincides with the maximum of the molecular dye phosphorescence in gelatin, upon its excitation from the molecular dye absorption band with $\lambda_{\max} = 600$ nm. On the other hand, it is known [21] that the dye in the J-state in gelatin, as well as the molecular dye adsorbed at the

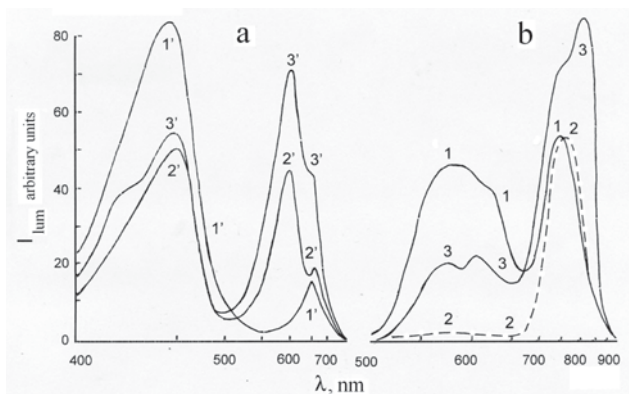


Fig. 2. Spectra of excitation (a) and of luminescence (b) at $T=77$ K of the emulsion AgBrI (3% AgI), pBr 2 with the introduced dye concentration $C_{Dy}=10^{-4}$ (mole Dy/mole AgBr)

(a) The excitation spectra are recorded for the luminescence bands with λ : 1' – 560 nm; 2' – 750 nm; 3' – 800 nm.

(b) The luminescence spectra are recorded for the excitation by the light with wavelength λ : 1, dashed 2 – 450 nm; 3 – 670 nm, dashed 2 – additional IR illumination with $\lambda > 1000$ nm.

surface of MC AgHal, show no phosphorescence. This fact permitted us to conclude [20] that this band is associated with the molecular dye phosphorescence (M_{ph}).

In Fig. 3, spectra of excitation and of the low-temperature luminescence are presented for the emulsion containing the dye $C_{Dy} = 5 \cdot 10^{-4}$ (mole Dy/mole AgBr), in which the content of the silver ions was changed to pBr 7.5. Upon excitation from the absorption range of the silver halide ($\lambda_{max} = 450-460$ nm), the emission spectrum contains the emission band of the twin iodine centers $\lambda_{max} = 560-570$ nm and the band corresponding to luminescence of the $(I\bar{I} - Ag_2^+)$ centers $\lambda_{max} = 750$ nm (Fig. 3b, curve 1), whose emission is efficiently excited from the absorption band of the silver halide MC ($\lambda_{max} = 450-460$ nm) and from the absorption range of the J-aggregated dye $\lambda_{max} = 690$ nm (Fig. 3a, curve 1'). Under the action of the additional long-wave light $\lambda_{IR} > 1000$ nm, in the excitation spectrum there occurs quenching of the green Stokes luminescence of the twin iodine centers $\lambda_{max} = 450-460$ nm, equally as the quenching of the anti-Stokes luminescence $\lambda_{max} = 690$ nm (Fig. 3a, dashed curve 2').

Upon exciting from the absorption range of the J-aggregated dye ($\lambda_{max} = 670-690$ nm), the luminescence spectrum of the emulsion sample consists of the emission band of the $(I\bar{I} - Ag_2^+)$ - centers ($\lambda_{max} = 750$ nm) and the overlapping band of the molecular dye phosphorescence ($\lambda_{max} = 800$ nm); because of the strong overlapping, the common maximum of those bands appears at $\lambda = 780$ nm. It should be emphasized that the anti-Stokes ARF of the molecular dye at $\lambda_{max} = 620-640$ nm is not observed in this case.

The excitation spectrum of the molecular dye phosphorescence with $\lambda_{max} = 800$ nm (Fig. 3a, curve 3')

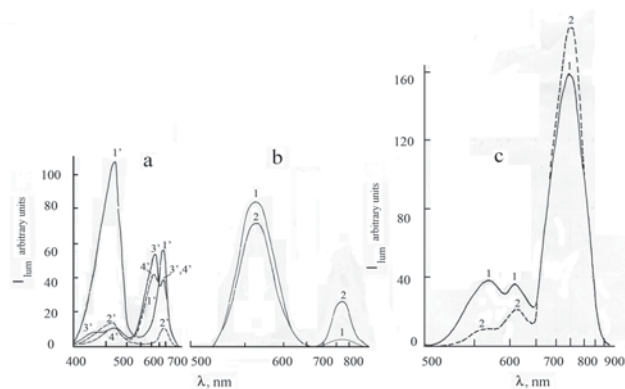


Fig. 3. Spectra of excitation (a) and of luminescence (b, c) at $T=77$ K of the emulsion sample AgBrI (3% AgI), pBr 7.5 with the introduced dye concentration $C_{Dy} = 5 \cdot 10^{-4}$ (mole Dy/mole AgBr). (c) Luminescence spectra of the emulsion AgBrI (3% AgI) and pBr 4 with the introduced dye concentration $C_{Dy} = 5 \cdot 10^{-4}$ (mole Dy/mole AgBr) and with the additionally introduced supersensitizer SS $C_{SS} = 6 \cdot 10^{-3}$ (mole SS/mole AgBr).

(a) The excitation spectra are recorded for the luminescence bands with wavelengths λ : 1', 2' – 560 nm; 3', 4' – 800 nm. The excitation spectra 2', 4' were obtained under additional IR illumination with $\lambda > 1000$ nm

(b) The luminescence spectrum is recorded upon excitation by the monochromatic light with the wavelength λ : 1' – 450 nm; 2' – 690 nm.

(c) The luminescence spectrum is recorded upon excitation by light with the wavelength $\lambda = 670$ nm. The additional IR illumination ($\lambda > 1000$ nm) was applied for recording the dashed curve 2.

contains three bands: the first one belongs to the absorption band of the silver halide MC ($\lambda_{max} = 450-460$ nm), the second one coincides with the absorption range of the molecular dye and the third one – with the absorption range of the J-aggregated dye at $\lambda_{max} = 630$ nm and $\lambda_{max} = 690$ nm, correspondingly. The additional IR illumination $\lambda_{IR} > 1000$ nm induces strong quenching of the luminescence intensity within the silver halide absorption range $\lambda_{max} = 450-460$ nm and weak quenching within the absorption range of the molecular dye $\lambda_{max} = 630$ nm; in the absorption range of the J-aggregated dye $\lambda_{max} = 690$ nm, no luminescence quenching is observed (Fig. 3a, curve 4').

In Fig 3c, the luminescence spectra are presented of the emulsion AgBrI (3% AgI) with pBr 4 for the introduced dye concentration $C_{Dy} = 5 \cdot 10^{-4}$ (mole Dy/mole AgBr), and with additionally introduced supersensitizer $C_{SS} = 6 \cdot 10^{-3}$ (mole SS/mole AgBr). As a supersensitizer, the undyed organic compound di(n-anizil)-fenilfosfin was used. As is shown in [4], the supersensitizers can change the charge state of the silver centers and promote their transformation into the complexes of the atomic-molecular degree of dispersion.

When this emulsion is excited by the light from the absorption band of the dye J-aggregate ($\lambda_{\max} = 690$ nm), as before, the luminescence spectrum contains the emission bands: the anti-Stokes luminescence of the twin iodine centers ($\lambda_{\max} = 560$ -570 nm), the anti-Stokes ARF of the molecular dye $\lambda_{\max} = 630$ nm and the luminescence band of the (II - Ag₂⁺)-centers ($\lambda_{\max} = 750$ nm). Noticeably, the phosphorescence band of the molecular dye ($\lambda_{\max} = 800$ nm), upon excitation of the J-aggregated dye, is absent in this case (Fig. 3c, curve 1). Under the action of the additional IR illumination $\lambda > 1000$ nm, both the anti-Stokes luminescence of the twin iodine centers and the anti-Stokes ARF of the molecular dye experience remarkable luminescence quenching whereas the emission of the (II - Ag₂⁺)-centers is enhanced (Fig. 3c, dashed curve 2).

Discussion of the results

As can be seen from the presented experimental data, the luminescence-based technique permits to establish the correspondence between the self-desensitization processes that occur in the anionic dye J-aggregates adsorbed on the surface of AgBrI MC upon the J-aggregate excitation, and the specific luminescence bands that can be used for the control and evaluation of the self-desensitization processes in the AgBrI MC. These are the Anti-Stokes ARF of the molecular dye M_{ARF} ($\lambda_{\max} = 610$ -640 nm) responsible for the I-kind self-desensitization, and the phosphorescence of the molecular dye ($\lambda_{\max} = 800$ nm) responsible for the II-kind self-desensitization.

The following facts testify in favor of this supposition. The ARF of the molecular dye, upon excitation by the light from the absorption range of the J-aggregated dye, experiences the strong influence of the IR illumination and of the variable concentration of silver ions on the surface of the AgBrI MC (Fig. 2a and Fig. 3). Consequently, the anti-Stokes ARF of the molecular dye realizes a channel for the photoexcitation transfer from the J-aggregate to the molecular dye that is controlled by the silver centers of the atomic-molecular degree of dispersion situated at the surface of the AgBrI MC. This provides a ground for the conjecture that this channel is responsible for the self-desensitization of the II kind.

Different reactions of the fluorescence excitation bands to the additional IR illumination supply supplementary ways for the self-desensitization control. For example, upon excitation from the absorption range of the molecular dye, the phosphorescence quenches under the IR action whereas the molecular dye phosphorescence excited by the light from the absorption range of the J-aggregated dye experiences no effect of the IR radiation (Fig. 3a, dashed curve 4'). As a result, for the phosphorescence of the molecular dye on the AgBrI MC surface, excitation is transferred from the J-aggregate to the molecular dye via the channel in which the silver centers of the atomic-molecular degree of dispersion

take no part. This leads to a suggestion that this channel of recombination is responsible for the self-desensitization of the I kind.

Mechanisms of the non-equilibrium electrons and holes' transition from the photoexcited J-aggregated dye to the molecular dye where the recombination takes place that gives rise to these luminescence bands, are considered in detail elsewhere [18,20].

Also, the presented results form the basis for an assumption that the anti-Stokes ARF and the phosphorescence, upon excitation from the absorption range of the J-aggregated dye ($\lambda_{\max} = 690$ nm), appear as a response of the dye molecules that undergo different interactions with the dye J-aggregates. This assumption is supported by the observation that, after introduction of the supersensitizer, the non-equilibrium charge-carriers' transfer from the J-aggregate to the molecular dye decreases, and only the ARF of the molecular dye is observed. An additional support to this view follows from the fact that the change of the silver ions' contents on the MC surface contributes to the decay of the molecular dye ARF.

It should be noted that account for the self-desensitization processes is especially essential for the case of spectral sensitization of fine-dispersed silver-halide emulsions used in holography.

Conclusion

1. A luminescence-based technique is proposed that enables to control the processes of interaction between the molecular and polymolecular forms of the dye adsorbed on the surface of AgBrI microcrystals, which are responsible for the self-desensitization of the I and II kinds. The technique can be applied for the control of the self-desensitization processes in the system.

2. It is revealed that upon excitation of the dye J-aggregates, the I-kind self-desensitization occurs due to immediate transmission of the non-equilibrium electrons and holes from the J-aggregate to the molecular dye, which entails the molecular dye phosphorescence.

3. The II-kind self-desensitization processes, upon excitation of the dye J-aggregates, are associated with the transmission of electrons from the J-aggregated dye to silver centers of the atomic-molecular degree of dispersion; a part of the electrons can pass to the energy levels of the molecular dye and recombine with the localized holes. Evolution of the II-kind self-desensitization processes with excitation of the dye J-aggregates is accompanied by the anti-Stokes anomalously retarded fluorescence of the molecular dye.

4. It is shown that the anti-Stokes anomalously retarded luminescence of the molecular dye and the phosphorescence of the molecular dye upon excitation of the dye J-aggregates are related to different dye molecules and are determined by different electron-hole processes and by different interactions of the molecules with the dye J-aggregates.

References

1. B. O'Regan, M. Grätzel. Nature. 1991. 353. P.737.
2. R. Steiger, H. Hediger, P. Junod, H. Kuhn, D. Möbius. Photogr. Sci. Eng. 1980. V.24. N 4. P.185.
3. B.I. Shapiro. Zurnal nauchnoy i prikladnoy fotografii i kinematografii. 1981. V.26. №3. P. 208.
4. B.I. Shapiro. Teoreticheskie nachala fotograficheskogo processa. M.: Editorial URSS. 2000. 209 p.
5. B.I. Shapiro. Uspexi nauchnoy fotografii. 1989. V.XXIV. P.69.
6. B.I. Shapiro. Zurnal nauchnoy i prikladnoy fotografii i kinematografii. 1977. V.22. №2. P.143.
7. S.S. Collier. Phot. Sci. Eng. 1974. V.18. N4. P.430.
8. A.V. Tyurin. V.P. Churashev, S.A. Zhukov, L.I. Manchenko, T.F. Levitskaya, O.I. Sviridova. Optika i spektroskopija. 2008. V.104. № 1. P. 97.
9. T.H. James. The Theory of Pphotographic Process. Macmillan Publishing Co., New York. 1977. 670 p.
10. M. Tsukakoshi, H. Kanzaki. J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 30. P. 1423.
11. V.M. Belous, V.I. Tolstobrov, V.P. Churashev, V.V. Suvorin. Zurnal nauchnoy i prikladnoy fotografii i kinematografii. 1977. V.22. №5. P.390.
12. R.S. Brandt, F.S. Brown. Phys. Rev. 1969. V.181. N.3. P.1241.
13. L.F. Costa, F. Grum, P.B. Gilman. Photogr. Sci. Eng. 1974. V.18. N3. P.261.
14. L.F. Costa, P.B. Gilman. Phot. Sci. Eng. 1976. V.19. N4. P.207.
15. V.M. Belous, A. Yu. Akhmerov, S.A. Zhukov, N.A. Orlovskaya, O.I. Sviridova. Zurnal nauchnoy i prikladnoy fotografii i kinematografii. 1996. V.41. №6. P.11.
16. V.M. Belous, A.Yu. Akhmerov, S.A. Zhukov, N.A. Orlovskaya, O.I. Sviridova. Sci. Appl. Photo. 1997. V.38(6). P.529.
17. V.M. Belous. J. Imag. Sci. Technology. 1997. V.41. N2. P.85.
18. B.I. Shapiro. Zurnal nauchnoy i prikladnoy fotografii i kinematografii. 1989. V.34. №4. P.254.
19. A.V. Tyurin. V.P. Churashev, S.A. Zhukov, L.I. Manchenko, T.F. Levitskaya. Optika i spektroskopija. 2008. V.104. №1. P.97.
20. A.V. Tyurin. V.P. Churashev, S.A. Zhukov, O.V. Pavlova. Optika i spektroskopija. 2008. V.104. №2. P.237.
21. Dietz F.// J. für Signalsufzeichnungsmaterialien. 1978. Bd. 6. N 4. S. 245.

Selection of point-contact sensors for analysis of complex gas media

V.A. Gudimenko¹, D.A. Harbuz², A.S. Klimkin¹, V.L. Vakula¹,
A.P. Pospelov², G.V. Kamarchuk¹

¹ *B.Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering of NAS of Ukraine,
47 Nauky Avenue, Kharkiv, 61103, Ukraine.*

² *National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
21, Kyrpychov Str., Kharkiv, 61002, Ukraine, klimkin@ilt.kharkov.ua.*

The criterion for selection of point-contact sensors in the laboratory batches of samples to improve the reliability of the results in the study of complex gas media was proposed for the first time. The electrical conductivity of point-contact sensors in a multi-component gas, which was exhaled by a person, was studied. Cluster analysis method was used for selection of transducers with similar parameters in the studied sample batch of sensors. Group of samples with similar parameters of sensory images was selected on the basis of the received data. Correct application of the approach to the development of criteria for the selection of point-contact sensors was confirmed in medical investigations of gas which was exhaled by patients.

Keywords: Yanson point contact spectroscopy; point contact; sensor; breath gas; cluster analysis.

У даній роботі вперше запропонований критерій відбору точково-контактних сенсорів в лабораторних партіях зразків для підвищення достовірності результатів при дослідженні складних газових середовищ. Вивчена електропровідність точково-контактних сенсорів в складному багатокомпонентному середовищі газу, що видихається людиною. Для відбору близьких по параметрах зразків в дослідженій партії сенсорів застосований метод кластерного аналізу. На основі отриманих даних була виділена група зразків з однорідними параметрами сенсорних образів. Коректність застосованого підходу при розробці критерію для вибору точково-контактних сенсорів підтверджена в медичних експериментах по дослідженню газу пацієнтів, що видихається.

Ключові слова: мікроконтактна спектроскопія Янсона; точковий контакт; сенсор; газ, що видихається; кластерний аналіз.

В данной работе впервые предложен критерий отбора точечно-контактных сенсоров в лабораторных партиях образцов для повышения достоверности результатов при исследовании сложных газовых сред. Изучена электропроводность точечно-контактных сенсоров в сложной многокомпонентной среде газа, выдыхаемого человеком. Для отбора близких по параметрам образцов в исследованной партии сенсоров применен метод кластерного анализа. На основе полученных данных была выделена группа образцов с однородными параметрами сенсорных образцов. Корректность примененного подхода при разработке критерия для выбора точечно-контактных сенсоров подтверждена в медицинских экспериментах по исследованию выдыхаемого газа пациентов.

Ключевые слова: микроконтактная спектроскопия Янсона; точечный контакт; сенсор; выдыхаемый газ; кластерный анализ.

Introduction

Sensor research is a rapidly progressing field of scientific and technological activities at the present time. They are performed at the edge of such fundamental sciences as physics, chemistry, biology, medicine, and materials science. The possibilities of these sciences provide a solid foundation for advanced development in all spheres of human activity, including electronics, biomedical engineering, agricultural and food industries,

monitoring of industrial processes, computer engineering, communications, and others. One of the most promising trends in the creation of sensor devices is nanotechnology. The involvement of nanotechnology unveils new unlimited possibilities for the development of various types of sensitive elements with unique parameters. Yanson point-contact spectroscopy [1, 2], which is one of modern nanotechnology directions in the areas of sensor technique, can be used as an example that confirms this

statement. Recently, a new method of creating the sensing elements [3, 4], which is based on the Yanson point-contact spectroscopy and unique nonlinear properties of point contacts, has been proposed. It provides the possibility of obtaining physical data for the different areas of research [4]. Point-contact sensors are a fundamentally new type of nanosensors. They have excellent, unprecedented features and their parameters exceed significantly the parameters of the known analogues [4, 5].

Sensors based on TCNQ (tetracyanoquinodimethane) compounds [6-8] are one of the types of point contact sensors that have serious prospects for the development methods of non-invasive medical diagnostics. The sensing elements based on TCNQ compounds consist of a set of large number of point contacts that are located randomly with respect to each other [7]. These samples represent the original version of the point-contact sensor array, which essentially is a point-contact mesoscopic multistructure and includes up to 200-300 point contacts that are arranged on a general substrate with a surface area of 0.5 mm². Sensor samples based on the point-contact multistructure are used for research and analysis of complex gas media. The large amount of interactions continuously occurring among the components in complex gas media may cause variations in composition and component concentration of these media. Significant variability of experimental conditions in multicomponent gas media sets the high quality requirements to sensitive elements which are used in these experiments. It is caused primarily by the need to provide good reproducibility of the results. Therefore there is a need to develop new approaches to the selection of samples which have similar parameters in the batches of sensors that are produced under laboratory conditions. This problem can be solved by developing criteria for selection of point-contact sensors, which are similar to the criteria [1] that are known in the Yanson point-contact spectroscopy. In the Yanson point-contact spectroscopy, these criteria help to select the point contacts with the best characteristics that guarantee obtaining of high-quality information about the test material. The purpose of this study was to analyze the parameters of the response curves of point contacts and search for criteria to select the point-contact sensors that can provide high reliability of results in the study of complex gas media.

Experimental technique

We have created samples of point-contact gas-sensitive nanosensors based on the organic conductive compound [N-C₄H₉-iso-Qn](TCNQ)₂, which is synthesized from TCNQ and N-alkylquinolinium (N Alk-iso-Qn). During the manufacturing process, the used materials make a significant contribution to ensuring functionality of the sensitive elements. Organic conductors are materials that are promising for the development of new high-

sensitivity sensor devices. Molecules packed in stacks are a characteristic feature of their crystalline structure [9]. The three-dimensional crystals of TCNQ complexes are composed of linear chains which are formed from stacks and are a typical part of their structure. Distances between TCNQ molecules within a stack are significantly shorter than the distances between the different stacks. The electrical conductivity of the crystal is provided by overlapping of the wave functions of π -electrons of the neighbouring molecules in a stack. Consequently, the transport properties of these compounds are mainly determined by the nature of quasi-one-dimensional motion of electric charge carriers along the molecular stacks. A high anisotropy of electrical conductivity of TCNQ compounds lies in the basis of sensory properties of these materials [10]. As a result, absorption of a small amount of gas atoms on the surface of the organic conductor is able to cause significant changes in its conductive properties.

The sensitive element is a mesoscopic point-contact multistructure which is composed of stable elements that are formed by lateral faces of needle-like TCNQ crystals [7]. Point contacts of this structure are similar to the point contacts obtained by shifting one electrode along the other in accordance with the Chubov displacement technique [11], which is the most effective and reliable technique to make contacts in Yanson point-contact spectroscopy [1, 2]. Samples were created on a dielectric glass-cloth-base laminate substrate with the size of 5x10 mm². The substrate was covered with copper foil, which was used as a conductive electrode. Part of the foil with a size of 0.15x5 mm² was removed from the substrate. A point-contact sample of TCNQ compound was formed in the created gap as a flat mesostructure with a thickness of 10-30 microns. Using a number of original technological methods we prepared samples of active-type sensors. Their structure contains a source of electrical energy, which transforms the changes in the physicochemical properties of the gas sensitive material occurring in the process of interaction with the gaseous medium into the sensor output. The source of accumulated energy of the active sensor element was created by using electrochemical synthesis [6].

The gas breathed out by the man was selected as the complex gas media. The exhaled gas is a multicomponent mixture of various endogenous and exogenous substances [12]. The source of components of these substances, in particular, is the respiratory tract, gastrointestinal digestive tract and the oral cavity. The composition of the breath gas is also dependent on environmental and behavioural factors such as smoking or pollution of the environment [13]. There are up to 2000 known components in the exhaled mixture at the present time. Among them 400-600 volatile organic compounds are already characterized as markers of the human organism state [14, 15]. This fact causes an extra interest in the study of breath and determines the

great prospects of these studies for the development of non-invasive medical diagnostics. Analysis of the exhaled gas is at the forefront of the new diagnostic methods, whose realization occurs without any external intervention in the human organism.

There was produced a laboratory batch of 49 point-contact sensors. The study of the created sensitive samples was carried out by means of measuring their electric resistance dependency on time in the exhaled gas media. A significant change in the electrical conductivity of the sensor occurs under the action of the gas medium. This allows us to record the process easily using traditional measurement equipment such as Keithley 2000 and Keithley 2100 multimeters (USA). In this case, the recorded value is the signal of sensor response. In our studies we used a portable measurement system specially designed for this purpose. Its working principle was described in detail in Ref. [16]. The measured signal was fed automatically to a personal computer. Registration and processing of the results was performed using the original software developed at B. Verkin ILTPE of the NAS of Ukraine.

Results and discussion

The point-contact gas-sensitive sensors based on TCNQ compounds demonstrate a unique response to the action of a complex gas medium, which was not observed in sensor technology earlier [4]. Typical responses of conventional semiconductor sensors have a stepped or monotonous domed shape [17, 18]. Such curves are characterized by a monotonic increase of the signal during the exposure and a smooth relaxation after the action of the external agent ceases. The response of point-contact sensitive elements to the action of the human breath gas has a complicated structure in contrast to the response of conventional sensors. The dependence of the electric conductivity of point-contact sensor on time could be considered as a spectrum-like profile of the gas breathed out by a man [8]. The point-contact samples reproduce the signal in numerous experiments and demonstrate a response that is specific for each researcher (volunteer) and depends on his/her individual condition. Medical studies demonstrate the point-contact spectroscopic profile of the breath gas to accurately describe the internal state of the organism [4, 19].

A typical response curve of point-contact sensors based on TCNQ compounds under the action of the breath gas is shown in Fig. 1.

The left section of the response curve in the range of 0-60 seconds characterizes the exposure period (t_1) of the sensor in the breath gas medium. The right section is obtained after the gas stops acting on the sensor and it is placed in the ambient air. At this point a relaxation of the sensor to its original equilibrium state starts (relaxation period t_2). As can be seen from the presented dependence, the point contact responses curves are characterized by a nonmonotonic structure reflecting the individual profile of the breath gas

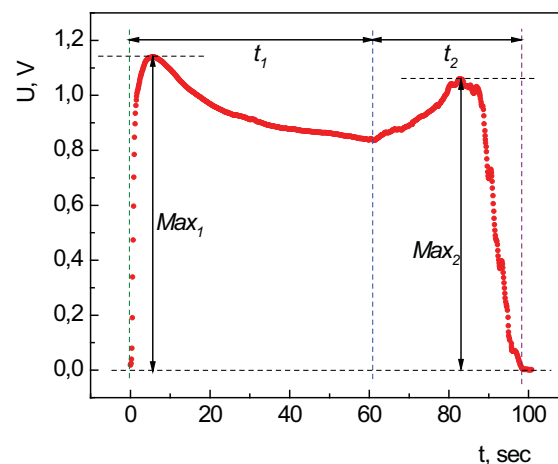


Fig. 1. Dependence of electric conductivity of a point-contact sensor based on TCNQ compound on time in the environment of gas breathed out by a man. U – voltage, t – time, t_1 – time of exposure, t_2 – time of relaxation.

(see also Ref. [5, 8]). Response curves of point-contact sensors are characterized by a set of parameters [7], which not only can be used for analysis of the breath gas, but also can serve as criteria for evaluating the reproducibility of the sensor device's data.

Achieving a high reproducibility of properties and parameters of the created sensory object is one of the researcher's main tasks in the process of development of a new method to diagnose the state of human body. Fulfilment of the task will allow us to be sure that any discrepancy observed in the response curves is due to a change in the characteristics of the breath gas and is not related to possible variations in properties of the sensor device. In this case, the parameters of the response curves will reflect with high accuracy the profile of the breath gas of a specific person and thus provide a high selectivity and specificity in diagnosing the states of organism.

To select samples with similar parameters in a studied batch of sensors we used the method of cluster analysis [20, 21]. The procedure of cluster analysis is based upon allows one to ignore the nature of the objects to which it is applied. This makes it a universal tool in almost all disciplines of human knowledge with focus placed only on properties of the analyzed objects, thus converting the problem into a purely mathematical one. The task of this method is to divide a set of objects of similar nature but with slightly different properties within those to be studied into groups (clusters), each comprising those objects that are most similar among themselves but different from the objects from the other groups. Most visibly the results of this approach manifest themselves if it is applied in psychology when a huge group of people united by the same productive activity is divided into several natural groups (according to the age, interests, skills, salary or any other property characterizing a person).

In our case, we had to divide a batch of sensors produced in laboratory into groups in which each pair of sensor devices showed the most similar response values under the action of the gas under study.

The characteristic variables Max_1 , Max_2 , and t_2 (see Fig. 1), which describe the shape and behaviour of the response curves under the action of the gas, were chosen as the parameters to be analyzed within the proposed approach. The entire set of sensors was considered as the objects of the three-dimensional Euclidean space of their properties (those described by the above parameters: $X = Max_1$; $Y = Max_2$; $Z = t_2$).

The Euclidean distance between objects of the space was used to assess their similarity (proximity):

$$d^{[i,j]} = \sqrt{(X^{[i]} - X^{[j]})^2 + (Y^{[i]} - Y^{[j]})^2 + (Z^{[i]} - Z^{[j]})^2},$$

where i and j are the numbers of the objects the distance $d^{[i,j]}$ between which is calculated.

It should be noted that to ensure correct final results the methods of mathematical statistics require that each variable should be scaled in such a way as to convert the so called non-uniformly scaled random variables P (X , Y and Z in our case) into their standardized analogues by means of the centering and normalization procedures. As a result of these transformations, our set of objects will be analyzed in the Euclidean space of normalized random variables U according to the principle described above.

To convert a random variable P into the normalized random variable U , it is necessary to additionally calculate the mathematical expectation M and dispersion σ for P for the given group of objects. Mathematical expectation is the average value of the variable under study:

$$M_P = \frac{\sum_{n=1}^N P_n}{N},$$

where N is the number of objects.

Dispersion can be calculated using the following relation:

$$\sigma_P = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (P_n - M_P)^2}{(N-1)}}.$$

Then, to convert the random values P into the normalized analogues U we need to perform the following transformation for all the variables used to describe the sensor properties:

$$X^{(n)} \rightarrow U_X^{(n)} = \frac{(X^{(n)} - M_X)}{\sigma_X};$$

$$Y^{(n)} \rightarrow U_Y^{(n)} = \frac{(Y^{(n)} - M_Y)}{\sigma_Y};$$

$$Z^{(n)} \rightarrow U_Z^{(n)} = \frac{(Z^{(n)} - M_Z)}{\sigma_Z}.$$

It should be noted that in order to simplify the calculation and minimize the eventual variability of the gas medium acting on the sensor during the measurement we chose the three parameters of the response curves of the analyzed point-contact sensors that had already been successfully tested medically and thus proven to be good markers of the states of human organism [5, 7, 19]. The parameters include the amplitudes of the main exposure and relaxation peaks (Max_1 and Max_2) and the relaxation time t_2 (Fig. 1). We measured response of all the 49 samples of point-contact sensors to the action of the exhaled gas. The measurements were performed under the standardized conditions following the procedure [7] developed for medical research. The parameter values Max_1 , Max_2 , and t_2 used in cluster analysis were determined for the recorded curves. Calculation performed in the three-dimensional Euclidean space of sensors properties constructed in the coordinates of exposure maximum, relaxation maximum, and relaxation time values allowed us to find the Euclidean distances needed to select the most similar samples. On the basis of the obtained data a set of sensors forming a cluster with a boundary Euclidean distance of 0.27 was selected.

The calculations have shown that sensory samples of the selected sensitive elements should demonstrate a good correlation within the experimental error. This allows us to consider the selected group of samples as similar objects and use them to study the composition of complex gas media in clinical practice, in particular, for the non-invasive diagnosis based on the analysis of the human breath gas. We used these sensors in medical experiments [8], which confirmed the correctness of the approach applied to develop the criteria for the selection of point-contact sensing elements able to provide a high reliability of the results in the study of complex gas media. As a result, a new basis for the breath test for detecting carcinogenic strains of the bacterium *Helicobacter pylori* was developed [8]. The sensor samples used in these studies demonstrated a high selectivity (93.1%) and specificity (89.9%) of the new diagnosis method.

Thus, a new criterion for selecting point-contact sensors from laboratory batches of samples was proposed which can provide a high reliability of the results in the study of complex gas media. The electrical conductivity of point-contact sensors in complex multi-component gas media exhaled by a human was studied. Cluster analysis method was used to select samples with similar parameters from the studied batch of samples. On the basis of the obtained data, a group of samples with sensory images demonstrating good reproducibility was selected. The correctness of the approach applied to select the point-contact sensors was confirmed in experimental medical studies of human breath gas.

References

1. A.V. Khotkevich, I.K. Yanson. Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, (1995), p. 168.
2. Yu.G. Naidyuk, I.K. Yanson. Point-contact spectroscopy. Springer, New York, (2005), p. 300.
3. G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelov, A.V. Yermenko, E. Faulques, I.K. Yanson. Europhys. Lett., 76, 4, p. 575-581 (2006).
4. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, L.V. Kamarchuk, I.G. Kushch. In Nanobiophysics: Fundamentals and Applications, ed. by V.A. Karachevtsev, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Chapter 11, p. 327-379 (2015).
5. G.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, I.G. Kushch. In Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine, ed. by A. Amann and D. Smith. Elsevier, Amsterdam, p. 265-300 (2013).
6. A.P. Pospelov, I.G. Kushch, Yu. L. Alexandrov, A.M. Pletnev, and G.V. Kamarchuk. Sensor Electronics and Microsystem Technologies, No. 2, p. 49-54 (2007).
7. I.G. Kushch, N.M. Korenev, L.V. Kamarchuk, A.P. Pospelov, Y.L. Alexandrov, G.V. Kamarchuk. In Biodefence. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, ed. by A. Khajibaev and S. Mikhalovsky, Springer Science+Business Media B. V., Chap. 7, p. 63-75 (2011).
8. I. Kushch, N. Korenev, L. Kamarchuk, A. Pospelov, A. Kravchenko, L. Bajenov, M. Kabulov, A. Amann, G. Kamarchuk. J. Breath Res., 9, 4, 047111 (15 pp) (2015).
9. I.F. Schegolev. Phys. Stat. Sol. Ser.A, 12, 1, p. 9-45 (1972).
10. O. Pyshkin, G. Kamarchuk, A. Yermenko, A. Kravchenko, A. Pospelov, Yu. Alexandrov, E. Faulques. J. Breath Res., 5, 1, 016005 (9pp) (2011).
11. P.N. Chubov, I.K. Yanson, A.I. Akimenko. FNT, 8, 1, p. 64-80 (1982).
12. B.d.L. Costello, A. Amann, H. Al-Kateb, C. Flynn, W. Filipiak, T. Khalid, D. Osborne, N. M. Ratcliffe. J. Breath Res., 8, 014001 (29 pp) (2014).
13. I. Kushch, K. Schwarz, L. Schwentner, B. Baumann, A. Dzien, A. Schmid, K. Unterkofler, G. Gastl, P. Španěl, D. Smith, and A. Amann. J. Breath Res., 2, 026002 (26 pp) (2008).
14. A. Amann, D. Smith, eds. Breath analysis for clinical diagnosis and therapeutic monitoring, Singapore: World Scientific, (2005), p. 536.
15. A. Amann, D. Smith, eds. Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine, Elsevier, Amsterdam, (2013), p. 570.
16. S.A. Golovko, V.A. Gudimenko, A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk. Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics, 35, p. 95-102 (2014).
17. Y.S. Kim, S.-C. Ha, H. Yang, S.-Y. Choi, Y.T. Kim, J.T. Park, C.H. Lee, J. Choi, J. Paek, K. Lee. Appl. Phys. Lett., 86, p. 213105-213107 (2005).
18. S. S. Fomanyuk, I. A. Shpak, G.Ya. Kolbasov, U. S. Krasnov. Memoirs Tavrida National V.I. Vernadsky University. "Biology, Chemistry" Series, 26, 65, 3, p. 320-328 (2013).
19. I. Kushch, N. Korenev, L. Kamarchuk, A. Pospelov, Yu. Alexandrov, G. Kamarchuk. In Selected Papers from 8th World Congress of the World Society for Pediatric Infectious Diseases WSPID, November 19-22, 2013. p. 89-92, (2014).
20. J.N.R. Jeffers. An introduction to systems analysis: with ecological applications, Edward Arnold, London, (1978), p. 198.
21. A.I. Orlov. Mathematics of Chance: Probability and Statistics (Tutorial), MZ-Press, Moscow, (2004), p. 110.

Problems of modeling the creation the surface laser-induced structures in relaxed optics

P. P. Trokhimchuck

Lesya Ukrayinka East European National University,

Voly av. 13, Lutsk, Ukraine, 43025

Experimental data of formation laser-induced surface structures on silicon, germanium and titanium are represented. Problems of modeling the creation the surface laser-induced micro and nanostructures are observed. Comparative analysis of plasmic, synergetic (theory of Benar phenomenon) and physical-chemical methods (cascade model of excitation the proper chemical bonds in the regime of saturation the excitation) are represented and discussed. These methods were used for modeling the processes of creation surface laser-induced structures in silicon, germanium and titanium. Cascade model explanation these experimental data is more full and really as other models.

Keywords: laser irradiation; surface structures; Benar phenomenon; cascade model; relaxed optics.

Наведені експериментальні результати утворення лазерно-індукованих поверхневих структур на кремнії, германії та титані. Досліджуються проблеми моделювання утворення поверхневих лазерно-індукованих мікро та наноструктур в релаксаційній оптиці. Проведено порівняльний аналіз та обговорення плазмових, синергетичних (теорія ефекту Бенара) та фізико-хімічних методів (каскадна модель збудження відповідних хімічних зв'язків в режимі насичення збудження). Ці методи були апробовані для пояснення процесів утворення поверхневих лазерно-індукованих структур на кремнії, германії та титані. Каскадна модель в порівнянні з іншими дозволяє більш повно та адекватно пояснити наведені експериментальні результати.

Ключові слова: лазерне опромінення, поверхневі структури, явище Бенара, каскадна модель, релаксаційна оптика.

Приведены экспериментальные результаты по образованию лазерно-индуцируемых поверхностных структур на кремнии, германии и титане. Исследуются проблемы моделирования образования поверхностных лазерно-индуцируемых микро и наноструктур в релаксационной оптике. Проведен сравнительный анализ и обсуждение плазменных, синергетических (теория эффекта Бенара) и физико-химических методов (каскадная модель возбуждения соответствующих химических связей в режиме насыщения возбуждения). Эти методы были апробованы для объяснения процессов образования поверхностных лазерно-индуцируемых структур на кремнии, германии и титане. Каскадная модель в сравнении с другими позволяет более полно и адекватно объяснить данные экспериментальные результаты.

Ключевые слова: лазерное облучение; поверхностные структуры; явление Бенара; каскадная модель; релаксационная оптика.

Introduction

Problems of modeling the creation the surface laser-induced micro and nanostructures is very interesting. We can have various processes and phenomena, which are connected with photochemical, plasmic and thermochemical processes [1]. As rule it is the cascade and circle processes. Irreversible changes of laser-irradiated surface of matter must be explained as phase transformations.

So, the laser-induced transition in Ge from cubic (diamond) to hexagonal symmetry was represented as Benar phenomena in solid [2]. But Benar phenomenon is caused of the transition from heat conductivity to convection in liquid [3 – 6]. This hexagonal phase is two-dimensional. But the laser-induced structures have

three-dimensional crystal nature. Therefore cascade model (CM) of step-by-step excitation of chemical bonds in the regime of saturation the excitation allow explaining these experimental data more adequate as modified Chandrasekar-Haken-Ebeling [3 – 5] or Kolmogorov-Petrovskiy-Piskunov [6] theories of Benar phenomena.

A suitability of application CM is caused the large dispersion of heights of laser-induced surface structures: from 10-15 nm for Nd-laser irradiation of Si and GaAs [2] to 20-50 μm for multipulse nanosecond eximer KrF-laser irradiation of Si (wavelength 248 nm, pulse duration 25 ns, 1500 – 2000 pulses) [7, 8]. Only phase transitions from diamond symmetry (initial matter) to structures with more low symmetry (hexagonal, triclinic or monoclinic)

allow receiving the last results. Estimation of regimes of irradiation [7, 8] shows the possibility of these processes. Thus we can have multiphase structure from ground of our microcolumn to his peak. More low symmetrical structures are generated in the upper part of laser-induced microcolumn. Practically we have laser-induced swelling or surface ionizing blistering of silicon. But for case of change crystal symmetry this swelling has more large height. The creation only one phase (Ge irradiation by 15 ns pulses of Nd-laser, ~ 20 – 50 pulses) with change crystal symmetry from diamond to hexagonal allow to receive 200 nm nanohills [2]. The environment practically isn't influence on the geometrical sizes (heights) of created laser-induced surface nano and micro structures [2, 7, 8, 10].

CM may be used too for the explanation the laser-induced redistribution (interferograms) on titanium [9]. Titanium has two phases: low temperature hexagonal α -Ti and high temperature cubic β -Ti. We have only cubic phase for titanium heating more as $882,5^\circ C$ [11]. But laser irradiation allows separating these phases. In the peaks of interferograms we must have hexagonal Ti (may be other as α -Ti) and in the ground of interfertograms we must have cubic titanium (may be other as β -Ti). This redistribution is caused of electronegativity conditions of this phases and its geometrical volume.

Experimental data

First experimental data of irreversible interaction the laser radiation and semiconductors were received by M. Birnbaum in 1965 [12]. He observed the surface interferograms after pulse Ruby-laser irradiation of germanium (Fig. 1), silicon, indium antimonite a.o. [12]

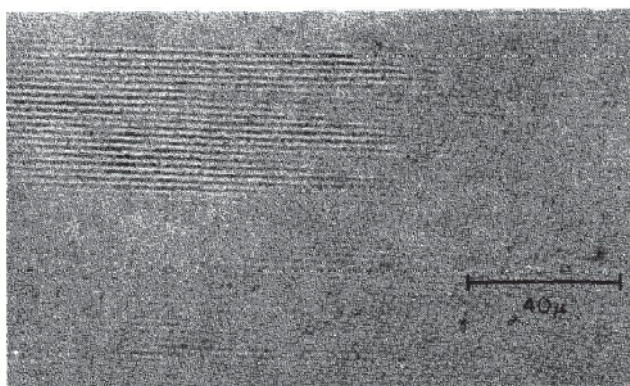


Fig. 1. Photomicrograph of Ruby laser induced surface damage of {100} face of a germanium sample [12].

Later these results were developed to interference laser annealing of semiconductors [1]. But this fact is corresponded to the structural changes of laser-irradiated pure matter and matter with impurity and damages. Impurities and damages in the irradiated material have little influence on the formation of the interferograms [1, 10]. Nanostructures formed by crest of interferograms. Its formation is depended from parameters of irradiation.

Therefore these phenomena have more deep nature as laser annealing of ion-implanted materials [1].

Surfaces nanostructures were received after irradiation of SiO_2/Si structure by second harmonic Nd:YAG laser at density of power $I=2.0 MW/cm^2$, pulse duration 10 ns, wavelength 532 nm and frequency of repetition 12,5 Hz (Fig. 2.) [2].

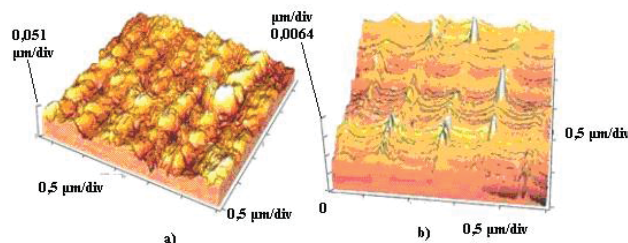


Fig. 2. AFM 3D images of: (a) SiO_2 surface after irradiation of SiO_2/Si structure by second harmonic Nd:YAG laser at $I=2.0 MW/cm^2$ and (b) Si surface after subsequent removing of SiO_2 by HF acid [2].

More detail research of creation the surface laser-induced structures are represented by A. Medvids in [2]. Samples of Ge {111} and Ge {001} i-type single crystals are used in experiment. Nd:YAG laser (wavelength 1,064 μm , duration of pulse 15 ns, pulse rate 12,5 Hz, power $P=1 MW$) was used for the irradiation.

The AFM picture of Ge surface after Nd laser irradiation is represented in Fig. 3 [12].

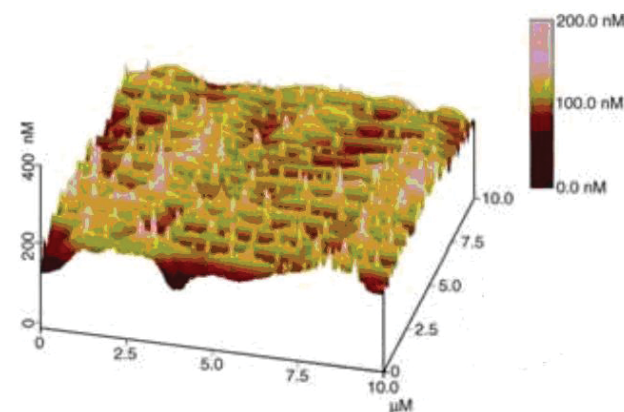


Fig. 3. Three-dimensional AFM image of nanostructures after Nd:YAG laser irradiation with density of power 28 MW/cm^2 on Ge surface [12].

More large columns (height 20 μm , diameter 2 – 3 μm) were received after irradiation of pulse series the nanosecond eximer KrF-laser (wavelength 248 nm, pulse duration 25 ns) (Fig. 4). This figure illustrates the high aspect ratio silicon micro-columns that were formed in air after 1000 laser shots at an energy density, E_d , between 2.7 and 3.3 J/cm^2 . The columns are ~20 μm long and ~2~3 μm in diameter. Moreover, surface-height profilometry performed using a Dektak II profiler revealed that most

of the length of the microcolumns, 10 – 15 μm , protrudes above the original Si surface [7].

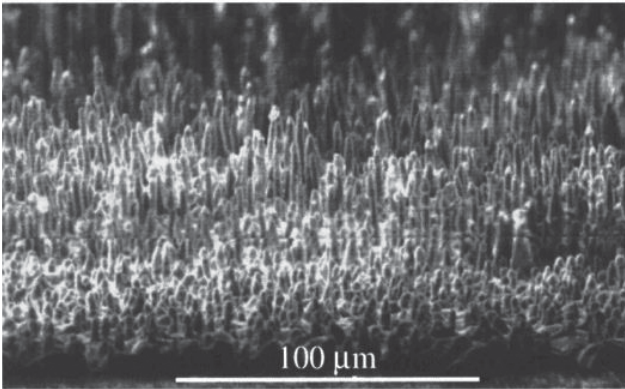


Fig. 4. SEM images of silicon nanocolumns after 1000 laser shots in air at $E_d = 3 \text{ J/cm}^2$ [7].

The microcolumn morphology changes if the atmosphere is changed during laser irradiation. Fig. 5 shows several columns in a specimen that was first irradiated with 600 pulses in air and 1200 pulses in $\text{N}_2/5\% \text{O}_2$ [7].

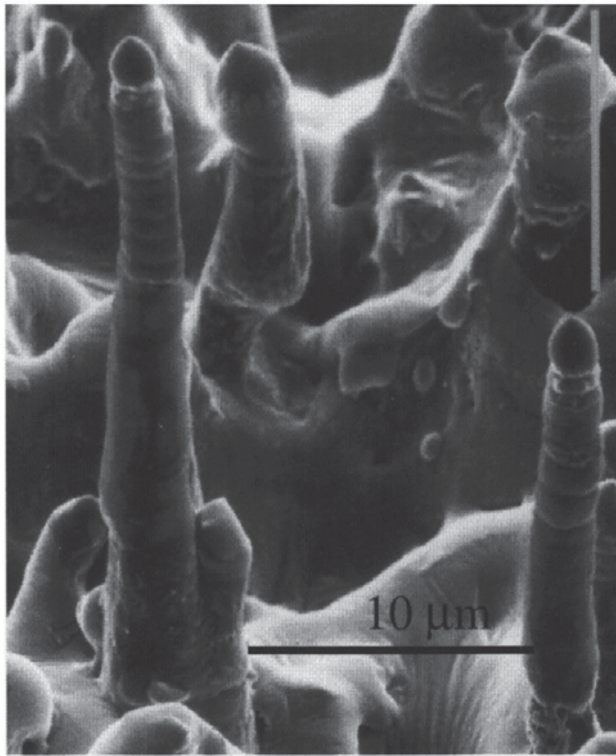


Fig. 5. SEM image showing a change in Si microcolumn morphology controlled by the ambient gas composition at $E_d 2.7 \text{ J/cm}^2$. The arrows indicate the height achieved after 600 laser pulses in air ($\text{N}_2 - 18\% \text{O}_2$); the remainder of the columns was grown by 1200 laser pulses in $\text{N}_2 - 5\% \text{O}_2$ [7]

The importance of the gas environment was emphasized, when a plasma etchant, SF_6 , was used as the ambient gas during laser irradiation of silicon [7]. In SF_6 extremely long structures are produced that look at first like walls surrounding very deep central holes (see Fig.6) [7].

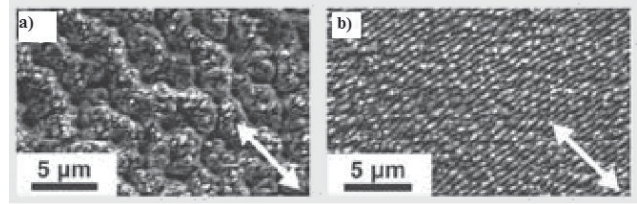


Fig. 6. Walled Si structure produced by 2040 laser pulses at $E_d = 1.5 \text{ J/cm}^2$ in 1 atm of SF_6 [7].

Ordered laser-induced nanostructures, which were created on surface of Si after laser irradiation ($\lambda = 0,8 \mu\text{m}$, $\tau_i = 100 \text{ fs}$, number of pulses 200) through lay of water, are represented on Fig. 7. Three types of micro and nanostructures are generated [10, 13]. Nanostructures have typical spatial scale $d_1 = 600 \text{ nm}$ and $d_2 = 120 \text{ nm}$, here lattice vector oriented $\vec{g} \parallel \vec{E}$. It is corresponded to interference between surface polariton-plasmon (SPP) and TM electromagnetic wave. Structures with period d_1 are generated for interference of falling wave with SPP wave, which arise on the border water – free electrons of silicon. Structures with period d_2 are generated for mutual interference of two SPP, which were propagated in mutually inverse directions along border silicon – plasmonic layer. Structures with period 120 nm aren't depended from nature of liquid, which was contacted with silicon [10]. It is experimental fact.

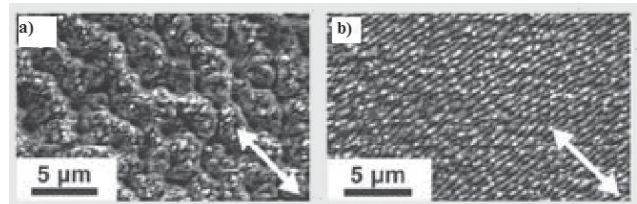


Fig. 7. Ordered structures, which were generated on surface of silicon after laser irradiation through lay of water, (arrow in lower angle show the direction of polarization of laser radiation); duration of pulse 100 fs , wavelength – 800 nm , number of pulses 200, density of energy the irradiation a) 25 kJ/m^2 , b) 5 kJ/m^2 [13].

Laser-induced silicon nanostructures ($\lambda = 0,8 \mu\text{m}$, $\tau_i = 100 \text{ fs}$, number of pulses 200) with $d_3 = 90 \text{ nm}$, which was generated after irradiation structures of changing polarization with $d_2 = 120 \text{ nm}$, when orientation of vector \vec{E} was changed on 90° relatively to initial action. Power of laser irradiation was less in two time as for initial structure. Generated periodical structures (Fig. 8 and Fig. 9 are nanocolumns with height to 400 nm with spatial period 90 nm and orientation wave vector $\vec{g} \parallel \vec{E}$ [10, 13]. Where \vec{g} is beam propagation direction.

Generation of periodical nanostructures along crests ($d = 90 \text{ nm}$) is cause with interference of falling radiation with surface polaritons, which are exited along crest of relief ($d \sim 120 \text{ nm}$), and with mutual interference of surface polariton-plasmons [10]. A crest of relief, which considered

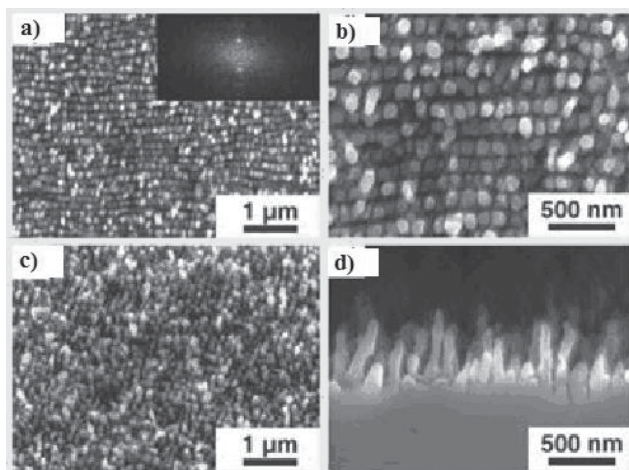


Fig. 8. Nanocolumns, which are generated after irradiation structures of silicon with $d_2=120$ nm, (wavelength of irradiation 800 nm, number of pulses – 200, density of energy of irradiation $0,5$ kJ/m²): a) and b) turn of polarization on 90°, c) turn of polarization on 45°, d) cross chip of nanocolumns. On insertion to Fig. 8a – Fourier-picture of structures [13].

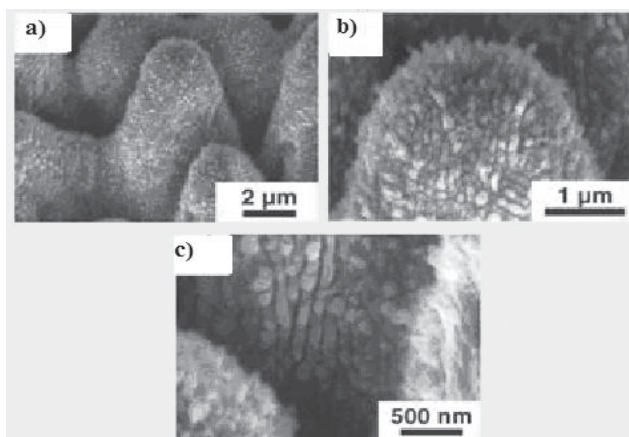


Fig. 9. Surface silicon nanocolumns of little scale, which have orthogonal orientation to a crests of nanorelief of large scale [13].

in contact with the substrate, was selected as initial half-cylinder. Formed in this case inoculating regular relief $d \sim 90$ nm is basis for further growth of nanocolumns. Since typical radius of half-cylinder $r \ll \lambda$ therefore dispersion relation for surface polariton-plasmon in cylindrical geometry is changed from dispersion relation in plane geometry of phase separation. It cause to formation nanostructures with less period as for plane case [10].

For case of elliptic polarization and falling angle to surface from 0 to 20° basic nanostructures are created: 1) surface nanostructures with period ~ 200 nm and 2) these structure with period 70–100 nm are generated on crest of structure 1, but its orientation $\vec{g} \perp \vec{E}$ [10].

Basic difference between nanosecond (Fig. 2, Fig.4 – Fig. 6) and femtosecond regimes of creation of surface silicon nanostructures (Fig. 7 – Fig. 9) is the its sizes: 15–20 nm for nanosecond regime of irradiation (nanohills)

for Neodimium laser (Fig. 2), 20 – 50 μm for eximer laser (Fig.4 – Fig.6) and 400–450 nm for femtosecond regime of irradiation (Fig.7 – Fig.9). These data are proved electromagnetic mechanisms of creation surface nanostructures (surplus of negative charge is caused the electromagnetic swelling of surface) [1, 10, 14]. Heat processes are caused the decrease of sizes, including height of surface nanostructures. But we have nanosecond laser-generated silicon microstructures (Fig. 4 – Fig. 6) and 200 nm germanium microstructures (Fig. 2), which are shown an influence of intensity and mechanisms of light absorption and number of pulses on the generation surface structures.

For the modeling processes of Fig. 7 we must develop electromagnetic concept of RO. This concept allows including in parametric optical processes back side of “medal”: resulting trace of interaction light and matter in matter [1, 14].

An influence of pulses number on the processes of formation of laser-induced periodic nanostructures on titanium plate is observed in [9]. Sapphire laser system was used for the irradiation. It had next parameters: wavelength 800 nm, repetition rate 1 kHz, pulse length 100 fs, beam diameter 4 mm and density of energy of irradiation 0,25; 0,75 and 1,5 J/cm². Interference structures are generated for the irradiation with energy density 0,25 J/cm² [9]. Evolution of creation laser-induced surface structures are represented in Fig. 10.

The period of the parallel periodic microstructures as a function of the number of laser pulses is shown in Fig. 11 [9].

As shown in Fig. 11, the period was gradually increased in the range of 10–70 pulses and increased in the range of 70–110 pulses as the number of pulse increased.

Distance between the microdots along the hill of periodic microstructures as a function of the number of laser pulses is shown in Fig. 12 [9]. As Fig. 12 shows, the distance was increased in the range of 50–110 pulses. But these distances are correlated with height and width of inetrferogram bands (Fig. 10).

Phenomenon of doubling of period of laser-induced surface structures is represented in Fig. 13 [9].

Modeling and discussions

Therefore we must estimate all possible mechanisms of relaxation: kinetic and dynamical; and possible mechanisms of excitation: hierarchical photo ionization. In this case we must include respective chain of relaxation times [1]. It is necessity for the more full representation and modeling real and possible physical processes for the respective regimes of interaction.

Thus this representation of the modeling dangling bonds, which are created with help laser irradiation, is very effective method. It allows including in consideration

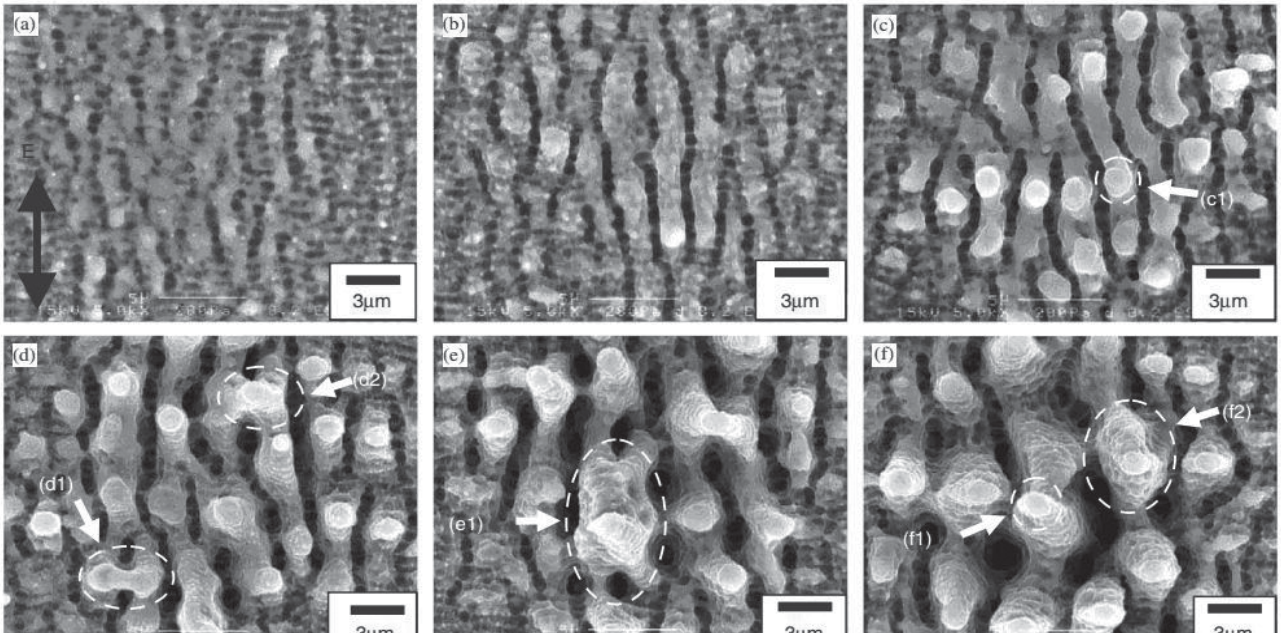


Fig. 10. Microstructures produced on the titanium plate at the laser fluence of 0.75 J/cm^2 for (a) 10, (b) 25, (c) 50, (d) 70, (e) 90 and (f) 110 pulses [9].

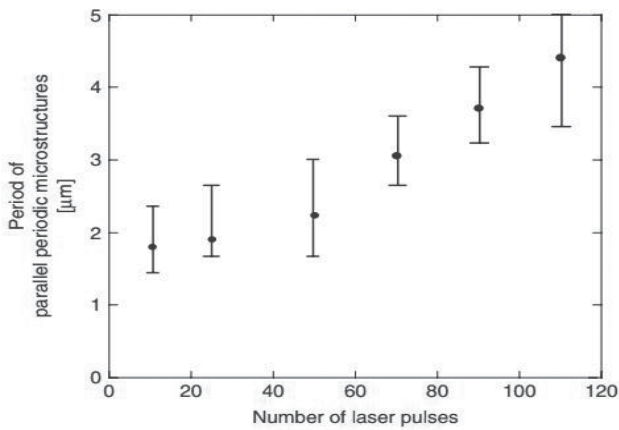


Fig. 11. Period of parallel periodic microstructures as a function of number of laser pulses [9].

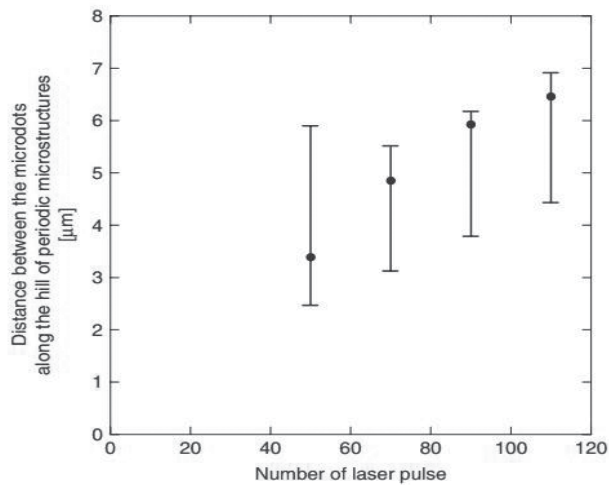


Fig. 12. Distance between the microdots along the hill of periodic microstructures as a function of the number of laser pulses [30].

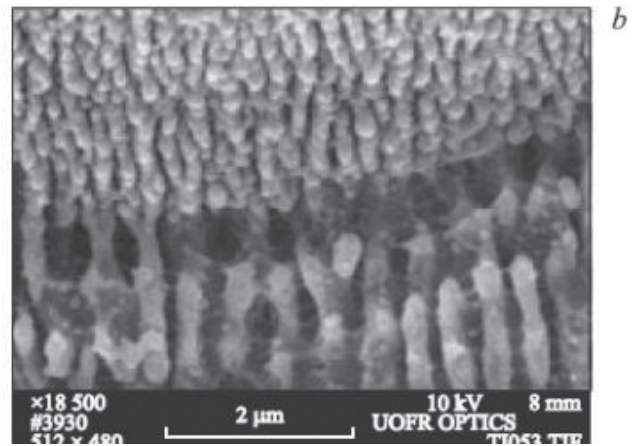
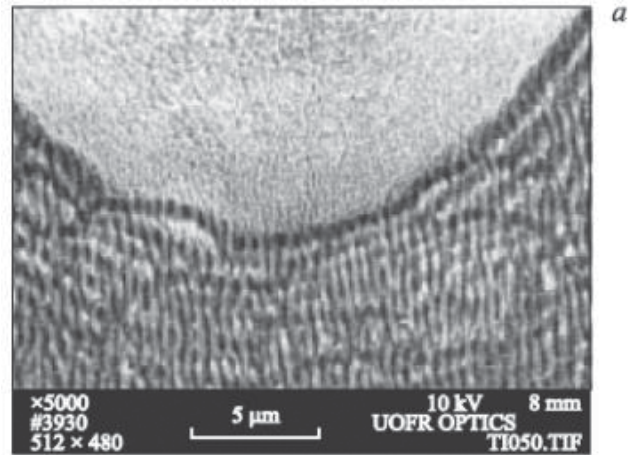


Fig. 13. Relief of Ti surface after pulse linear polarized laser irradiation (power density $1,1 \text{ GW/cm}^2$, number of pulses – 100): period of structures – 600 nm, b) region of transition from structures with period 600 nm to period 300 nm [9].

effects of equilibrium, nonequilibrium and irreversible relaxations [1].

Now we show the using of cascade model for the explanation experimental data of laser-induced phase transformations in silicon, germanium, carbon and titanium. It was called as case the structural phases.

The question about the influence of saturation of excitation on effects of RO may be represented as process of transitions between stable and metastable phases too. Now we'll estimate the influence of parameters of irradiation (including spectral) on irreversible changes and transformations in *Si* and *Ge*. Spectral dependences of absorbance of various structural modification of Si are represented on Fig.14 [1, 15]. Now we'll be estimated intensities of eximer, Ruby and Neodymium laser irradiation (wavelengths of irradiation are 0,248 μm , 0,69 μm and 1,06 μm properly of silicon and germanium, which are necessary for the creation of proper irreversible changes in irradiated semiconductor. As shown in [16], absorbance of the Neodymium laser radiation in silicon is equaled 100 cm^{-1} , second harmonic of Neodymium laser – 10⁴ cm^{-1} , eximer laser – 10⁶ cm^{-1} .

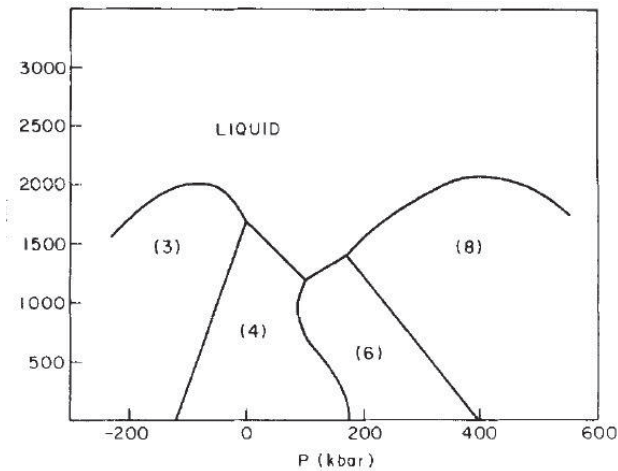


Fig. 14. A schematic phase diagram for *Si*(CN). The coordination numbers (CN) of the various phases are indicated. The diagram is based on common features of the phase diagrams of column IV elements as described by the references cited in Pistorius's review (Ref. 8 in [15]). Starting from a high temperature $>3 \times 10^3 \text{K}$ and subject to a constraint of average density $\langle \rho \rangle = \rho(4)$, a hot micronucleus will tend to bifurcate into the most stable phases (highest T_m) which straddle *Si*(4) in density. These are *Si*(3) and *Si*(8), as indicated by the diagram [15].

Crystal semiconductors Si and Ge have, basically, the structure of diamond. Volume atomic density of elementary lattices may estimate according to formula [1]

$$N_a = \frac{\rho N_A}{A}, \quad (1)$$

where ρ – density of semiconductor, N_A – Avogadro number, A – a weight of one gram-atom. For *Si* $N_{aSi} = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ and for *Ge* $N_{aGe} = 4,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

But Si and Ge may be crystallized in lattices with hexagonal, cubic, trigonal and monoclinic symmetry. Phase diagram of Si as function of coordination number is represented on Fig. 14.

Coordination number (CN) 8 is corresponded of diamond lattice, CN 6 – hexagonal lattice, CN 4 and CN 3 – other two lattices. It should be noted that melting temperatures of these phases are various. Volume density of CN is equaled $\text{CN} \cdot N_a$. For diamond symmetry of lattice this value is $8N_a$.

Roughly speaking, transition from one phase to another for regime of saturation of excitation may be modeled as one-time breakage of proper numbers of chemical bonds, which are corresponded to the difference of CN of proper phases. For example, two bonds breakage is caused the phase transition from diamond to hexagonal structure. One bond breakage in the regime of saturation is caused to generation of laser radiation.

Results of calculation of volume densities of energy, which are necessary for breakage of proper number of bonds in regime of saturation of excitation, are represented in Table 1. It conceded that energies of all chemical bonds for elementary lattice are equivalent (*Si* and *Ge* are pure homeopolar semiconductors) [1]. For silicon energy of covalent bonds *Si-Si* are equaled 1,2–1,8 eV; for germanium energy of covalent bonds *Ge-Ge* are equaled 0,9–1,6 eV. Minimal values of these energies are corresponded of Pauling estimations. These values are corresponded the energy on one CN: according to radiation physics of status solid Zeits energy of creation one radiation defect is equal 12,7 eV for diamond lattice [17].

Table 1.

Volume density of energy I_{vi} (10^3 J/cm^3), which is necessary for the breakage of proper number of chemical bonds in the regime of saturation of excitation in *Si* and *Ge*.

	I_{v1}	I_{v2}	I_{v4}	I_{v5}
Si	12,8–14,4	25,6–28,8	51,2–57,6	63–72
Ge	6,3–8,4	12,6–16,8	25,2–33,6	31,5–42

Surface density of energy on proper numbers of CN for proper lasers irradiation may receive after division of results of Table 1 on proper absorbance. This procedure allows to transit from bulk to surface density of energy, which is necessary for the receiving of proper phenomena. Results of these calculations are represented in Table 6.

It should be noted that real regimes of irradiation must be more (process of light reflection wasn't included in our estimations). In addition we aren't include the relaxation (time) processes for the scattering of light on stable centers (self-absorption in crystals) as for InSb and InAs [1].

Table 2.

Surface density of energy I_{si} (J/cm²), which are necessary for the breakage of proper numbers of chemical bonds in Si and Ge crystals after proper lasers irradiation in regime of saturation the excitation [1, 2, 4]

	I_{s1}	I_{s2}	I_{s4}	I_{s5}
Si, 1,06 μm	128 – 144	256 – 288	512 – 576	630 – 720
Si, 0,53 μm	1,28 – 1,44	2,56 – 2,88	5,12 – 5,76	6,3 – 7,2
Si, 0,248 μm	0,0128 – 0,0144	0,0256 – 0,0288	0,0512 – 0,0576	0,063 – 0,072
Ge, 1,06 μm	0,63 – 0,84	1,26 – 1,68	2,52 – 3,36	3,15 – 4,2
Ge, 0,53 μm	0,32 – 0,42	0,63 – 0,84	1,26 – 1,68	1,58 – 2,1

Remark to Table 2: absorbcencies of *Si* (Neodimium laser) – 100 cm⁻¹; *Si* (second harmonic of Neodimium laser) – ·10⁴ cm⁻¹; *Si* (eximer laser) – ·10⁶ cm⁻¹. *Ge* (Neodimium laser) – ·10⁴ cm⁻¹; *Ge* (second harmonic of Neodimium laser) – 2·10⁴ cm⁻¹.

Height of surface nanostructures for the nanosecond regime of irradiation is maximal (200 nm, Fig.2) for the germanium [2] for small number of pulses and for silicon (20 – 50 μm, Fig. 4 – Fig. 6) for large number of pulses [7,8]. For the silicon (Fig. 2) height of laser-generated surface nanostructures is change from 10 nm to 20 nm. This difference can be explained in next way. Index of light absorption with wavelength 532 nm of Ge crystal with diamond symmetry is more as silicon with this symmetry for the nanosecond irradiation. But surface part of irradiated germanium is transited to hexagonal phase. It is experimental data. Other result given's phase transitions. The hexagonal lattice of germanium has greater size as diamond modification. Therefore hexagonal nanostructures are greater and more stable as polycrystalline or metallic nanohills.

Mechanisms of creation other laser-induced nanostructures may be explained on the basis cascade model of step-by-step excitation of corresponding type and number of chemical bonds in the regime of saturation of excitation. According to this model decrease of symmetry of irradiated matter is occurred with increase of intensity of irradiation (Nd laser irradiation of silicon, germanium and carbon) [1].

But in [2] the explanation of creation laser-induced hexagonal phase on germanium surface is based on the Benar phenomenon: generation of hexagonal phases in heated liquid on roaster. This effect is observed for few liquids. Chandrasekar theory is described this process as thermal-diffusive processes [3 – 5]. In this case we have transition from more low volume symmetry to more high surface symmetry. Chandrasekar created the hydromagnetic theory of creation sunspots [4].

For laser-induced creation volume hexagonal structures on *Ge* we have inverse transition: from high volume symmetry (diamond modification) to more volume low symmetry (hexagonal symmetry) [2].

Now we represented estimations of process the creation laser-induced hexagonal structure on the basis Chandrasekar-Haken theory [4] and cascade model [4].

Creation of instability is characterized of critical point. This point my be characterized by Rayleygh anf Nusselt numbers [4].

Rayleygh number is determined as

$$Ra = \frac{g\alpha\beta}{\kappa\nu} h^4, \quad (2)$$

where g – free fall acceleration, α coefficient of volumetric expansion, $\beta = \frac{\Delta T}{h}$ – temperature gradient,

κ – coefficient of heat conductivity, ν – kinematic viscosity, h – thin of heated films.

Nusselt number determined as

$$Nu = \frac{|q|h}{\kappa_0\Delta T} = \frac{|q|}{\beta\kappa_0}, \quad (3)$$

where κ_0 – statistical value of coefficient of heat conductivity, q – full heat flow.

$N_u = 1$ for case of heat transfer only with help heat conductivity and $N_u > 1$ for case of heat transfer with help heat conductivity and convection. Behavior function $Ra(N_u)$ in critical point is analogous to curve of phase transition.

Critical value Rayleygh number is equaled $Ra_{crit} = 1700 \pm 51$. For $Ra > Ra_{crit}$ and $N_u > 1$. For regime of irradiation of Fig. 2 $Ra < 1$ and $N_u < 1$ Therefore application this theory to these results is very ambiquous and discussed.

According by Haken probability of creation hexagonal structures is major for $Ra \geq Ra_{crit}$. For further increasing of Rayleygh number a generation of cylindrical structures is basic. It explains of occurrence the curls in atmosphere [3].

But conditions of creation new phases in solid phase is other as in liquid phase. Chandrasekar – Haken theory may be used for the modeling processes of growth $Si_{1-x}Ge_x$ whiskers with diameter $> 40 \mu m$ [18]. These crystals have hexagonal cross-section. Basic methods of receiving these structures are thermal (epitaxial and sputtering, including

laser ablation)). For decreasing sizes to 1 μm we have circular cross-section [18] and properties of whispers is identical to bulk matter. For case of laser implantation we must include chain electromagnetic processes of creation vortexes (nanohills and nanocolumns or according by Makin polariton-plasmons) and chain photochemical processes, which are connected with intensive photo ionization of irradiated layers. These surface polariton-plasmons may be having various electromagnetic structures. They are having transverse or longitudinal polarization [10].

The influence of pulse numbers on generated the surface interferograms on titanium was received in [7, 8] (Fig. 10 – Fig. 12). For explanation these results may be used the cascade model of saturation the excitation. Irradiated titanium has two phases: α -phase (hexagonal) and β -phase (body-centered cubic lattice). Temperature of phase transition $\alpha \rightarrow \beta$ is equaled 882,5°C [11]. Hexagonal structure has more large electronegativity, therefore the interference maximum of Fig. 10 must be have α -symmetry. Increasing of number pulses is caused of saturation the interference band and generation nano and microstructures.

The mechanisms of light absorption are influenced on the relaxation time of excitation. Proper phenomenological chain of relaxation times is represented in [1]. The number of disrupt chemical bonds or CN may be determined with help next formula

$$n = 2 \ln \frac{h\nu}{E_a} . \quad (4)$$

Where E_a – the energy of ionization (breakage) of proper bond.

More pure ionizing results were received for the irradiation silicon by femtosecond laser pulses in multipulse regime [13]. One quantum of eximer laser radiation may be ionized 3,5 chemical bonds according to formula (4). Therefore multipulse regime of the irradiation is caused the generation silicon structures with hexagonal and trigonal symmetry. Density of energy 2,7 J/cm² (Fig.5) and 1,5 J/cm² (Fig. 6) certificated this hypothesis according to Table 2. First regime (Fig. 5) allows receiving more thin and high structures with more low symmetry, which is stipulated more high intensity of irradiation. Second regime (Fig. 6) may be results of generation the structures with more low symmetry (no cubic). Atmosphere of irradiation must be has neglected influence on finishing picture. This conclusion is certificated by experimental data of Fig. 7 – Fig. 9.

For light absorption on unstable centers (amorphous semiconductors) time characteristics haven't large observable influence on formation of irreversible changes in semiconductors. Here integral dose of irradiation has general meaning; therefore in this case photochemical

ionizing processes give basic contribution and processes of radiated relaxation are neglected.

With including of light reflection data of Table 2 must be increased on 20-30 percents for regimes of irradiation the Nedimium laser (both regimes) and 250 percents for eximer laser irradiation (reflectance of eximer laser radiation is equaled 60 percents).

In addition we must remember that Ruby laser radiation for crystalline silicon has absorbance on order less as for amorphous, therefore for short regimes of irradiation the processes of bonds breakage may give more influence as for case of Nd-laser irradiation. Polycrystalline layer may include various crystalline phases. We can select condition of irradiation with creation on surface of silicon the nanostructures with various its fourth crystallographic modifications.

The role of irradiated atmosphere on formation of laser-induced surface nanostructures is shown in Fig. 1, Fig. 5 – Fig. 9. An oxidation processes are smooth out the surface (Fig. 1 and Fig. 5). The decreasing of oxygen concentration is caused the more intensive growth of microcolumns (Fig. 5, Fig. 6) and nanocolumns (Fig. 9).

The cascade model may be used for the explanation of experimental data of Fig. 10 – Fig. 13. Titanium has two phases: hexagonal and body-centered cubic. But after heating the titanium to 882,5°C it has only cubic phase [11]. According to cascade model peaks of proper surface columns must have hexagonal symmetry, but its generation is attended with oxidation processes. Therefore the intensities of creation the surface structures are various for two groups of pulses: for second group (70 – 110 pulses) is more intensive process as for first group of pulse (10 – 50 pulses). Among these regimes of irradiation may be receive the doubling of period of interference pattern (Fig. 13).

This method was used for the explanation of the experimental data about laser-induced transformations in various allotropic phases of carbon, included diamond, graphite, fullerenes and other [1] too.

Conclusions

1. The experimental data of creation surface laser-induced structures on silicon, germanium and titanium are discussed.
2. Possibility of using Chandrasekar-Haken-Ebeling model of Benar effect for explanation these data is analyzed: this model can't be used for the research the creation laser-induced hexagonal structures on germanium with diamond symmetry.
3. Cascade model of step-by-step excitation of proper chemical bonds in the regime of saturation the excitation is observed.
4. We show that cascade model allows explaining basic peculiarities of represented experimental data, including generation of new phases.

References

1. Trokhimchuck P. P. Relaxed Optics: Realities and Perspectives. –Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. –250 p.
2. A. Medvid', "Nano-cones Formed on a Surface of Semiconductors by Laser Radiation: Technology Model and Properties," Nanowires Science and Technology, ed. Nicoletta Lupu, Inech, Vukovar, pp. 61–82, 2010.
3. Haken H. Synergetics. – H. Haken. Moscow: Mir, 1980. – 405 p. (In Russian).
4. Chandrasekar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. – New York: Dover Publications, 1961. – 656 p.
5. Ebeling W. Creation structures under irreversible processes. – Moscow: Mir, Moscow, 1979. – 278 p. (In Russian).
6. Trokhimchuck P. P. Nonlinear Dynamical Processes. – Lutsk: Vezha-Print, 2015. – 280 p. (In Ukrainian).
7. Pedraza A. J., Fowlkes J. D., Lowndes D. H. Silicon microcolumn arrays growth by nanosecond pulse laser irradiation.// Appl. Phys. Lett., vol. 74, no. 10, 1999. – P. 2222-2224.
8. A. J. Pedraza, Y. F. Guan, J. D. Fowlkes, D. A. Smith and D. H. Lowndes, "Nanostructures produced by ultraviolet laser irradiation of silicon. I. Rippled structures," J. Vac. Sc. @ Techn. B., vol. 22, no. 10, pp. 2823-2835, 2004.
9. Tsukamoto M., Asuka K, Nakano N., Hashida M., Ratto M., Abe N., Fujita M. Period microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate.// Vacuum, vol. 80, 2006. – P. 1346-1350.
10. Makin V. S. Peculiarities of the formation the ordered micro and nanjstructures in condensed matter after laser excitation of surface polaritons modes. D. Sc. (Physics and Mathematics) Thesis./ V. S. Makin. – Saint-Petersburg: State university of information technologies, mechanics and optics, 2013. – 384 p.
11. Donachie M. J. Titanium: A Technical Guide. – Ohio: Materials Park, 2000. – 380 p.
12. Birnbaum M. Semiconductor surface damage produced by Ruby Laser.// Journal of Applied Physics, vol. 36, Issue 11, 1965. – P. 3688–3689.
13. Shen M., Carey J. E., Crouch C. H., Kandyla M., Stone H. A. , Mazur E. High-density regular arrays of nanoscale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser irradiation in water. //Nanoletters, vol. 8, no.7, 2008. – P. 2087-2091.
14. Trokhimchuck P. P. Problems of reradiation and reabsorption in Relaxed Optics.// International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS). 2017. Vol. 4. № 2. P. 37 – 50.
15. Philips J.C. Metastable honeycomb model of laser annealing.//Journal of Applied Physics, No.12, Vol. 52, 1981. – P.7397–7402.
16. Tauc Ya. Optical properties of semiconductors in visible and ultraviolet ranges.//Uspekhi fizicheskikh nauk, 1968, Vol. 94, Is. 3, P. 501 – 533. (In Russian)
17. Trokhimchuck P. P. Radiation physics of status solid./ P. P. Trokhimchuck. – Lutsk: Lesya Ukrayinka Volyn' National University Press "Vezha", 2007. – 394 p. (In Ukrainian).
18. Druzhynin A. , Ostrovskii I., Kogut Yu. Silicon and Germanium Whispers and its Solid Solutions in Sensor Electronics. – Lviv: National University "Lvivska polytehnika" Press, 2010. – 200 p. (In Ukrainian).

Electromagnetic-acoustic method of ultrasonic pulse excitation and reception in metal products

S.Yu. Plesnetsov, G.M. Suchkov

*National technical university "Kharkiv Polytechnic Institute",
2 Kirpichova str., Kharkiv, 61002, Ukraine.
hpi.suchkov@gmail.com; s.plesnetsov@gmail.com*

The problem of the main factors influence on the electro-magnetic energy to ultrasound conversion in test-ing of electrically conductive or ferromagnetic materials is considered. The necessity to provide the polarizing magnetic field induction maximum value and the maximum current in the electromagnetic-acoustic transducer high-frequency coil is shown. A converter for co-radiation and reception of pulses of ultrasonic vibrations has been developed and tested, providing useful information signal amplitude of up to 50 dB.

Keywords: magnetic field; electromagnetic field; electrically conductive material; ferromagnetic material; ultrasonic oscillations; electromagnetic-acoustic transducer.

Розглянуто питання про вплив основних факторів на перетворення електромагнітної енергії в ульт-развукову при діагностиці електропровідних або феромагнітних матеріалів. Показано, що необхідно забезпечувати максимальне значення індукції поляризуючого магнітного поля і максимального струму в високочастотній котушці електромагнітної-акустичного перетворювача. Розроблено та випробувано перетворювач для спільного випромінювання і прийому імпульсів ультразвукових коливань, який забезпечує амплітуду корисного інформаційного сигналу до 50 dB.

Ключові слова: магнітне поле; електромагнітне поле; електропровідний матеріал; феромагнітний матеріал; ультразвукові коливання; електромагнітно-акустичний перетворювач.

Вопрос о влиянии основных факторов на преобразование электромагнитной энергии в ультразву-ковую при диагностике электропроводных или ферромагнитных материалов. Показано, что необходимо обеспечивать максимальное значение индукции поляризующего магнитного поля и максимального тока в высокочастотной катушке электромагнитно-акустического преобразователя. Разработан и испытан преобразователь для совместного излучения и приема импульсов ультразвуковых колебаний, который обеспечивает амплитуду полезного информационного сигнала до 50 dB.

Ключевые слова: магнитное поле; электромагнитное поле; электропроводный материал; ферро-магнитный материал; ультразвуковые колебания; электромагнитно-акустический преобразователь.

Introduction

One of the promising directions of ap-plication in measurements, non-destructive quality testing and diagnostics of electrically conductive and ferromagnetic materials and products is the method of ultrasonic pulses excitation and reception using magnetic and high-frequency electromagnetic fields [1].

It is traditionally considered for elec-tromagnetic-acoustic method (EMA) to have low sensitivity [2]. At the same time it's safe to assume the modern possibilities of polar-izing magnetic field and high-frequency electromagnetic field forming to allow reali-zation of EMA advantages [3] in compari-son to traditional approaches, like, for ex-ample, using piezoelectric transducers [1-2].

Main part

Let us consider the mechanisms of elec-tromagnetic energy into high-frequency ul-trasonic and ultra-sonic into electrical trans-formation in the surface layers of electro-conductive, electro-conductive and ferro-magnetic or ferromagnetic materials.

Ultrasonic pulse excitation. Place the high-frequency current $I_1 = I_0 e^{j\omega t}$ conductor 3 above a flat surface of the sample 1 on a small height h , as suggested by fig. 1.

High-frequency current I_1 generates magnetic field strength $|H|$. Due to $|H|$ activity the sample's surface skin-layer receives the I_2 eddy current of the same frequency ω , $j = \sqrt{-1}$. Next affect the skin-layer current I_2 with polarizing

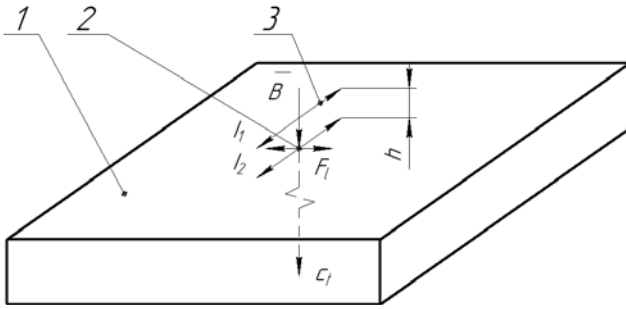


Fig. 1. For the explanation of ultrasonic wave excitation via affecting the conductive ferromagnetic material with magnetic and high-frequency electromagnetic fields.

magnetic field of $\vec{B} = \bar{x}_0 B_x + \bar{y}_0 B_y$ induction. In case the sample is electrically conductive the organized electron flow of I_2 current will be affected by variable Lorentz force F_l . As a result, the sample skin-layer will receive tangential voltage variables 2 [2]. In other words, the electrodynamic mechanism is in action:

$$T_{xy} = I_2 B_x e^{-jk_x x}, \quad (1)$$

where k is the wave number for ultra-sonic fluctuations.

Accordingly the normal mechanical stress will be as follows:

$$T_{xx} = I_f B_y e^{-jk_x x} \quad (2)$$

С учетом объемного распространение вихревых токов электродинамические напряжения, создаваемые силами Лоренца F_l , можно записать

$$T_{xx}^E = HB_x \frac{1}{1 - j\beta_l^2} e^{-jk_x x} \quad (3)$$

where β is the generalized parameter equal to the relation of wave numbers for ultrasonic and electromagnetic waves $\beta_l^2 = \bar{\omega} / (c_l^2 \mu_0 \mu \sigma)$;

H is the alternating magnetic field strength;

μ_0 is the magnetic constant $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m;

μ is the relative permeability;

c_l is the velocity of propagation of high-frequency elastic shear perturbation in the sample material;

ω is the actual frequency of high-frequency elastic oscillations, coinciding with the frequency of high-frequency current in the induction coil of the EMA transducer;

σ – specific electrical conductivity of the sample material.

As a result of the variable voltages action, ultrasonic volume waves C_p , which propagate deeper inside the sample are excited. In this case, the transverse waves C_t arise only as a result of the electrodynamic effect. In the case of longitudinal waves C_l excitation the other electromagnetic field effects should be taken into account.

The second way of stress forming is based off the magnetic interaction between the conductor 3 and eddy current I_2 created by it within the sample.

$$T_{xx}^M = -HB_y \frac{\mu - 1}{\mu} e^{-jk_x x}. \quad (4)$$

Variable forces action direction is de-fined as follows. If the density of the magnetic field force lines increases (the field H coincides with the direction of B_y), the forces of conductors repulsion from the solid body act, and if the force lines density decreases, the conductors and the solid body are attracted. Movement direction T_{xx}^M will be opposite to T_{xx}^E .

The third mechanism of stress formation is due to the effect of magnetostriction

$$T_{xx}^C = \alpha HB \frac{j\beta_l^2}{1 - j\beta_l^2}, \quad (5)$$

where $\beta_l^2 = \bar{\omega} / (c_l^2 \mu_0 \mu \sigma)$;

$\alpha = \mu - 1$ is applicable for paramagnetics;

$\alpha = a/H_0$ is applicable for non-paramagnetics;

a is the magnetostriction constant;

If $\beta_l^2 \ll 1$, which is generally true form metals

$$T_{xx} = -j\alpha\beta_l HB_y e^{-jk_x x}. \quad (6)$$

In summary for (3), (4) и (6) (act of all three mechanisms) we get the expression for stresses appearing within the ferromagnets

$$|T_{xx}| = |T_{xx}^E + T_{xx}^M + T_{xx}^C| = HB_y \left| 1 - \frac{\mu - 1}{\mu} - j\alpha\beta_l^2 \right|. \quad (7)$$

If an electric coil is placed between the pole of the polarizing magnetic field source and the sample surface, where there is only one normal or tangential induction component, then high-frequency longitudinal or transverse waves can be excited separately. For example, under the poles of the magnet, the normal field component ($B = B_x$) pre-dominates, therefore a coil located directly below the pole will excite transverse waves. Between the poles of the horseshoe magnet the field is directed along the surface ($B = B_y$), so the coil above this section will excite longitudinal waves.

Analysis of the expression (7) and literature sources [1-2, 4] shows that mechanical variable stresses value and, consequently, the excited ultrasonic oscillations displacements amplitude is mainly dependent on the induction value of polarizing magnetic field and magnitude of current in the inductor. When diagnosing ferromagnetic materials, it is very difficult to formulate the value of magnetic field induction in the excitation zone of high-frequency mechanical oscillations of more than 1 Tl, especially in case of portable EMA converters (EMAT). The impulse current in the EMAT inductance coil can theoretically be increased without special restrictions up to tens of kA. Therefore, it is necessary to create an optimal converter design that will allow exciting the necessary type of ultrasonic oscillations, with the maximum induction of the polarizing magnetic field and the maximum current in the EMAT coil.

EMAT ultrasonic oscillations reception. The system for reception is presented on fig. 2.

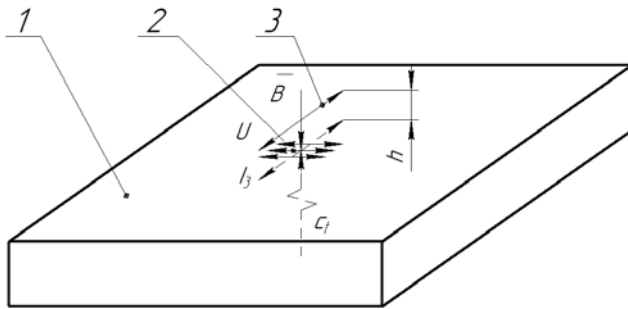


Fig.2. To an explanation of the EMA method-based ultrasonic oscillations reception from electrically conductive sample mechanism.

Let us place a conductor above the sample flat surface 1 at a small distance h . Suppose a linearly polarized high-frequency ultrasonic wave C_t is falling from the volume of the metal 1 to its surface under the conductor 3 so that the oscillations of the two metal particles occur perpendicular to the conductor 3 projection on the sample surface. Let us apply a polarizing magnetic field with induction B to the area. Displacements of the metal surface layer in magnetic field will lead to appearance of EMF, and, consequently, to appearance of a high-frequency eddy current I_3 , which forms a high-frequency electromagnetic field above the surface of the sample. In conductor 3, EMF U is induced, the frequency of which will be the same as the frequency of ultrasonic oscillations in the sample. The magnitude of the EMF U induced will be proportional to the ultrasonic vibrations displacements 2 magnitude, which allows to gather information about the properties of material researched.

Thus, it follows from the foregoing that it is possible to use a single EMAT to perform both excitation and reception of ultra-sonic oscillations.

With EMAT combined implementation, the coefficient η of electromagnetic into ultrasonic and back energy conversion with-in the radiation / reception cycle can be written as follows

$$\eta = k_1 I B^2 \cdot \exp(-\alpha h) \quad (8)$$

where k_1 is the coefficient taking into account the magnetic field source shape;

I is the current in the high-frequency coil of the converter when excited;

B is the induction of a polarizing magnetic field;

h is the gap between high-frequency converter coil and sample surface;

α is the coefficient taking into account the transducer high-frequency coil.

A schematic representation of a combined EMAT for the diagnosis of metal products is shown in Fig. 3.

For combined EMAT: 1 - source of a constant magnetic field based on, for example, NeFeB ceramics;

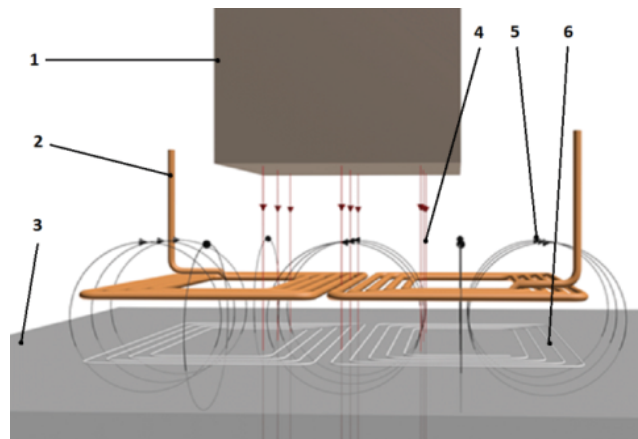
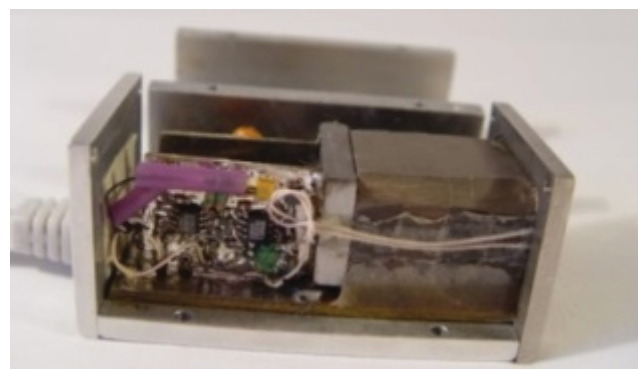


Fig.3. Schematic design of the EMAT, allowing to excite and receive pulses of volumetric shear ultra-sonic vibrations in an electrically conductive ferro-magnetic product.

2 - flat high-frequency inductivity coil, for example, from a 0.2 mm conductor containing 5 ... 30 turns; 3 - sample; 4 - lines of polarizing magnetic field induction; 5 - lines of high-frequency electromagnetic field intensity; 6 - eddy current in the sample skin layer.

The EMAT high-frequency coil working part is its middle, in the zone of which a polarizing magnetic field is formed.

Figure 4 shows a combined EMAT model, which is designed to excite and receive shear ultrasonic vibrations normally to the sample surface.



a



b

Fig.4. The combined EMAT model (a) and its induction coil (b)

Figure 5 shows the time development of a pulse taken from the steel 45 sample 45 mm thick. In the high-frequency EMAT coil, a 120 A peak amplitude current with a duration of 6 2.5 MHz frequency periods was excited by a special generator [5]. The polarizing magnetic field induction in the gap between the converter and the sample was of 0.8 Tl.



Fig.5. Time sweep with the received signal, obtained using EMAT presented on Fig.3 (vertically - 10 mV / div, horizontally 10 μ s)

Studies of various materials have shown that the ultrasonic pulse amplitude ratio for the received from sample to the noise amplitude in frequency range 1 ... 5 MHz, for aluminum alloys or ferromagnetic steels, can reach 40..50 dB.

Conclusions

1. The influence of factors determining the efficiency of electromagnetic into ultra-sonic energy conversion and vice versa is estimated. It is shown that the main contribution is made by the converter high-frequency coil current and the polarizing magnetic field induction magnitude.

2. A variant of a combined direct electromagnetic-acoustic transducer allowing information signal obtaining with an amplitude of up to 40 ... 50 dB in relation to noise, which is sufficient for diagnostics of ferro-magnetic materials and aluminum alloys is developed.

References

1. И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. Неразрушающий контроль: Справочник: В 7 т. Под общ. ред. В.В. Клюева. Т.3: Ультразвуковой контроль, Машиностроение, М. (2008), 864 с.
2. И. Н. Ермолов. Теория и практика ультразвукового контроля. Машиностроение, М. (1981), 240 с.
3. К.В. Судакова, И.Л. Казюкевич. О повышении эффективности контроля качества металлургической продукции. В: В мире неразрушающего контроля. № 3 (2004), с. 8-10.
4. Г.М. Сучков. Современные возможности ЭМА дефектоскопии. В: Дефектоскопия. № 12 (2005), с. 24-39.
5. G.M. Suchkov, O.N. Petrishchev, I.V. Cherednichenko, V.V. Fedorov, A.V. Desyatnichenko, S.V. Khashchina, M.S. Maslova. A Generator of Probing Pulses for EMA Flaw Detectors. In: Russian Journal of Nondestructive Testing, Vol.48, No.9 (2012), p. 537-540.

Electrical properties of $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.13\text{BaTiO}_3$ single crystals

V.M. Sidak, A.Yu. Tuluk, M.P. Trubitsyn, T.V. Kruzina

*Oles Honchar Dnipro National University,
72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine*

Electrical properties of as-grown and heat treated in air $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.13\text{BaTiO}_3$ single crystals were studied in AC field in the range 0.5–100 kHz from 300 to 800 K. It was shown that permittivity and conductivity strongly depend on heat treatment. Annealing at 1070 K removes slow relaxation of permittivity and decreases conductivity. It is supposed that dielectric dispersion is determined by the dipole defects formed by oxygen vacancies. The effect of BaTiO_3 additive on electrical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystal is discussed.

Keywords: $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ crystal; dielectric relaxation; conductivity; oxygen vacancy.

Електричні властивості вихідних і термооброблених в повітрі монокристалів $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.13\text{BaTiO}_3$ вивчено в змінному полі в діапазоні 0.5-100 кГц від 300 до 800 К. Показано, що діелектрична проникність і електропровідність сильно залежать від термічної обробки. Відпал при 1070 К усуває повільну релаксацію діелектричної проникності і зменшує провідність. Передбачається, що діелектрична дисперсія визначається дипольними дефектами, що утворюються кисневими вакансіями. Обговорюється вплив добавки BaTiO_3 на електричні властивості кристала $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Ключові слова: кристали $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$; діелектрична релаксація; електропровідність; кисневі вакансії.

Электрические свойства исходных и термообработанных в воздухе монокристаллов $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.13\text{BaTiO}_3$ изучены в переменном поле в диапазоне 0,5-100 кГц от 300 до 800 К. Показано, что диэлектрическая проницаемость и электропроводность сильно зависят от термической обработки. Отжиг при 1070 К устраняет медленную релаксацию диэлектрической проницаемости и уменьшает проводимость. Предполагается, что диэлектрическая дисперсия определяется дипольными дефектами, образованными кислородными вакансиями. Обсуждается влияние добавки BaTiO_3 на электрические свойства кристалла $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Ключевые слова: кристаллы $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$; диэлектрическая релаксация; электропроводность; кислородные вакансии.

Introduction

Lead free ferroelectrics attract attention of researchers as the functional materials for piezoelectric and pyroelectric sensors. One of the most perspective is sodium bismuth titanate $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT) with $A_{1-y}B_y\text{BO}_3$ -type perovskite structure. At room temperature NBT is strong ferroelectric but high coercive field and conductivity hamper the polarization switching and restrain the use of pure NBT. The different A-site substitutions in NBT structure make it possible to avoid this drawback. Among the NBT-based solid solutions the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT) with morphotropic phase boundary (MPB) possesses lower coercive field, better ferroelectric properties and high electromechanical coupling coefficient. MPB for $(1-x)\text{NBT}-x\text{BT}$ solid solutions is observed in the range $x = 0.05 - 0.07$ where high piezoelectric coefficients were found [1]. At the same time the authors of [2] report

the high piezoelectric activity of solid solutions with $x=0.13-0.14$ content of BaTiO_3 . In spite of numerous investigations of NBT-BT system, electrical properties of these solid solutions were not studied systematically. This paper is devoted to studying the effect of Ba on electrical properties of NBT crystals.

Experimental procedure

The single crystals of $0.87\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.13\text{BaTiO}_3$ ($0.87\text{NBT}-0.13\text{BT}$) were grown by Czochralski method. The content of BaTiO_3 addition $x=0.13$ is given for starting materials. The samples were prepared as the plates with (001) main planes. Platinum electrodes were deposited by magnetron method in an argon atmosphere. Electrical properties were measured for as-grown and annealed samples. Heat treatment of the samples was performed in air at 1070 K for 1h. After that the samples were cooled

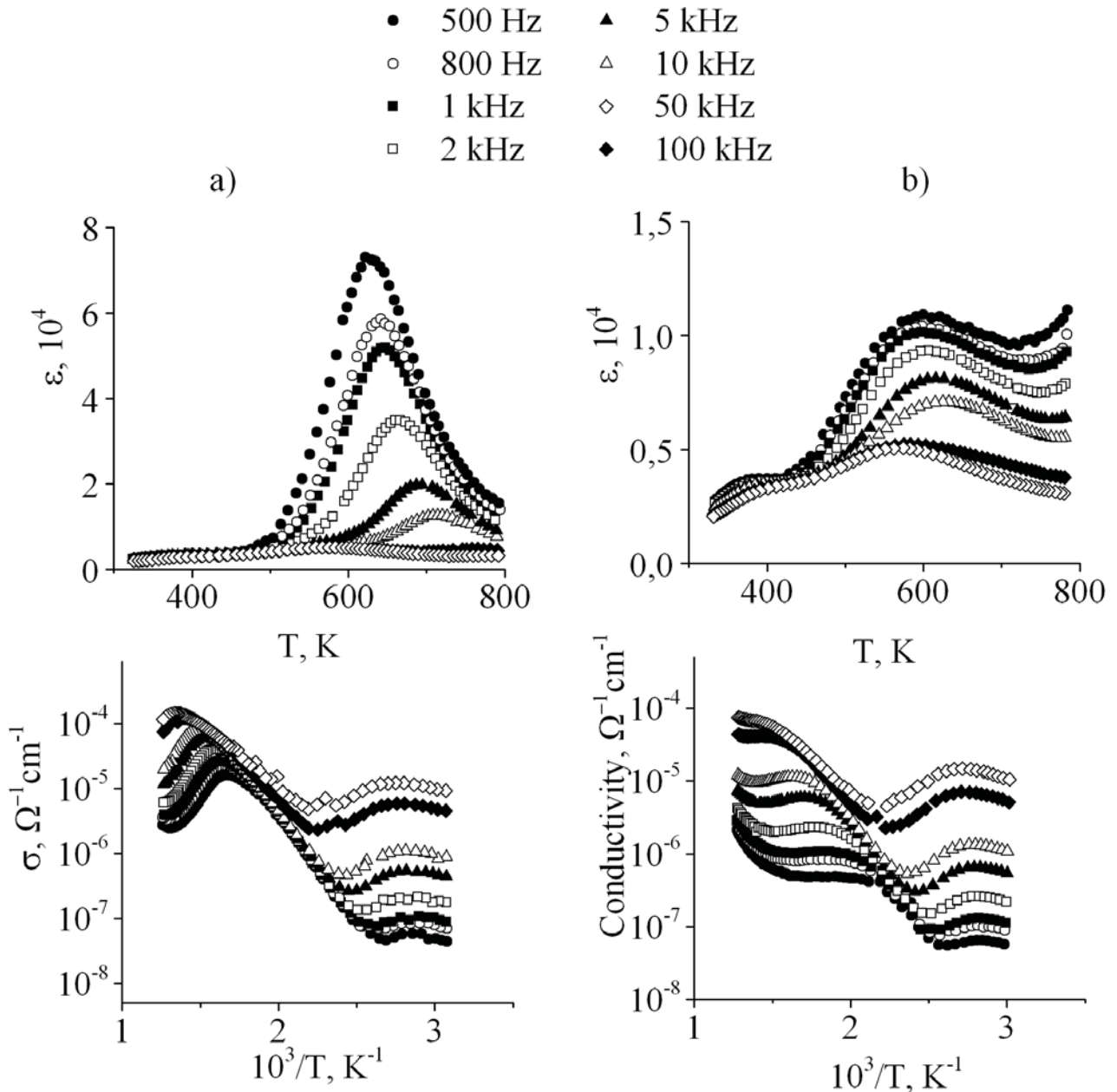


Fig.1 Dependences of permittivity $\varepsilon(T)$ and conductivity $\sigma(1/T)$ of as-grown NBT-0.13BT. a) – heating run, b) – subsequent cooling run

to room temperature. The permittivity and conductivity were measured by using AC bridge P 5083 in temperature interval 300–800K and in frequency range 0.5–100 kHz.

Results and discussion

Fig.1a, b shows the temperature dependencies of dielectric permittivity ε and conductivity σ measured on heating and on cooling of as-grown 0.87NBT-0.13BT samples which were not heat treated previously. It can be seen that three anomalies of $\varepsilon(T)$ behavior are observed, such as inflexion at $T \sim 420$ K, diffuse peak near $T_m \sim 580$ K ($f > 10$ kHz) and frequency dependent maximum around 630K. Authors of [2] suggested that anomalies of ε near $T \sim 420$ K and 580K can be attributed to diffuse phase transitions.

Permittivity dispersion is most prominent in the range of $\varepsilon(T)$ maximum near ~ 630 K. Dispersion is observed for low frequencies and becomes practically indistinguishable for $f > 10$ kHz (Fig.1a). In the range 0.5–10 kHz maximum of ε shifts to high temperatures as frequency f increases.

The $\sigma(1/T)$ curves plotted in Arrhenius scale (Fig. 1a) exhibit three regions with different character of temperature and frequency dependence. Weak dependence of σ on temperature and considerable frequency dispersion are observed at $T < 420$ K. In the range 420 K–580 K σ is practically independent on f but exponentially increases on heating that indicates thermally activated charge transport. Around 630 K the $\sigma(1/T)$ curves show frequency dependent peak which correspond to $\varepsilon(T)$ relaxation maximum.

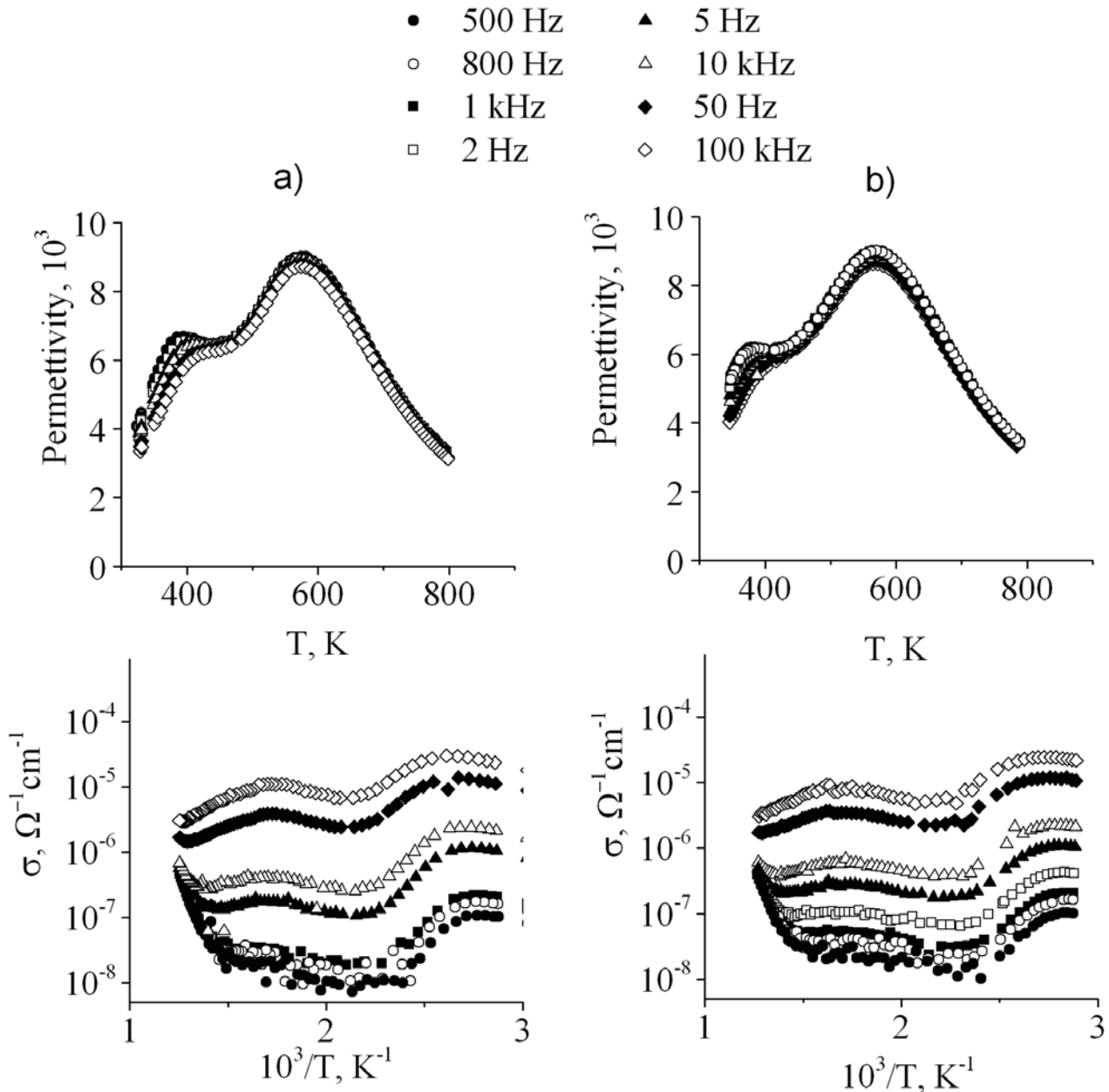


Fig.2 Dependences of permittivity $\varepsilon(T)$ and conductivity $\sigma(1/T)$ of annealed NBT-0.13BT (1070K, 1 h). a) – heating run, b) – subsequent cooling run.

The inflexion of the $\sigma(1/T)$ curves corresponds to the anomalies of $\varepsilon(T)$ discussed above.

Comparison of Fig.1a and b demonstrates that on cooling relaxation maximum of $\varepsilon(T)$ decreases. In addition, conductivity exhibits considerable frequency dependence at $T > 580$ K (Fig.1b). On cooling run frequency dependent peak of the $\sigma(1/T)$ curves near 630 K practically disappears (Fig.1 b) The similar dielectric dispersion and temperature hysteresis were observed in NBT crystals and explained by response of slow relaxing polar defects created by oxygen vacancies [3]. One can assume that the same defects exist in as-grown $0.87\text{NBT}-0.13\text{BT}$ crystals. Apparently on heating up to 800K the number of such defects decreases and relaxation maximum of $\varepsilon(T)$ at ~ 630 K reduces in amplitude.

Fig.2 a, b shows permittivity and conductivity temperature dependences of NBT-0.13BT samples annealed in air at 1070K for 1 h. One can see that after annealing the relaxation maximum of $\varepsilon(T)$ near 630 K disappears. In comparison with as-grown samples σ reduces in one order at high temperatures and exponential growth of conductivity is not observed up to 800 K (Fig.1, 2). Besides permittivity and conductivity dependences measured on heating and cooling nearly coincide (Fig.2) in contrast to the data measured for as-grown samples (Fig.1). Such effect of heat treatment observed earlier for NBT crystals [3, 4] shows thermal destroying the dipolar complexes contributing to slow dielectric relaxation around 630 K.

Fig.3a shows the temperature behavior of ϵ in annealed samples of 0.87NBT-0.13BT and NBT crystals. Curve of $\epsilon(T)$ of 0.87NBT-0.13BT exhibits the typical for NBT anomalies related to diffuse phase transitions [5]. It can be seen that introducing Ba^{2+} to NBT lattice increases permittivity, broadens maximum of ϵ , shifts $\epsilon(T)$ inflexion and diffuse peak to lower temperatures, decreases region in which the temperature hysteresis of electrical properties is observed.

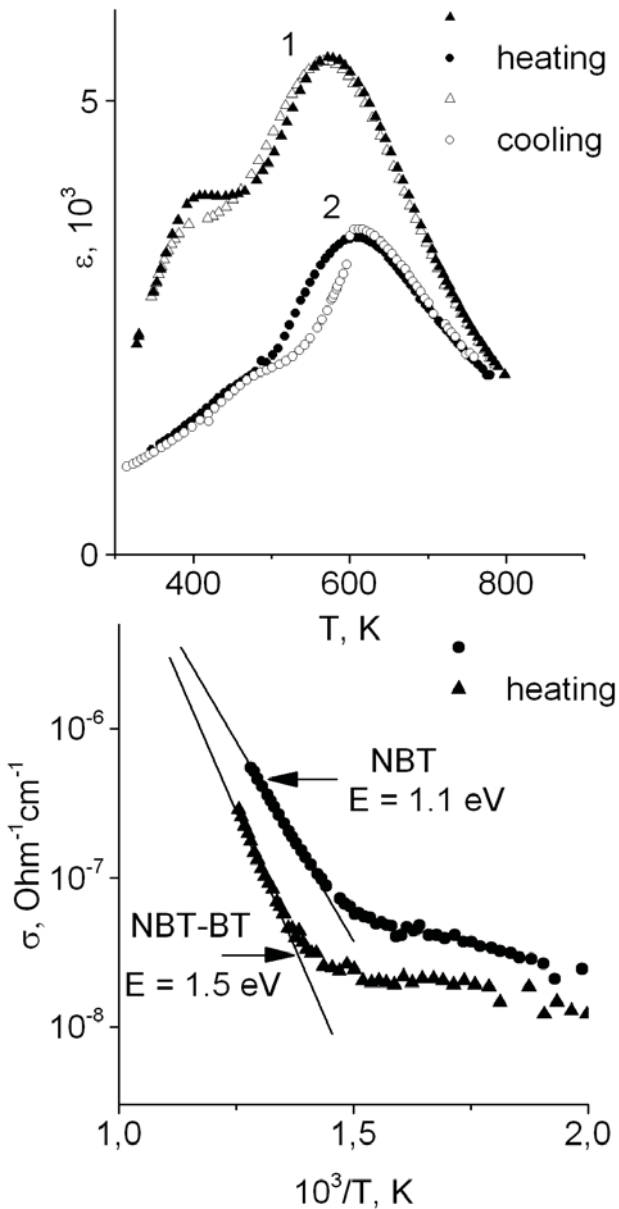


Fig. 3 Dependencies $\epsilon(T)$ (a) and $\sigma(1/T)$ (b) of annealed NBT-0.13BT (1) and NBT (2) samples (1070K, 1 h). AC field, $f=1$ kHz.

It is known that distribution pattern and disordering of Na^+ and Bi^{3+} cations in the A-site and existence of oxygen vacancies affect the properties of NBT [1,3-5]. Structural and phase transformations in 0.87NBT-0.13BT are more complicated than in NBT due to disorder in the A-sites

occupied by Na^+ , Bi^{3+} and Ba^{2+} with different valence, mass and ionic radius. The corresponding substitutions of cations in NBT lattice play a key role and significantly improve the ferroelectric properties [1,6]. The structural disordering in A-site of 0.87NBT-0.13BT structure may be the result of Bi, Na and Ba non-stoichiometry caused by oxide evaporation during ceramics synthesis and crystal growing. Excess charge, introduced by Bi, Na and Ba vacancies, is compensated by necessary amount of oxygen vacancies. Therefore, the role of oxygen vacancies is also important and strongly effect on the properties of NBT-BT system.

The relaxation maximums of $\epsilon(T)$ for as-grown crystals of 0.87NBT-0.13BT and NBT are observed near 630 K and 670K respectively. In [3,4] it was shown that such low-frequency dielectric dispersion in NBT was determined by intrinsic defects associated with dipole complexes formed by oxygen vacancies VO. Obviously that the similar dipole defects exist in 0.87NBT-0.13BT solid solutions and give rise to slow dielectric relaxation (Fig.1). The dipole defects disassociate after heat treatment and $\epsilon(T)$ relaxation peak disappears.

It should be noted that in as- grown 0.87NBT-0.13BT samples amplitude of $\epsilon(T)$ relaxation maximum (Fig.1 a) in one order higher in comparison with $\epsilon(T)$ peak in as- grown NBT [3,4]. Such difference indicates higher concentration of dipole defects in 0.87NBT-0.13BT solid solutions. However high temperature growth of $\epsilon(T)$ typical for NBT [3,4] is not detected probably due to decreasing concentration of mobile charged defects. One can assume that association energy of the dipole centers in 0.87NBT-0.13BT is higher in comparison with NBT.

Fig.3b compares $\sigma(1/T)$ behavior for annealed 0.87NBT-0.13BT and NBT samples in which slow dielectric relaxation is absent. One can see that conductivity in 0.87NBT-0.13BT is noticeably lower than in NBT. Besides charge carriers in 0.87NBT-0.13BT solid solutions overcome higher potential barriers (1.5 eV) in comparison with NBT (1.1eV). One can suppose that in the studied temperature interval oxygen vacancies V_o in 0.87NBT-0.13BT are less mobile than in NBT.

Conclusions

Low frequency dielectric relaxation was detected around 630K ($f < 10$ kHz) for as- grown NBT-0.13BT crystals. Permittivity maximum disappeared after heat treatment in air at 1070 K. It is proposed that ϵ peak is caused by reorientation of the dipole complexes formed by oxygen vacancies. The data obtained for NBT-0.13BT solid solutions are compared with electrical properties of NBT. It is shown that Ba^{2+} introducing to NBT lattice increases permittivity, broadens maximum of ϵ , shifts the dielectric anomalies to lower temperatures.

References

1. T. Takenaka, H. Nagata. Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics: Sodium Bismuth Titanate-Based Ceramics. In: Priya S, Nahm S, eds. Lead-Free Piezoelectrics, Springer, New York (2012), 255-290.
2. Антоненко А.М., Гавшин М.Г., Кудзин А.Ю. ФТТ, 8, 39, 1443 (1997).
3. T.V. Kruzina, V.M. Sidak, M.P. Trubitsyn, S.A. Popov and J. Suchanicz. Visnyk KhNU, 1076, 50 (2013).
4. T.V. Kruzina, V.M. Sidak, M.P. Trubitsyn, S.A. Popov and J. Suchanicz, Ferroelectrics, 462, 140 (2014).
5. Isupov VA, Kruzina TV: Some physical properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric. Bull Acad Sci USSR, Phys Ser.; 47: 616–619 (1983).
6. J.Bubesh Babu, G.Madeswaran, X.L.Chen, R.Dhanasekaran. Mater.Science and Engineering B., 156, 36 (2009).

PACS:

UDC:

Effect of nano addition on the structure and properties of silicon carbide during electroconsolidation.

R.V. Vovk¹, V.A. Chishkala¹, N.M. Prokopiv², M.V. Kislitsa³, I. M. Chursina¹

¹*V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Freedom Square, Kharkiv, 61022, info@karazin.ua.*

²*V. Bakul Institute for Superhard Materials, 2 Avtozavodskaya Str., Kiev, 04074, tkach@ism.kiev.ua.*

³*Ukrainian State University of Railway Transport, Feierbakh Square 7, 61050, Kharkiv, 61050, info@kart.edu.ua.*

The structure and properties of composite materials based on micropowders of silicon carbide and nanopowders of aluminum oxide and zirconium in the process of hot pressing by electroconsolidation are investigated. The results of researches of the influence of structure parameters and phase composition on the microstructure, physical and mechanical properties of silicon carbide-based composites obtained by electrosparking (electroconsolidation) are described. It has been established that the formation of a composite structure due to the introduction of nanopowders of aluminum oxide and zirconium dioxide into the microporous powder of silicon carbide makes it possible to increase some of the physico-mechanical properties of the obtained composite materials.

Keywords: electroconsolidation; silicon carbide micropowder; alumina nanopowder; sintering; structure; density; transcristallic destruction; intercrystalline fracture; eutectic; liquid phase.

В статье исследованы структура и свойства композиционных материалов на основе микропорошков карбида кремния и нанопорошков оксида алюминия и циркония в процессе горячего прессования методом электроконсолидации. Описаны результаты исследований влияния параметров структуры и фазового состава на микроструктуру, физико-механические свойства композитов на основе карбида кремния, полученных методом электроспекания (электроконсолидация). Установлено, что формирование композиционной структуры за счет введения в микропорошок карбида кремния нанопорошков оксида алюминия и диоксида циркония, позволяет повысить некоторые физико-механические свойства полученных композиционных материалов.

Ключевые слова: электроконсолидация; микропорошок карбида кремния; нанопорошок оксида алюминия; спекание; структура; плотность; транскристаллитное разрушение; интеркристаллитное разрушение; эвтектика; жидкая фаза.

В статье исследованы структура и свойства композиционных материалов на основе микропорошков карбида кремния и нанопорошков оксида алюминия и циркония в процессе горячего прессования методом электроконсолидации. Описаны результаты исследований влияния параметров структуры и фазового состава на микроструктуру, физико-механические свойства композитов на основе карбида кремния, полученных методом электроспекания (электроконсолидация). Установлено, что формирование композиционной структуры за счет введения в микропорошок карбида кремния нанопорошков оксида алюминия и диоксида циркония, позволяет повысить некоторые физико-механические свойства полученных композиционных материалов.

Ключевые слова: электроконсолидация; микропорошок карбида кремния; нанопорошок оксида алюминия; спекание; структура; плотность; транскристаллитное разрушение; интеркристаллитное разрушение; эвтектика; жидкая фаза.

Obtaining a structural material with high hardness and strength based on silicon carbide is an actual task, since dense materials based on silicon carbide can be obtained only at temperatures above 1900°C, which is extremely energyconsuming and laborintensive. The researches carried out by various authors in particular [1] suggest that without the activation of the sintering process, it is practically impossible to lower the sintering temperature. The way when the sintering temperature is lowered, creating a liquid phase due to the addition of magnesium oxide and calcium is

perspective [2,3,4]. It is also possible to lower the sintering temperature by using submicronpowders, nanopowders and modern FAST methods [5]. It is known that aluminum oxide and zirconium dioxide at a temperature of 1860°C form an eutectic [4], therefore, by modifying the silicon substrate with carbide alumina and zirconia nanopowders, the sintering temperature can be lowered. In this case, we used the method of electroconsolidation developed by us, i.e. hot pressing with the use of high ampere current [6, 7]. This will allow to obtain a composite ceramic material

able of long-term operation in an oxidizing environment at a temperature of 2000°C at an oxidizing flow velocity of 350 m/s, at this while maintaining high strength and hardness. A composite ceramic material containing alumina partially stabilized with yttrium oxide, zirconium oxide and silicon carbide, wherein the alumina and zirconia have a dispersion in the range of 30–60 nm. The initial powder mixtures were prepared by mixing powder components containing alumina, zirconium oxide, silicon carbide, granulating them, then hot pressing with direct current transmission (electroconsolidation) was carried out at a temperature of 1600–1860°C and a pressure of 30 MPa.

As the initial powders, submicron SiC powder (0.1–0.3 μm) obtained by SHS method, alumina nanopowder with a grain size of 30–50 nm (Germany), partially yttria-stabilized zirconia was used. The mixing was carried out in a planetary mill, granulated with the addition of polyvinyl alcohol (PVA), and dried at a temperature of 150–200°C. Hot pressing was carried out at 1600–1860°C in a vacuum environment and held at the final temperature for 2–5 minutes. The increased resistance to oxidation of the proposed high-density composite material is achieved by the introduction of oxide components – nanodispersed alumina and nanosized zirconium oxide partially stabilized with yttrium oxide, which during the hot process can form an eutectic at a temperature of 1860°C. At temperatures of 1600–1860°C diffusion processes proceed more actively. This is one of the factors that provides a high-density, durable material with high temperature and oxidation resistance. It is known that ZrO_2 forms an eutectic of 40 wt% ZrO_2 and 60 wt% Al_2O_3 with a melting point of 1860°C. Introduction ZrO_2 –3 wt% Y_2O_3 makes it possible to increase the strength and fracture toughness of the composite material due to the transformation hardening and also stimulates the defect formation reaction inside the nanostructured alumina, thereby promoting the formation of a solid solution at the phase boundaries, which in turn dissolves in corundum causes the formation of vacancies for aluminum. Crystals of corundum become isometric. It is known that silicon carbide is a diamond-like wide-gap semiconductor. Among the family of wide-band materials, silicon carbide has a high Debye temperature, which characterizes its resistance to external influences. Extremely valuable quality is also a sufficiently high thermal conductivity of SiC, second only to diamond, but several times greater than the same parameter for cuprum. Silicon carbide refers to compounds with strong covalent bonds, which hinders mass transfer during sintering without the use of activating additives and application of external pressure. Therefore, in our opinion, the use of hot pressing with the use of high-amperage currents will make it possible to significantly activate the process of obtaining a dense material at relatively low temperatures of hot pressing. Electro-consolidation (electrosparking) is a process of hot pressing with direct passing of high-temperature current through a graphite mold [8]. Sintered samples were used

to determine the density, Vickers hardness at a load of 100 N, fracture toughness on a indentation when indenter was pressed in. The microstructure was researched by scanning electron microscopy.

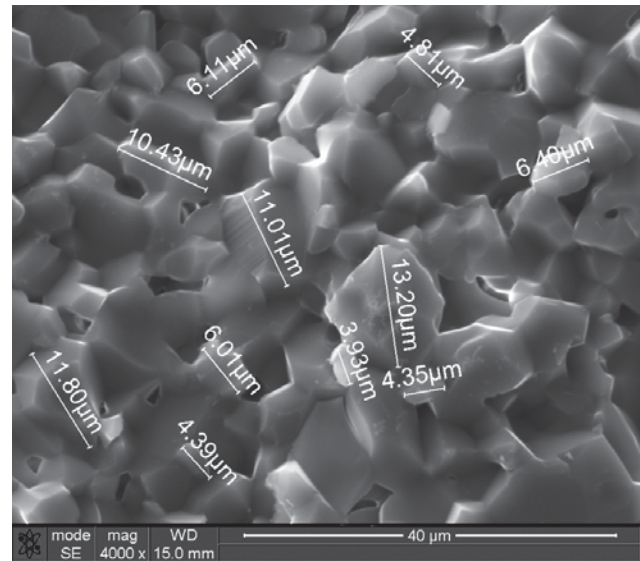
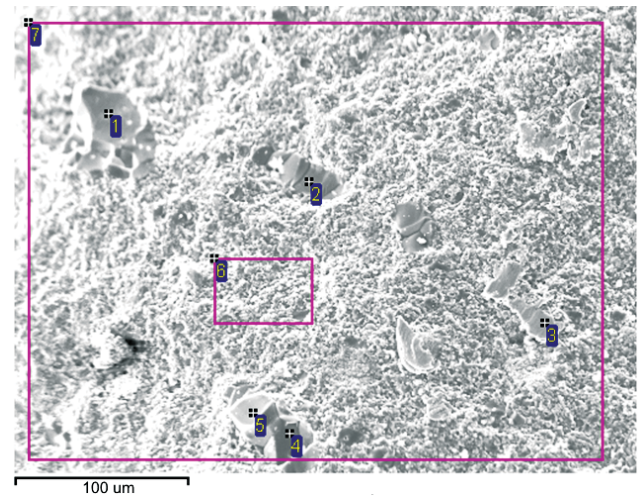


Fig. 1. Structure of SiC-ceramic obtained by electroconsolidation of SiC nanopowder and temperature 1800°C and pressure 30 MPa, sintering time 3 min.



Range	C	O	Al	Si	Fe	
1	3.33	51.91	44.23	0.53		100.00
2	2.01	52.97	45.03			100.00
3	3.63		0.31	0.31	95.75	100.00
4	3.72	44.50	51.78			100.00
5	3.46	54.93	41.32	0.29		100.00
6	9.90	41.78	30.53	17.79		100.00
7	10.10	37.96	28.49	18.33	5.12	100.00

Fig. 2. a – structure of hot-pressed SiC + Al₂O₃ (50% by weight) at a temperature of 1600°C, a pressure of 30 MPa and a time of 4 min., b – distribution of chemical elements in the resulting sample

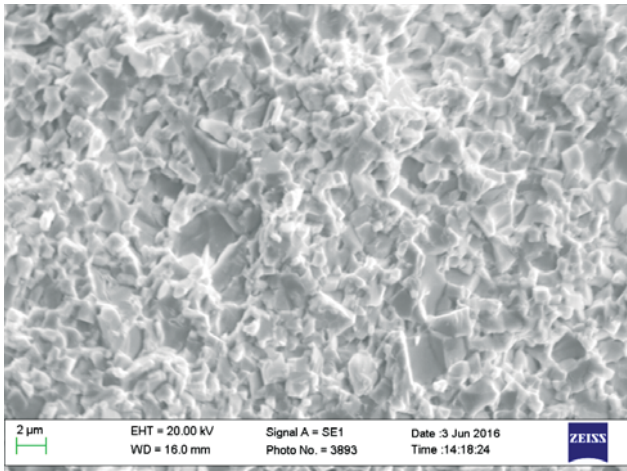


Fig. 3. Fractogram of fracture of composite material SiC–8 wt% ZrO₂–12 wt% Al₂O₃, obtained at temperature T = 1860°C, pressure P = 30MPa, sintering time 3 min.

From the fractogram of the fracture in Fig. 3, it can be seen that the destruction of the sample is predominantly trans-crystalline, which indicates quite strong bonds at the phase boundaries. This is apparently facilitated by the formation of a liquid phase during sintering.

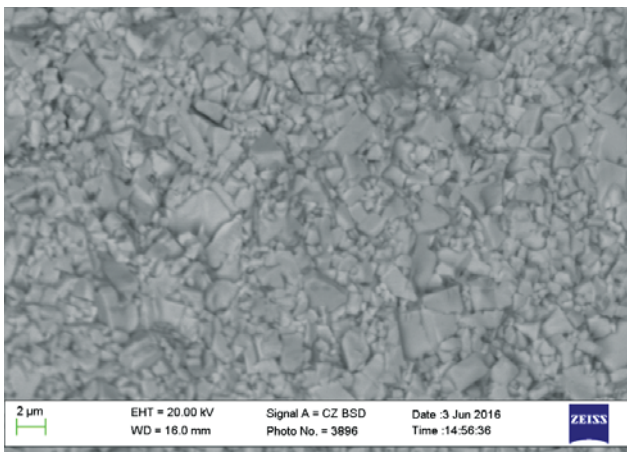


Fig. 4. Fractogram of fracture of composite material SiC – 20 wt% Al₂O₃, obtained at a temperature T = 1790°C, pressure P = 30 MPa, sintering time 3 min.

The microstructure (Fig. 4) shows that the destruction of the sample is also predominantly trans-crystalline, but a small amount of pores is present. It can be assumed that the processes of accelerated surface diffusion on the cleaned surface of powder particles contribute to a more complete compaction in each of the cases shown.

As can be seen from Fig. 5, the amount of pores grows and intercrystalline fracture is noticeable, which indicates an insufficiently strong coupling at the phase boundaries. Obviously, this hot pressing temperature is not sufficient to obtain a high density. The increase in the amount of nanopowders of alumina apparently does not greatly affect the activity of the sintering process at a given relatively low temperature.

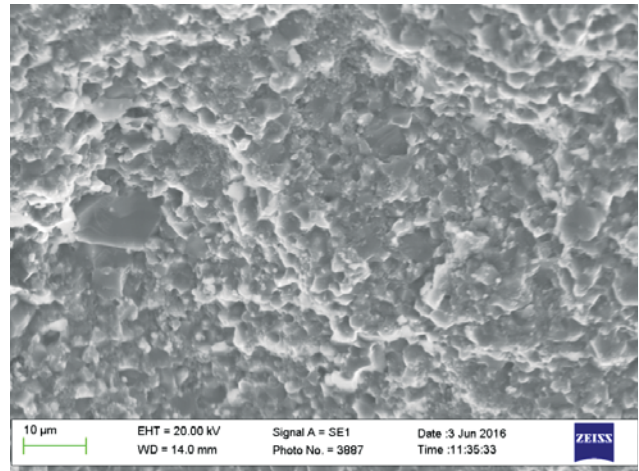


Fig. 5. Fractogram of fracture of composite material SiC – 40 wt% Al₂O₃, obtained at temperature T = 1600°C, pressure P = 30 MPa, sintering time 3 min.

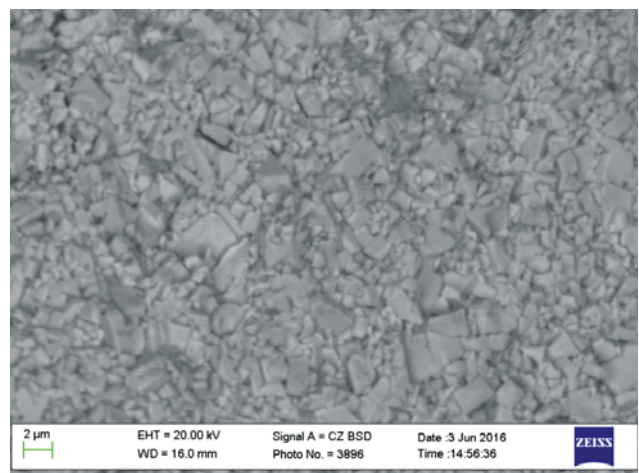


Fig. 6. Fractogram of fracture of composite material SiC – 50 wt% Al₂O₃, obtained at temperature T = 1600°C, pressure P = 30 MPa, sintering time 3 min.

Almost the same is also true for composite materials with a higher content of aluminum oxide nanopowders (Fig. 6). Researches of some physicomechanical characteristics were carried out on samples measuring 5×5×35 mm. Properties of the composite SiC (micropowder)–15 wt% (ZrO₂–3wt% Y₂O₃)–wt% Al₂O₃:

- flexure toughness – 600-900 MPa;
- fracture toughness – 5-7 MPa·m^{0,5};
- hardness – 91-93 HRA;
- thermal conductivity – 20-25 Вт/м·К;
- heat resistance – 2000°C.

Thus, the additions of aluminum oxide and zirconia nanopowders partially stabilized with yttrium oxide make it possible to obtain a dense material with high physicomechanical properties at a relatively low temperature, below the eutectic temperature of 1860°C, which is characteristic of Al₂O₃–ZrO₂ materials. The products of the proposed material can be used for the manufacture of heat-stressed parts operating at temperatures

up to 2000°C under conditions that require high strength, hardness and oxidation resistance, as well as in thermal shock conditions, for example thermocouple covers, continuous monitoring of the temperature of metal melts, metalworking industry for the manufacture of cutting tools, in the oil and gas industry (valve devices and pump sealing rings), the tips of mouthpieces for welding, nozzles for sandblasting machines and atomizers of chemical solutions.

References

1. A. Gadalla, M. Elmasry, P. Kongkachuichay. (1992). High temperature reactions within SiC–Al₂O₃ composites. *Journal of Materials Research*, 7(9), 2585-2592. doi:10.1557/JMR.1992.2585
2. M.F. Zawrah, L. Shaw. Liquid–Phase Sintering of SiC in Presence of CaO // *J. Ceram. Inter.* 2004. N. 30. P. 721 – 725
3. V.N. Eremenko, Yu.V. Naydich, I.A. Lavrinenko. Sintering in the presence of a liquid phase. Kiev: Naukova dumka, 1968. – 124 p. (in Russian).
4. N.T. Andrianov, V.L. Balkevich, A.V. Belyakov and others. Chemical technology of ceramics: a textbook for high schools. Edited by I.Ya. Guzman. M.: OOO RIF Stroymaterialyi, 2011. 496 p. (in Russian).
5. Moskovskikh D.O., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., McGinn PJ., Mukasyan A.S., Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35, 2015, p. 477–486.
6. E. Gevorkyan, O. Melnik, V. Chishkala. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on ZrO₂-WC nanopowders. *Nanoscale Research Letters* 2014, 9:35.
7. V. Sirota, V. Ivanisenko, I. Pavlenko, E. Gevorkyan, V. Chishkala, M. Kovaleva Synthesis and consolidation of (Zr_{0,94}Y_{0,06})O_{1,88} nanopowders. *Ceramics International* 41(2015)5263-5269. 8. Pat.72841 Ukraine, MPK (2012.01)B22F 3/00.
8. M.O. Azerenkov, E.S. Gevorkyan, S.V. Litovchenko, V.O. Chishkala, L.A. Timofeeva, O.M. Melnik, Yu.G. Gutsalenko; Applicant and patent holder E.S. Gevorkyan / The device for hot pressing of powders by direct transmission of electric current. № u 2012 03 031; stat. 15.03.12; publ. 27.08.12, Bul. №16. (in Ukrainian)

Effects of the Franck-Condon blockade in tunneling of spin-polarized electrons in a molecular transistor

A.D. Shkop^{1,*}, O.M. Bahrova²

¹*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, 47 Nauky Ave., Kharkiv 61103, Ukraine*

²*Department of Theoretical Physics named by academician I.M. Lifshits, V. Karazin National University, 4 Svobody sq., Kharkiv 61022, Ukraine*

*shkop@ilt.kharkov.ua.

We consider a molecular transistor, where the molecule is placed between two fully oppositely spin-polarized electrodes in an external magnetic field. We take into account quantum oscillations of the molecule centrum of mass along the axis, connecting two electrodes. The electric current and conductance are calculated using the equations of motion method and the perturbation theory over the energy level broadening (weak tunneling limit). The Franck-Condon blockade of the current emerges for a strong electron-vibron interaction. However, in our model for the certain values of an external magnetic field, the low-temperature current in the Franck-Condon blockade regime increases. The matter is that the electron energy level in the dot come into voltage transparency “window” depending on the field value. The temperature dependencies of the resonance conductance peaks are also obtained. They show an anomalous (non-monotonic) behavior at intermediate temperatures for a wide range of external magnetic fields in the case of strong electron-vibron coupling. The anomaly occurs due to the interplay of the values of external magnetic field and temperature.

Keywords: single-electron tunneling; molecular transistor; Franck-Condon blockade; spin filters.

Розглянуто молекулярний транзистор, де молекула поміщена між двома повністю поляризованими за спіном електродами, у зовнішньому магнітному полі. Враховуються квантові осциляції центра мас молекули вздовж вісі, що з'єднує електроди. Електричний струм та кондуктанс розраховані з використанням методу рівнянь руху та теорії збурень за шириною рівня енергії (слабке тунелювання). При сильній електрон-вібронній взаємодії виникає Франк-Кондонівська блокада струму. Однак, в нашій моделі при певних значеннях магнітного поля струм в режимі Франк-Кондонівської блокади збільшується. Причина цього в тому, що електронний рівень на молекулі потрапляє до “вікна” прозорості за напругою залежно від величини зовнішнього поля. Також отримані температурні залежності резонансних піків кондуктансу. Вони мають аномальну (немонотонну) поведінку при проміжних температурах у широкому діапазоні зовнішніх магнітних полів при сильній електрон-вібронній взаємодії. Аномалія виникає через накладання ефектів впливу зовнішнього магнітного поля та температури.

Ключові слова: одноелектронне тунелювання; молекулярний транзистор; Франк-Кондонівська блокада; спінові фільтри.

Рассмотрен молекулярный транзистор, где молекула помещена между двумя полностью поляризованными по спину электродами, во внешнем магнитном поле. Учитываются квантовые осцилляции центра масс молекулы вдоль оси, соединяющей электроды. Электрический ток и кондуктанс рассчитаны с использованием метода уравнений движения и теории возмущений по уширению уровня энергии (слабое туннелирование). При сильном электрон-вибронном взаимодействии возникает Франк-Кондоновская блокада тока. Однако, в нашей модели при определенных величинах магнитного поля ток в режиме Франк-Кондоновской блокады увеличивается. Причина этого в том, что электронный уровень энергии на молекуле попадает в «окно» прозрачности по напряжению в зависимости от величины поля. Также получены температурные зависимости резонансных пиков кондуктанса. Они имеют аномальное (немонотонное) поведение при промежуточных температурах в широком диапазоне внешних магнитных полей при сильном электрон-вибронном взаимодействии. Аномалия возникает из-за наложения эффектов влияния величин внешнего магнитного поля и температуры.

Ключевые слова: одноэлектронное туннелирование; молекулярный транзистор; Франк-Кондоновская блокада; спиновые фильтры.

Introduction

The branch of mesoscopic physics covering the single molecular transistors is a rapidly developing one. The experimental realization of these challenging devices has become feasible since the 2000th [1-3]. Among the novel phenomena, predicted to be observed in these systems,

there are the effects based on the vibron-assisted tunneling [4, 5]. The transport properties of tunnel devices change when the electronic states on the electrodes couple to the low-energy vibrational states of the molecule. It is well known [6] that the current through a molecular transistor is a step-like function of the bias voltage with the so-

called Franck-Condon steps. Each step appears when a new inelastic vibron channel opens due to the extension of an energy “window”. For large electron-vibron coupling constants $\lambda \gtrsim 2$ the tunnel current is strongly suppressed. A strong suppression of the current at low bias voltages in molecular transistors is called the Franck-Condon blockade [6] or the “polaronic” blockade.

The vibrational subsystem strongly influences on the resonance conductance and temperature dependence of the conductance peaks. The electron-vibron interaction leads to a rapid decay of the conductance at low temperatures due to the Franck-Condon narrowing of the tunnel broadening of the resonant energy level.

A model of the single-molecular transistor is taken to be used in spintronics. We place the vibrating quantum dot (QD) with a single electronic energy level between two fully spin-polarized electrodes (Fig.1). The magnetization vectors of the electrodes are antiparallel. An external magnetic field perpendicular to the plane of magnetization is applied. For this configuration of the magnetization of the electrodes, the electric current is blocked (“spin blockade” [7]). The external magnetic field induces the spin-flips in QD and lifts the “spin-blockade”. The model was suggested in [7] to study the shuttling of the spin-polarized electrons. In [8], the theory of magnetic shuttle was developed by using the same model we use. The influence of a partial spin polarization of the electrodes on the mechanical instability in molecular transistors was studied in [9], [10].

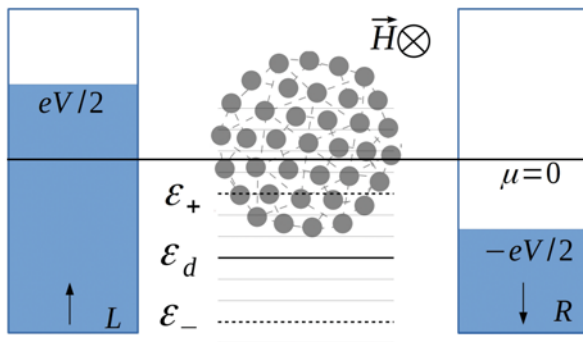


Fig. 1. Model. The vibrating quantum dot containing a single electronic energy level is placed between two fully spin-polarized electrodes (index $L \equiv \uparrow, R \equiv \downarrow$) with the chemical potentials $\mu_{L,R} = \varepsilon_F \pm eV/2$. The magnetizations of the electrodes are antiparallel (arrows). The direction of the external magnetic field is perpendicular to the direction of spin polarization of the electrodes. Graphic interpretation of levels arrangement is given. The level in the quantum dot is shifted due to the electron-vibron interaction. The Zeeman splitting produces the levels $\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_d \pm g\mu_B H / 2$.

The goal of the present paper is to study polaronic effects in the tunneling of the spin-polarized electrons through a vibrating quantum dot in an external magnetic

field. The average current is calculated using the equations of motion method and the perturbation theory over the level width Γ . The obtained current-voltage characteristics (Fig. 2(a,b)) and temperature dependences of the resonant conductance peaks (Fig. 3(a,b)) illustrate a specific feature of this device to increase the current even for a strong electron-vibron coupling. Furthermore, the temperature dependences of the resonant conductance peaks show an anomalous behavior at intermediate temperatures depending on an external magnetic field.

The Hamiltonian and the equations of motion

The Hamiltonian of a vibrating quantum dot between massive electrodes in an external magnetic field consists of several parts

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_l + \hat{H}_{db} + \hat{H}_{int} + \hat{H}_M + \hat{H}_U + \hat{H}_t. \quad (1)$$

The Hamiltonian of electrons in two fully spin-polarized electrodes ($\sigma = L, R = \uparrow, \downarrow$) reads

$$\hat{H}_l = \sum_{k\sigma} \varepsilon_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \quad (2)$$

Here $\varepsilon_{k\sigma}$ is the electron energy, $a_{k\sigma}^+$ ($a_{k\sigma}$) is the creation (annihilation) operator for an electron with momentum k and spin projection $\sigma = \uparrow, \downarrow$. The single-level vibrating quantum dot is described by the term

$$\hat{H}_{db} = \hat{H}_d + \hat{H}_b \quad (3)$$

where

$$\hat{H}_d = \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{\sigma}^+ c_{\sigma} \quad (4)$$

$$\hat{H}_b = \hbar\omega b^+ b \quad (5)$$

Here c^+ (c) and b^+ (b) is the creation (annihilation) fermionic and bosonic operators respectively, ω is the frequency of vibrations. Furthermore, the electron-vibron interaction term

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\sigma} \varepsilon_{int} (b^+ + b) c_{\sigma}^+ c_{\sigma} \quad (6)$$

describes the electrical coupling of electron in the dot to the vibrational mode via the displacement operator and the operator of particles number on the dot. Here ε_{int} is the electron-vibron interaction energy. The term

$$\hat{H}_M = -\frac{g\mu_B H}{2} (c_{\uparrow}^+ c_{\downarrow} + c_{\downarrow}^+ c_{\uparrow}) \quad (7)$$

is the Hamiltonian of the electrons in an external magnetic field, where μ_B is the Bohr magneton, g is the gyromagnetic ratio. The Coulomb interaction term reads

$$\hat{H}_U = U c_{\uparrow}^+ c_{\uparrow} c_{\downarrow}^+ c_{\downarrow}, \quad (8)$$

where U is the Coulomb repulsion energy.

The tunneling Hamiltonian describes the electron tunneling between the electrodes and a quantum dot

$$\hat{H}_t = \sum_{k\sigma} t_{\sigma} a_{k\sigma}^+ c_{\sigma} + h.c. \quad (9)$$

Here c_{σ}^+ (c_{σ}) is the creation (annihilation) operator for an electron in the dot with spin projection σ , t_{σ} is the tunneling amplitude, which in general case depends on the displacement of the molecule. In what follows, we will assume the tunneling amplitudes to be coordinate-independent. This assumption is verified for the case of strong electron-vibron coupling (see, e.g., [11]).

Hamiltonian (1) is diagonalized in two steps. Rotation at the angle $\varphi = \pi/4$ leads to the elimination of the term which is non-diagonal on spin projection. New variables are the linear combinations of the dot operators $d_s = (c_{\uparrow} + j_s c_{\downarrow})/\sqrt{2}$, ($s=1,2$; $j_{1,2} = -1, +1$). The transformation provides the Zeeman splitting of the level in the dot.

Next we apply an unitary transformation with the operator $\hat{V} = \exp(i \sum_{s=1,2} \lambda n_s \hat{p})$, where $\hat{p} = i(b^+ - b)/\sqrt{2}$ and $n_s = d_s^+ d_s$ (the so-called Lang-Firsov or ‘‘small polaron’’ transformation [12]). The dimensionless parameter $\lambda = -\sqrt{2}\varepsilon_{int}/\hbar\omega$ characterizes the strength of the electron-vibron coupling. This results in the ‘‘polaronic’’ shift of the electron energy in the dot, which becomes $\varepsilon_d = \varepsilon_0 - \lambda^2 \hbar\omega$, in the replacement of the tunneling amplitude by $t_{\sigma s}(\hat{p}) = t_{\sigma s} e^{-i\lambda \hat{p}}$, where $t_{\sigma s}$ is the matrix elements of the matrix

$$\hat{T} = \frac{1}{2} t_{\sigma} \begin{pmatrix} +1 & +1 \\ -1 & +1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

and in the shift of electron-electron correlation energy $\tilde{U} = U - \lambda^2 \hbar\omega$. In what follows we assume that \tilde{U} is small and neglect the effects of electron-electron correlations.

The transformed Hamiltonian reads

$$\hat{H} = \hat{H}_l + \hat{H}_b + \hat{H}'_d + \hat{H}'_t, \quad (11)$$

where

$$\hat{H}'_d = \sum_s (\varepsilon_d - \frac{1}{2} j_s g \mu_B H) d_s^+ d_s, \quad (12)$$

$$\hat{H}'_t = \sum_{k\sigma s} t_{\sigma s} e^{-i\lambda \hat{p}} a_{k\sigma}^+ d_s + h.c. \quad (13)$$

In order to calculate the current through the system, we find the time dependences of the fermionic and bosonic operators using Heisenberg approach. In a wide-band approximation the time dependences of fermionic operators become the functions of the partial energy level widths $\Gamma_{\sigma s} = 2\pi\nu(\varepsilon_F) t_{\sigma s}^2$. For a weak tunneling, we assume

$\Gamma_{\sigma s}$ to be the smallest energy parameters of the problem, which, however, cannot be neglected for the equations of motion for fermionic operators. On the other hand, in the perturbation approach with respect to $\Gamma_{\sigma s}$ the equation for bosonic operator is reduced to a harmonic oscillator equation.

We consider a case of the symmetric tunnel junction ($\Gamma_L = \Gamma_R \equiv \Gamma$), thus the set of bound equations of motion for fermionic operators on the dot is readily decomposed to two independent differential equations.

The average electric current and the conductance

The operator of the electric current in the $\sigma(L, R)$ -electrode reads

$$\hat{I}_{\sigma} = -e \frac{d\hat{N}_{\sigma}}{dt}, \quad (14)$$

where $\hat{N}_{\sigma} = \sum_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}$ are the particle number operators. Then the average current can be expressed as

$$I_{\sigma} = -\frac{2e}{\hbar} \sum_s t_{\sigma s} \text{Im} \left\langle \sum_k a_{k\sigma}^+(t) d_{s,p}(t) \right\rangle_{\hat{H}}, \quad (15)$$

where the average is taken with respect to the full Hamiltonian. In perturbation theory, the average can be factorized into the product of two averages, each depending only on one type of quasiparticles – fermions or bosons. The averages then can be taken with the unperturbed fermionic Hamiltonian and unperturbed bosonic Hamiltonian, respectively. Following the calculation procedure of [13], we find that the steady state current can be written as a sum of partial currents over ‘‘vibron channels’’

$$I = I_{\max} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n(\omega) \sum_{s=1,2} \{f_L(\varepsilon_s) - f_R(\varepsilon_s)\}. \quad (16)$$

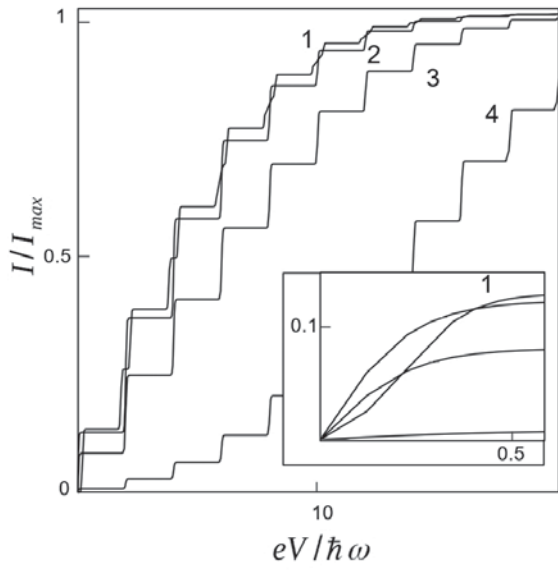
Here $\varepsilon_s = \varepsilon_d - n\hbar\omega + j_s \tilde{H}$, $\tilde{H} = g \mu_B H / 2$, and

$$I_{\max} = \frac{e\Gamma}{4\hbar} \frac{\tilde{H}^2}{\tilde{H}^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (17)$$

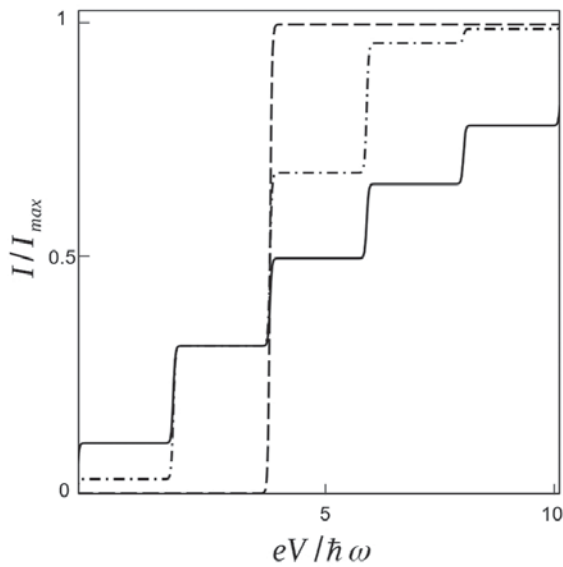
is the maximal (saturation) current, $f_{\sigma}(\varepsilon) = (\exp[(\varepsilon - \mu_{\sigma})/k_B T] + 1)^{-1}$ are the Fermi-Dirac distribution functions. The spectral weights $A_n(\omega)$ are

$$A_n(\omega) = e^{-\lambda^2(1+2n_B)} I_n(z) e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} n}, \quad (18)$$

where $I_n(z)$ denote the modified Bessel functions, $z = 2\lambda^2 \sqrt{n_B(1+n_B)}$, $n_B = (\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1)^{-1}$ is the Bose-Einstein distribution function.

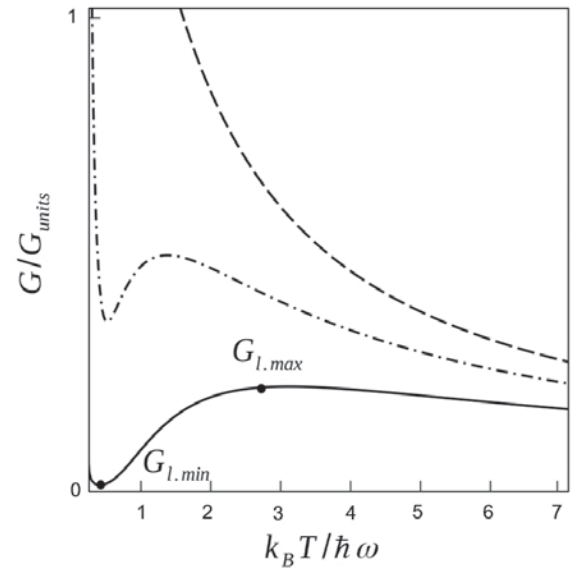


a

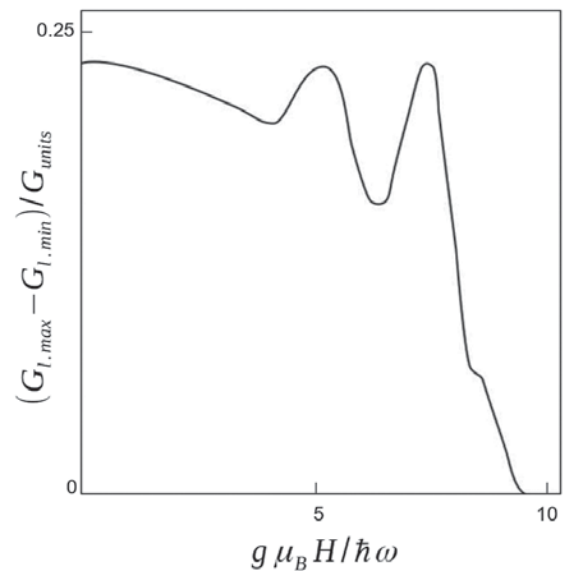


b

Fig.2. Current-voltage characteristics of the molecular transistor with spin-polarized electrodes in an external magnetic field. 2(a): Current-voltage characteristics for the fixed coupling constant $\lambda = 3$ and different values of an external magnetic field: $\tilde{H}/\hbar\omega = 0.1$ (curve 1), 1 (curve 2), 3 (curve 3), 7 (curve 4). The inset shows the same dependences in the range of low biases. 2(b): Current-voltage characteristics for a fixed value of the external field $\tilde{H}/\hbar\omega = 2$ for different electron-vibron coupling constants: $\lambda = 0$ (dashed line), $\lambda = 2$ (dash-dotted line), $\lambda = 3$ (solid line). $\Gamma/\hbar\omega = 0.001$, $k_B T/\hbar\omega = 0.01$ for all calculations. We set $\mu_\sigma|_{V=0} = \varepsilon_F$ and $\varepsilon_0(V_g) - \varepsilon_F = 0$, where V_g is the gate voltage, thus $\mu = 0$ coincides with ε_0 .



a



b

Fig.3. Anomalies in temperature dependence of the conductance resonance peaks. 3(a): The temperature dependence $G(k_B T/\hbar\omega)$ in units $G_{units} = (k_B T/\hbar\omega)G_{\tilde{H}}(T)$ at a fixed value of the external magnetic field $\tilde{H}/\hbar\omega = 1$ for different coupling constants: $\lambda = 1$ (dashed line), $\lambda = 2$ (dash-dotted line), $\lambda = 3$ (solid line). $\Gamma/\hbar\omega = 0.001$. Nonzero coupling causes an anomalous behavior at intermediate temperatures. 3(b): The dependence of $(G_{l,max} - G_{l,min})/(G_{\tilde{H}}\Gamma/\hbar\omega)$ from $g\mu_B H/\hbar\omega$ for $\lambda = 3$, which describes the presence of the anomaly in a wide range of fields and its non-monotonic behavior when the field increases. We set $\mu_\sigma|_{V=0} = \varepsilon_F$ and $\varepsilon_0(V_g) - \varepsilon_F - \lambda^2\hbar\omega = 0$, where V_g is the gate voltage. Thus $\mu = 0$ coincides with $\varepsilon_0 - \lambda^2\hbar\omega$ for each curve.

Differential conductance in the linear response regime is defined as $G = dI/dV|_{V \rightarrow 0}$. From Eq. (16), one readily gets

$$G = G_{\tilde{H}}(T) \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(\omega) \sum_{s=1,2} \cosh^{-2} \left(\frac{\varepsilon_s}{2k_B T} \right), \quad (19)$$

with

$$G_{\tilde{H}}(T) = \frac{\pi e^2}{2h} \frac{\Gamma}{k_B T} \chi(\tilde{H}) \quad (20)$$

where $\chi(\tilde{H}) = \tilde{H}^2 / (\tilde{H}^2 + (\Gamma/2)^2)$. Notice that the current and the conductance equal zero at $\tilde{H} = 0$, showing the “spin blockade” phenomenon in our system.

The obtained current-voltage characteristics are plotted in Fig. 2(a,b), where the expected appearance of the Franck-Condon steps of the current due to non-zero electron-vibron coupling is observed. The current-voltage characteristics for different values of an external magnetic field and for fixed coupling constant $\lambda = 3$ at low temperatures are shown in Fig. 2(a). The behavior of the curves strongly depends on the value of an external magnetic field because it controls the appearance of quantum dot energy level in the bias voltage “window”, $[\varepsilon_F + eV/2, \varepsilon_F - eV/2]$. The fermionic level $\varepsilon_0(V_g) = \varepsilon_F$ in the dot is shifted on $\Delta_\varepsilon = -\lambda^2 \hbar \omega$ due to electron-vibron coupling and does not fall into transparency “window” at low biases $eV < 2\lambda^2 \hbar \omega$. By changing the external magnetic field one can move the upper Zeeman split level ($\varepsilon_+ = -\lambda^2 \hbar \omega + \tilde{H}$) to this window and therefore strongly enhance the current at finite temperatures. Notice that the Franck-Condon blockade of the current (current is proportional to $e^{-\lambda^2}$) at low temperatures $k_B T \ll \hbar \omega$ and low biases ($eV \ll \hbar \omega$) formally originates from the summation in Eqs. (16), (18) over non-positive n ($n = 0, -1, \dots$). By adjusting \tilde{H} , one can move dot level to the transparency “window” and therefore increase the current. Thus the current can be controlled in the same way as it could be controlled by using the gate electrode. However, the Franck-Condon blockade cannot be lifted by the external magnetic field as the current is still suppressed comparing to the low-bias current in the absence of electron-vibron interaction.

Fig. 2(b) shows $I-V$ characteristics at a fixed field $\tilde{H} = \hbar \omega$ for different coupling constants λ . The curves illustrate that the device supports the low bias current, while the Zeeman splitting of levels blocks it in the absence of electron-vibron interaction when $eV < \tilde{H}$. Moreover, the current increases for an appropriate field values \tilde{H} , when the electron-vibron coupling constant λ increases. Usually, for large coupling constants λ , the current is suppressed in SMT when the magnetic field is not applied.

Now we pass to the study of the temperature dependence of the resonance peak of differential conductance at $V = 0$. The curves $G(k_B T / \hbar \omega)$ are shown in Fig.3 (a) for a different coupling constant λ at the fixed field value $\tilde{H} = \hbar \omega$. The asymptotic expressions for low- and high-temperature conductance read

$$\frac{G(T)}{G_{\tilde{H}}(T)} = \begin{cases} e^{-\lambda^2}, & \Gamma \ll k_B T \ll \hbar \omega, \\ 1 - \frac{\lambda^2 \hbar \omega}{2k_B T}, & k_B T \gg \lambda^2 \hbar \omega. \end{cases} \quad (21)$$

At the low temperatures, $k_B T \ll \hbar \omega$, the conductance is suppressed due to the strong electron-vibron coupling. At the high temperatures, $k_B T \gg \lambda^2 \hbar \omega$, polaronic effects vanish, and the conductance has the same behavior as that for a quantum dot (in the first term of the relation obtained in this limit), because all inelastic channels are open and the Franck-Condon blockade is lifted. At intermediate temperatures, $k_B T \gtrsim \hbar \omega$, for strong electron-vibron interaction the dependences are highly non-monotonic due to the interplay between the temperature and external field effects. An anomalous behavior is observed for the curves at different values of the field.

In order to qualitatively describe this anomaly, we introduce the local maximum $G_{l,max}$ and minimum $G_{l,min}$ of the conductance in this temperature range (see Fig.3(a)). The value $G_{l,max} - G_{l,min}$ is a non-monotonic function of the external magnetic field \tilde{H} , as shown in Fig.3 (b) for $\lambda = 3$. For large values of the external magnetic field $\tilde{H} \gg \lambda^2 \hbar \omega$, the difference $G_{l,max} - G_{l,min}$ tends to zero, and the anomaly vanishes.

Conclusions

The current in the single molecule transistor with fully oppositely spin-polarized electrodes in an external magnetic field is evaluated. The limit of weak tunnel coupling $\Gamma / k_B T \ll 1$ is considered. The current-voltage characteristics demonstrate the Franck-Condon blockade for strong electron-vibron coupling and show the standard Franck-Condon steps. We show that in this model the external magnetic field allows to control and increase low-temperature current. It is also shown that the electron-vibron strongly affects the transport properties of the system. The current rises (in comparison with the current through a non-movable quantum dot) at the voltages $eV < \tilde{H}$ regardless of the Zeeman splitting of energy level due to the vibron-assisted tunneling. In addition, the low-bias current may increase at the certain conditions, when the electron-vibron interaction increases.

The dependence of the resonance conductance peaks on the temperature is highly non-monotonic. This anomalous dependence takes place at intermediate temperatures $k_B T \gtrsim \hbar \omega$, where there is a transition from the regime

of the Franck-Condon blockade at low-temperatures to the regime of $1/T$ -decay at high temperatures. In this region difference between the local maximum and local minimum of the conductance depends on the magnetic field in a non-monotonic way. The obtained dependences can be used to control the current and conductance in the magnetically operated molecular transistors.

Acknowledgments

Authors thanks I.V. Krive, S.I. Kulinich, O.A. Ilinskaya, A.V. Parafilo for helpful discussions. A.D.S. thanks for financial support of project №4.17-H and scientific program 1.4.10.26/Ф-26-3. O.M.B. thanks for support provided by the grant of the State Fund for Fundamental Research of Ukraine (project N F76/33683).

References

1. H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen. *Nature*, 407, 57-60 (2000).
2. A.N. Pasupathy., J. Park, C. Chang, A.V. Soldatov, S. Lebedkin, R.C. Bialczak, J.E. Grose, L.A.K. Donev, J.P. Sethna, D.C. Ralph, P.L. McEuen. *Nano Lett.*, 5, 203-207(2005).
3. N.P. de Leon, W. Liang, Q. Gu, J. Park. *Nano Lett.*, 8, 2963-2967(2008).
4. A. Mitra et al. *Phys. Rev. B*, 69, 245302 (2004), condmat/0409248 (2004)
5. L.I. Glazman, R.I. Shekhter. *Sov. Phys. JETP*, 67, 163 (1988);
6. J. Koch, F. von Oppen. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 206804(2005)
7. L.Y.Gorelik, S.I.Kulinich, R.I.Shekhter, M.Jonson and V.M.Vinokur. *Phys. Rev. Lett.*, 95, 116806 (2005)
8. L.Y. Gorelik, D. Fedorets, R.I. Shekhter, and M. Jonson. *New J. Phys.*, 7, 242 (2005).
9. O.A. Ilinskaya, S.I. Kulinich. *Low Temperature Physics*, 41, 70 (2015);
10. O.A. Ilinskaya, S.I. Kulinich, I.V. Krive, R.I. Shekhter, Y.W. Park, M. Jonson. *Synthetic Metals*, 216, 83–87 (2016)
11. G. A. Skorobogatko, I. V. Krive, and R. I. Shekhter, *Low Temp. Phys.* 35, 12 (2009)
12. I.V. Krive, A. Palevski, R.I. Shekhter, M. Jonson, *Fiz. Nizk. Temp.*, 36, 2 (2010)
13. G.A.Skorobogatko, S.I. Kulinich, I.V. Krive, R.I. Shekhter, M. Jonson. *Fiz. Nizk. Temp.*, 37, 12 (2011)

Structural relaxation of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystals with a reduced oxygen content in the process of application and removal of hydrostatic pressure

S.V. Savich¹, Yu.I. Boyko¹, G.Ya. Khadzhay¹, M.G. Revyakina¹, R.V. Vovk¹, O.Ye. Avramchuk², Jacek Gralewski³

¹*V.N. Karazin Kharkov National University, Svobody sq. 4, Ukraine 61022*

²*S.P. Korolova Zhitomir Military Institute Zhitomir, Ukraine*

³*Zakład Podstaw Techniki i Ekologii Przemysłowej Politechnika Łódzka ul. Piotrkowska 266 90-924 Łódź, Rzeczpospolita Polska
gkhadjai@gmail.com, jacek.gralewski@p.lodz.pl*

The influence of hydrostatic pressure ($P = 0, 4.8$ kbar) on the electron conduction characteristics and structural relaxation of the $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal with a reduced oxygen content ($\delta \approx 0.35$) is investigated. The formation of two superconducting phases with T_{c1} and T_{c2} is associated with the redistribution of labile oxygen in the volume of the sample under pressure by the mechanism of a diffuse coalescence of vacancies. Temperature dependences of the resistance in the T_c -300K range are analyzed by the Bloch-Gruneisen model, while T_c ($T > T_c$) interval is analyzed by the Aslamazov-Larkin 3D model for the fluctuation conductivity.

Keywords: single-crystal HTSS; structural relaxation; diffuse coalescence; vacancies; oxygen clusters; single-file diffusion; fluctuation conductivity.

Досліджено вплив гідростатичного тиску ($P = 0, 4,8$ кбар) на характеристики електронної провідності та структурну релаксацію монокристалів $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з нестачею кисню ($\delta \approx 0,35$). Формування двох надпровідних фаз з T_{c1} і T_{c2} пов'язується з перерозподілом лабільного кисню у об'ємі зразка під тиском шляхом механізму дифузійної коалесценції вакансій. Температурні залежності опору в діапазоні T_c -300К аналізуються за моделлю Блоха-Грюнайзена, а в інтервалі поблизу T_c ($T > T_c$) - за моделлю Асламазова-Ларкіна для флуктуаційної провідності.

Ключові слова: монокристали ВТСП; структурна релаксація; дифузна коалесценція; вакансії; кисневі кластери; одноканальна дифузія; флуктуаційна провідність.

Исследовано влияние гидростатического давления ($P = 0, 4,8$ кбар) на характеристики электронной проводимости и структурную релаксацию монокристаллов $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с недостатком кислорода ($\delta \approx 0,35$). Формирование двух сверхпроводящих фаз с T_{c1} и T_{c2} связывается с перераспределением лабильного кислорода в объеме образца под давлением путем механизма диффузионной коалесценции вакансий. Температурные зависимости сопротивления в диапазоне T_c -300 К анализируются согласно модели Блоха-Грюнайзена, а в интервале вблизи T_c ($T > T_c$) – согласно модели Асламазова-Ларкина для флуктуационной проводимости.

Ключевые слова: монокристаллы ВТСП; структурная релаксация; диффузионная коалесценция; вакансии; кислородные кластеры; одноканальная диффузия; флуктуационная проводимость.

Introduction

An important feature of the high-temperature superconducting system (HTSS) compounds in the 1-2-3 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$ or other rare-earth ion) is the possibility of realization of a non-equilibrium state at a certain degree of oxygen deficit [1-3], which can be induced by external factors of high temperature [4] or pressure [2,5]. This state is accompanied by the redistribution of labile oxygen and structural relaxation, which has a significant effect on the electron conduction parameters of the system [1-5]. An important role is devoted to the replacement of yttrium by its isoelectronic rare-earth analogs. A yttrium

replacement by holmium, which has a sufficiently large (more than $10 \mu_B$) magnetic moment [6], ensures the paramagnetism of the compound in the normal state. Nevertheless, Y replacement with paramagnetic ions $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Dy}$, do not change significantly the superconducting properties of the optimally oxygen-doped $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds for $\delta \leq 0.1$ [6]. Apparently, remote localization of such ions from the superconducting planes prevents the formation of long-range magnetic order. At the same time, rare earth ion can serve as an indicator which is sensitive to the local symmetry of its environment and distribution of the charge density in samples of the high-temperature

superconducting system 1-2-3 (non-stoichiometric in oxygen composition), since their change affects the crystal field, which forms an electronic structure of the ion [7].

An outstanding feature of samples with oxygen deficiency $\delta \geq 0.3$ is the broadening of their resistive transitions to the superconducting state under pressure [2, 8, 9]. The reason of this behavior is not completely defined. It should be also noted, that many aspects of relaxation processes in the 1-2-3 system under high-pressure conditions (e.g. charge transfer and the nature of the redistribution of the vacancy subsystem [10]) remain unclear. Obviously, a decent fact is that an essential part of the experimental material was obtained from ceramic and polycrystalline samples with a high level of intergranular connections [8, 9]. The presence of twinning boundaries in single-crystal samples is an additional complication [11-13], which is associated with experimental difficulties of determining the contribution of these defects [14].

The effect of pressure changes in the 0-5 kbar interval on the resistivity in the *ab*-plane of the $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal was investigated [15], where Bloch-Gruneisen formula acts as an approximated function to the temperature dependence of the resistance in the normal state [16]. We have also investigated the effect of hydrostatic pressure up to 5 kbar on the electron conduction characteristics and structural relaxation in the *ab*-plane of single-crystal $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples with a reduced oxygen content, when the transport flows are parallel to the twin boundaries (TB) and the influence of twins on carrier scattering processes is minimized [12]. In contrast to [15], we described the temperature dependence of the resistance in the entire interval of T_c -300 K, using the Bloch-Gruneisen formula for the normal state [16] and Aslamazov-Larkin 3D model for the fluctuation area [17-20].

The object and procedure of the experiment

$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal was grown in a gold crucible by the standard solution-melt technology for yttrium single-crystals [21], with the replacement of yttrium compounds in the initial mixture with similar ones containing the content of holmium. For conducting resistive measurements, a single-crystal measuring 1.7x1.2x0.2 mm was chosen (the smallest dimension corresponded to the direction along the *c* axis). To reduce the oxygen content, the sample was annealed for three days in a stream of oxygen at a temperature of 600 K. The temperature T_c for samples with oxygen deficiency decreased to a value of ≈ 63 K. According to the published data, this transition temperature corresponds to the parameter $\delta \approx 0.35$ [6]

The electrical contacts were made of silver conductors, which were connected to the crystals using a silver paste. The electrical resistance in the *ab*-plane was measured at a constant current of up to 10 mA with two opposite directions of current in a standard four-contact technique. Hydrostatic

pressure was created in an autonomous chamber of the piston-cylinder type [22]. The pressure was measured with a manganin manometer, the temperature with a copper-constantan thermocouple mounted in the outer surface of the chamber at the sample position. To determine the degree of influence of structural relaxation, measurements were made after several days after application of pressure, as the relaxation processes were completed.

The temperature dependences of $R(T)$ were first measured during heating of the multiplier at atmospheric pressure. The pressure was then gradually increased at room temperature. Having reached the desired value of pressure, the multiplier was cooled to a temperature $T < T_c$ and after that $R(T)$ measurements were made. After measurement at the maximum pressure, it was reduced to atmospheric pressure and the $R(T)$ dependences were again measured.

In addition to the $R(T)$ dependence, isothermal measurements of the change in the electrical resistance R at a temperature of 300 K as a function of time t under the action of a pressure of 4.8 kbar were carried out, and also after its removal. In this experiment the time of maximum exposure reached ≈ 120 hours.

Results and discussion

Effect of pressure on the temperature dependence of the resistance of samples and their phase composition.

In Fig. 1 shows the temperature dependences of the electrical resistance in the basal *ab*-plane parallel to the TB, $\rho_{ab}(T)$, measured during the application-removal of

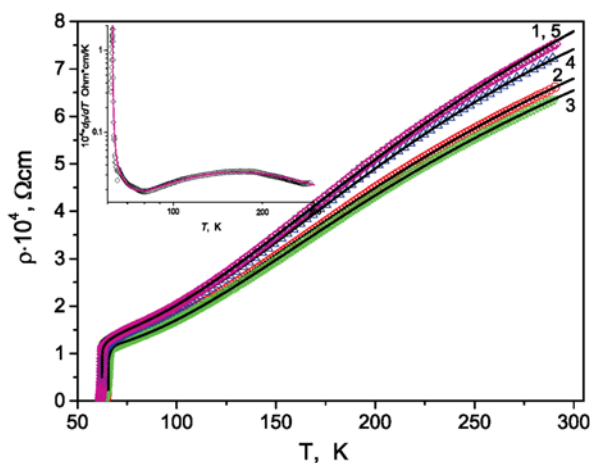


Fig.1. The temperature dependences of the electrical resistivity in the *ab* plane are parallel to the TB for $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystals. Curve 1 - initial state ($P = 0$); 2 - after application of pressure $P = 4.8$ kbar; 3 - after holding at $P = 4.8$ kbar for a week; 4 - after depressurization ($P = 0$); 5 - after exposure at $P = 0$ for three days. On the inset is the derivative, dp/dT , for curve No. 5 (for the remaining curves, the derivatives look similar). The points are the experiment, the lines are the approximations according to expressions (5) – (7).

high hydrostatic pressure. The application of pressure leads to a general decrease in the electrical resistivity, probably as a result of an increase in the density of matter and, correspondingly, of the density of charge carriers (see, for example, [23]). One can clearly see the "metal-like" nature of the $\rho_{ab}(T)$ dependences. Curves 1 and 5 practically coincide, which indicates an almost complete reversibility of the charge transfer processes with changes in hydrostatic pressure within the limits studied.

In the inset to Fig. 1 that the derivative, $d\rho(T)/dT$, as a function of temperature, has two maxima in the T_c -300K interval the low-temperature one, due to the transition of the sample to the superconducting state, and the high-temperature charge carrier associated with scattering features in the normal state (for the sample No. 5 $T_{max} \approx 177$ K).

Derivatives, $d\rho/dT$, in the region of the superconducting transition are shown in Fig. 2(a).

It can be seen that the application of hydrostatic pressure leads to the splitting of the low-temperature SC-maximum $d\rho/dT$ into two (curves 2-5), which means the formation of at least two superconducting phases in the sample [24-26]. The low-temperature SC phase (forming an infinite cluster) is generated immediately after application of the pressure and manifests itself as a "shoulder" on the left slope of the maximum at about 65 K (curve 2). A low-temperature SC-maximum $d\rho/dT$ is formed only after holding under pressure for a week (curve 3). Return to zero pressure (curve 4) and holding at $P = 0$ and room temperature for 3 days (curve 5) are insufficient to completely restore the homogeneity of the sample - the SC-maximum $d\rho/dT$ remains split and its height is less than in the initial state.

In Fig. 2b shows the changes in T_c during the application of the pressure-relief for both phases. It is seen that for both phases the application of pressure leads to an increase in T_c (Fig. 2b) with a velocity $dT_c/dP \approx 0.6$ K / kbar (state 1→2). This qualitatively agrees with the literature data [8, 9, 24] obtained for samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with a reduced oxygen content. The increase in T_c as a result of the increase in pressure is probably due to a change in the lattice parameters, electron-phonon interaction, bonds between layers, etc. – the so-called "true" pressure effect [27].

In Fig. 2b it is also seen that holding at constant pressures (4.8 kbar and 0, states 2→3 and 4→5) leads to opposite changes in T_c : for the high-temperature SC phase, holding at $P = 4.8$ kbar causes an increase in T_c , and holding at $P = 0$ leads to a decrease in T_c ; for a low-temperature T_c phase, T_c decreases at $P = 4.8$ kbar and increases at $P = 0$. These "relaxation" effects are apparently due to a change in the number of holes under pressure, which in turn is caused by the redistribution of labile oxygen [27, 28]. For underdoped samples (as in our case), the increase in the

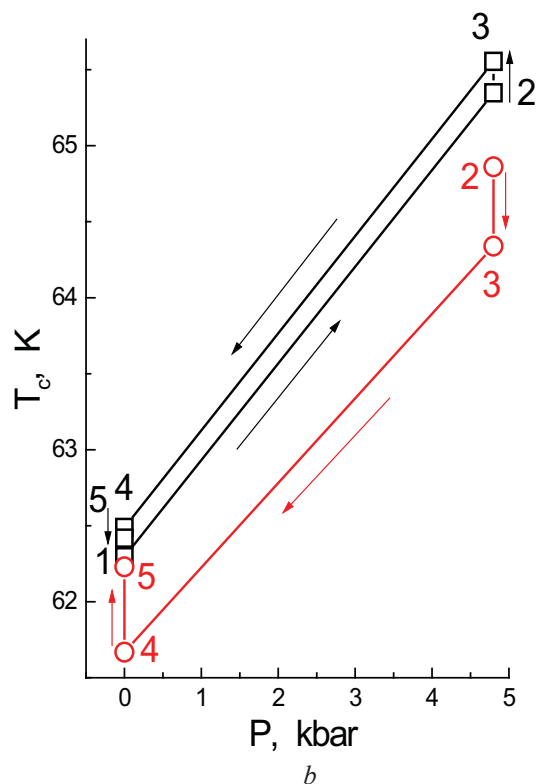
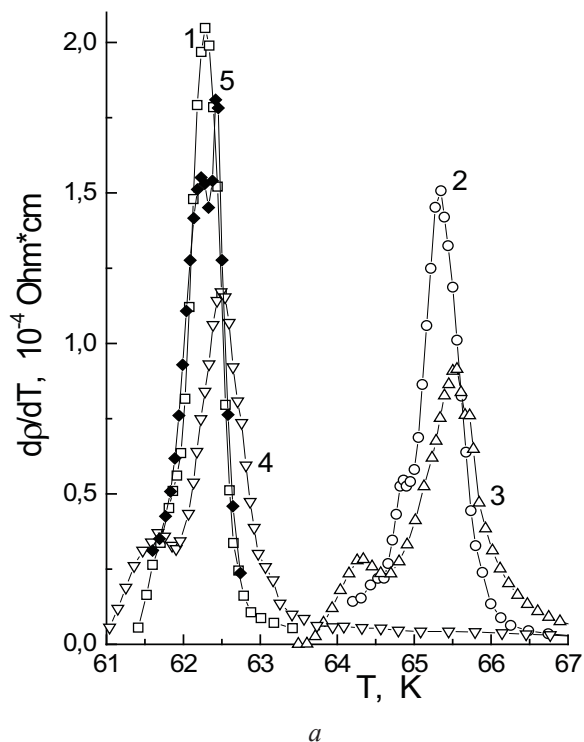


Fig.2. The effect of pressure on the phase composition of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystals. (a) is the temperature dependence of the derivatives $d\rho/dT$ in the region of the superconducting transition, (b) is the change in T_c under pressure changes: \square – is the high-temperature superconducting phase; \circ – is the low-temperature SC phase. The numbering of curves (a) and states (b) is the same as in Fig. 1.

oxygen content leads to an increase in T_c , so it is natural to assume that the low-temperature SC phase differs from the high-temperature lower oxygen content, and holding at constant pressures causes a redistribution of oxygen between these phases. At 4.8 kbar, oxygen migrates into a phase with a larger T_c , where oxygen is already greater, that is, ascending diffusion takes place. At $P = 0$ oxygen migrates into a phase with a smaller T_c , that is, the oxygen content in the sample is equalized due to ordinary diffusion and, ultimately, one SC phase remains in the sample. Thus, relaxation under pressure leads to the formation of two SC phases in the sample as a result of the ascending diffusion, and relaxation at zero pressure leads to the disappearance of the phase separation and to the preservation of one phase phase due to ordinary diffusion. We note that the value of the "true" pressure effect does not depend on whether the pressure increases or decreases, and the magnitude of the "relaxation" effect does not depend on the pressure at which relaxation occurs (0 or 4.8 kbar). Therefore, the changes in T_c in the investigated pressure interval are reversible.

Redistribution of oxygen ions in HoBa₂Cu₃O_{7-δ} single-crystals ($\delta = 0.35$) and intensification of this process by external hydrostatic pressure. Let us consider in more detail the possible mechanism for the redistribution of labile oxygen, the essence of which is that the pressure intensifies the process of diffusion coalescence of microscopic clusters of oxygen vacancies of different sizes formed in the crystal under investigation in connection with oxygen deficiency. As a result of coalescence, the oxygen ions in the crystal are redistributed, which leads to an increase in the number of ordered one-dimensional clusters of oxygen ions (clusters) that are sufficiently large in size. Since in our experiments we studied crystals characterized by the value of the parameter $\delta \approx 0.35$ and the transition temperature $T_c \approx 63$ K, in the structure of the crystal under study, in connection with the deficit of oxygen ions, there was a certain number of clusters not completely completed to the optimum stoichiometric composition. In fact, the crystal under investigation is a thermodynamically nonequilibrium system, which in its structure has defects in the form of microscopic clusters of oxygen vacancies of various sizes. The behavior of such a system on the way to the establishment of an equilibrium state can be described within the framework of the theory of diffusion coalescence of the separation of an extraneous phase from a supersaturated solution [29]. In our case, the extraneous phase is the emptiness associated with the presence of clusters formed by oxygen vacancies. In this case, a situation is observed that corresponds to the final stage of the evolution of the two-phase system, when the separation of the extraneous phase (accumulation of vacancies) has already been formed and only the change in their sizes occurs.

According to [30], the diffuse flux of a substance in the saturated phase (in our case, the flux of vacancies) per unit cluster surface is described by the expression:

$$J_v = -D_v (dc/dr)_{r=L} \approx -(D_v/L) (C - C_L), \quad (1)$$

where D_v – is the vacancy diffusion coefficient, L – is the effective size of the accumulation of vacancies: $L \approx (3V / 4\pi)^{1/3} \approx (3N\Omega / 4\pi)^{1/3}$, where V is the volume of the cluster formed by N vacancies, Ω is the volume per vacancy.

C – is the concentration of vacancies in the crystal, C_L – is the concentration of vacancies in the immediate vicinity of the cluster, r – is the coordinate.

The value of C_L is determined by the well-known formula: $C_L \approx C_0 (1 + \alpha/L)$, where C_0 is the equilibrium concentration of vacancies, $\alpha = 2\gamma\Omega / k_B T$ (γ is the specific surface energy, k_B is the Boltzmann constant, and T is the temperature). Taking into account the relation (1), and also the fact that in our case "satiation" of vacancies in a crystal is characterized by the parameter $\delta = (C - C_0) / C_0$, the reduced concentration of vacancies, the change in cluster size with time t can be described as follows:

$$dL/dt \approx -(DL) (\delta - \alpha/L), \quad (2)$$

where $D = D_v C_0$ – is the diffusion coefficient of oxygen ions.

It follows from relation (2) that for each saturation value of the crystal nonequilibrium (nonstoichiometric) vacancies, that is, for each value of the parameter $\delta > 0$, there are clusters of vacancies that are in an equilibrium state. For them the following condition is satisfied: $(dL / dt) = 0$. These vacancy clusters are characterized by some critical size L^* :

$$L^* = \alpha/\delta. \quad (3)$$

The existence of a critical size L^* means that for $L > L^*$, in connection with the system's desire to establish an equilibrium state, the accumulation of vacancies increases its size, and when $L < L^*$ decreases it, that is, it dissolves. Note that the "satiation" value, characterized by the parameter δ , and, respectively, the L^* value vary with time and as we approach the equilibrium, when $\delta \rightarrow 0$, $L^* \rightarrow \infty$. Thus, in an equilibrium state, all the clusters of nonstoichiometric vacancies in oxygen that are present in the crystal must disappear in a diffuse way, combining with the largest "accumulation of emptiness" - the surface of the crystal.

If a hydrostatic pressure P is applied to the crystal, then, in connection with the decrease in the vacancy concentration near the C_L cluster, the "saturation" of the crystal with vacancies decreases. Accordingly, the critical cluster size L^* increases. It is easy to show that there is a connection between the critical cluster size in the absence of pressure (L^*) and its presence (L_p^*):

$$L_p^* = L^*/(1-\beta_p), \quad (4)$$

where $\beta = L^*/2\gamma$.

It follows that under the influence of pressure, the accumulation of vacancies of "supercritical" size ($L > L_p^*$) goes to the category of "subcritical" ($L < L_p^*$), that is, dissolving. Thus, the pressure intensifies the process of dissolution of clusters of vacancies in a crystal.

Now we take into account the fact that the flow of vacancies in any direction causes the flow of oxygen ions in the opposite direction: $J_v = -J_o$. Consequently, the process of coalescing of vacancy clusters (the process of their dissolution to complete extinction) simultaneously means the coalescence of oxygen clusters, that is, as the crystal approaches the equilibrium state, oxygen clusters must increase in size (grow). Thus, reaching the equilibrium stoichiometric state, that is, having reached the value of the parameter $\delta \approx 0$, the deficit of oxygen ions disappears and simultaneously all the ordered chains of oxygen ions (clusters) become fully equipped. Thus, in accordance with the above considerations, external hydrostatic pressure contributes to the coalescence of oxygen clusters and should, accordingly, intensify the process of phase formation, which has a higher transition temperature T_c . This is what we observed in our experiments (see Fig. 2b).

We note that in the process of establishing the equilibrium state, the parameter x characterizing the degree of "saturation" of the crystal with oxygen vacancies, as well as the average cluster size L_{mean} , depend not only on the temperature, but also on the time $\delta \approx \lambda t^{1/3}$, where $\lambda \approx (\alpha^{2/3} D^{-1/3})$; $L_{mean} \approx (D\alpha)^{1/3} t^{1/3}$ [29]. In addition, the diffusion of oxygen ions in the crystal under study at various stages of the establishment of the equilibrium state can be realized both by the conventional classical mechanism and by the more accelerated mechanism of single-file diffusion [31]. This circumstance complicates the character of the kinetic dependences $\delta(t)$ and $L_{mean}(t)$, which ultimately determine the nature of the relaxation curves $\rho(t)$ (see Fig.3)

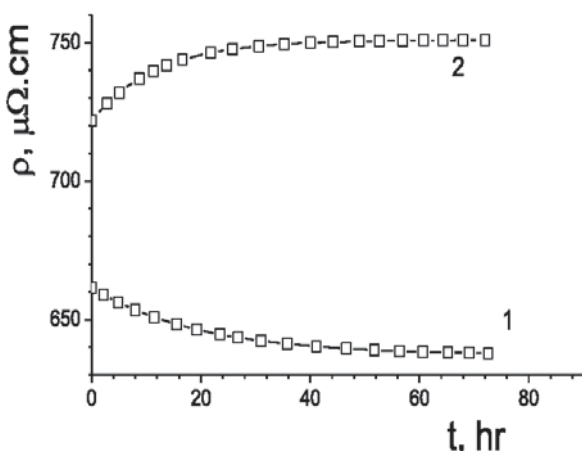


Fig. 3. Relaxation dependences of electrical resistance $\rho(t)$ at $T = 300K$, measured after application of pressure 4.8 kbar (1) and after its removal (2).

Curve 1 of the present figure corresponds to the dependence of $R(t)$, measured after application of pressure 4.8 kbar, and curve 2 - after its removal. It is seen that the establishment of the equilibrium value of the resistance $R(t \rightarrow \infty)$ after the pressure is released is almost two times faster than under pressure conditions. This experimental fact is also explained in the framework of the proposed mechanism for the coalescence of oxygen clusters. Indeed, under conditions of pressure, the process of filling clusters with oxygen ions by the accelerated mechanism of "single-file" diffusion is realized only at the initial stage, and in the future this process and, accordingly, the decrease in resistance are limited more slowly by the mechanism of classical diffusion. After the removal of the pressure, the process of intensive increase in the size of the oxygen clusters ceases. In this case, the number of incompletely completed clusters increases with time, and accordingly the resistance R is relaxed. Under these conditions, oxygen ions are displaced much less distances and can be realized in the single-file diffusion regime until the equilibrium value $R(t \rightarrow \infty)$.

In conclusion, we present some quantitative estimates confirming the effectiveness of the coalescence mechanism (increase in dimensions) of the oxygen clusters in the crystal under investigation, as well as the role of pressure in this process.

According to formula (3), the value of the critical size of the vacancy accumulation can be estimated using the relation: $L^* \approx 2\gamma\Omega / k_B T \delta$. Substituting in this relationship the values of the constants $\gamma \approx 10^{-1} J/m^2$, $\Omega \approx 3 \cdot 10^{-29} m^3$, $k_B T \approx 3 \cdot 10^{-21} J$ ($T \approx 300K$), and also $\delta \approx 0.4$, we obtain: $L^* \approx 5 \cdot 10^{-9} m$. In addition, it follows from relation (4) that at a pressure $P^* \approx 2\gamma/L^*$ the quantity L^* becomes infinite, that is, all the nonstoichiometric vacancies in the crystal must be dissolved by a diffuse mechanism, turning into oxygen clusters. Assuming $L_p^* \approx L^*$ (the initial stage of the coalescence process), and substituting this value in the formula for P^* , we have: $P^* \approx 10^8 N/m^2 \sim 1$ kbar. This rough estimate means that a pressure of several kbar can affect the coalescence of oxygen clusters in the crystal under study. It is this effect that we observed in our experiments.

Approximation of the temperature dependence of the resistance in the range of T_c -300 K. The temperature dependence of the resistance of the metallic type is described by the standard Bloch-Gruneisen formula, taking into account scattering of charge carriers by phonons, i.e. effects of electron-phonon interaction (EPI) [15], and defects. In our case, one should also take into account the appearance of a fluctuation conductivity near T_c . For the latter, the use of the Aslamazov-Larkin 3D model [17,20] gives the smallest error. Therefore, the general expression for the conductivity has the form:

$$\sigma = \rho_{met}^{-1} + \Delta\sigma_{AL} \quad (5)$$

$$\rho_{met}(T) = \frac{(\rho_0 + \rho_{ph})}{1 + C_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T}\right)}; \quad (6)$$

$$\rho_{ph} = C_n \left(\frac{T}{\theta}\right)^n \int_0^{\theta/T} \frac{x^n e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar\xi_c(0) \sqrt{2\varepsilon_0 \sinh\left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)}} \quad (7)$$

In (6), ρ_0 is the residual resistance; ρ_{ph} is the resistance due to scattering of electrons by phonons [15], in our case $n = 3$, which corresponds to interband (s-d) scattering; θ is the Debye temperature; the factor $[1 + C_0 \exp(-T/T_1)]^{-1}$ describes the deviation of the dependence of $\rho_{met}(T)$ on the linear motion at high temperatures. In our case, there is a deviation downward, that is, the tendency of the dependence of $\rho(T)$ to saturation. This factor is used to describe the dependences of $\rho(T)$ alloys of transition metals at high temperatures and can be related, for example, to the influence of one of the electronic bands whose bottom energy is above the Fermi energy by the value of $k_B T_1$ [23, 32]. The saturation of the $\rho(T)$ alloys is considered in more detail in [27, 28, 32-34].

The expression for the fluctuation conductivity in the plane of the layers (3) is chosen to limit the region of its influence [35], $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ is the reduced temperature, T_c is the critical temperature in the mean-field approximation, $T > T_c$, ξ_c is the transverse length coherence, ε_0 determines the temperature range of superconducting fluctuations – $\varepsilon_0 = \ln(T_{fluct}/T_c)$, T_{fluct} is the characteristic temperature above which there are no superconducting fluctuations.

We note that, according to [20], the appearance of fluctuation Cooper pairs above T_c causes a decrease in the density of one-electron states at the Fermi level, that is, leads to the appearance of a pseudogap at $T \approx T_{fluct}$. However, it is difficult to take into account the corresponding change in the normal resistance, since a much more singular fluctuation conductivity acts in parallel, which determines $\rho(T)$ near T_c .

By varying the parameters of expressions (5) - (7), it is possible to minimize the average error of approximation to a level close to the experimental error – $\sim 0.5 \div 0.9\%$. Thus, for each experimental $\rho(T)$ dependence, a set of approximation parameters was obtained by (5). The solid lines in Fig. 1 are carried out in accordance with (5) - (7). The optimal set of approximation parameters is given in the table.

Note that the derivatives, $d\rho/dT$, calculated from (5)-(7) adequately approximate the behavior of $d\rho/dT$, calculated from the experimental data in the entire fitting interval (see the inset in Fig. 1).

We also note that the formation of the second phase does not in any way affect the approximation error. This is possible if one phase shunts the other ($R_{f1} \gg R_{f2}$) or if the phases are practically indistinguishable from each other (at least according to the temperature dependence of the resistance).

The analysis of the changes in the obtained approximation parameters as a function of pressure changes allows one to estimate the effect of "true" and "relaxation" pressure effects on the processes of charge transfer and scattering of its carriers.

Effect of pressure on the parameters of the temperature dependence of the resistance in the normal state. In Fig. 4 shows the relative changes in the parameters of approximation of the temperature dependence of the normal resistance - formula (6) - with a change in pressure.

Table 1.

The parameters of approximation of the temperature dependence of the resistance in the interval T_c -300 K according to (5)-(7).

	1 - P=0	2 - P=4. kbar	3 - P=4.8 kbar, t=7 days	4 - P=0	5 - P=0, t=3 days
T_c , K	62.280	65.337	65.498	62.483	62.288
$\rho_0 \cdot 10^4$, Ohm·cm	1.091	0.9245	0.8935	1.076	1.094
$C_3 \cdot 10^3$, Ohm·cm	4.23	3.81	3.68	4.05	4.235
θ , K	670	667.5	667	675	670
T_p , K	785	730	722	990	795
C_0	1.9	1.97	1.965	3.8	2.0
$\xi_c(0)$, Å	5.5	4.4	4.1	3.8	4.5
ΔT_{fluct}	5.2	0.3	1.2	5.0	4.5

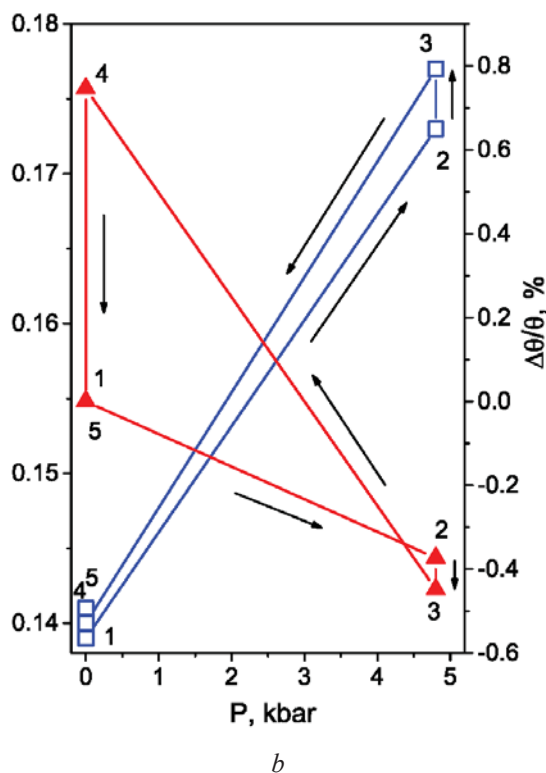
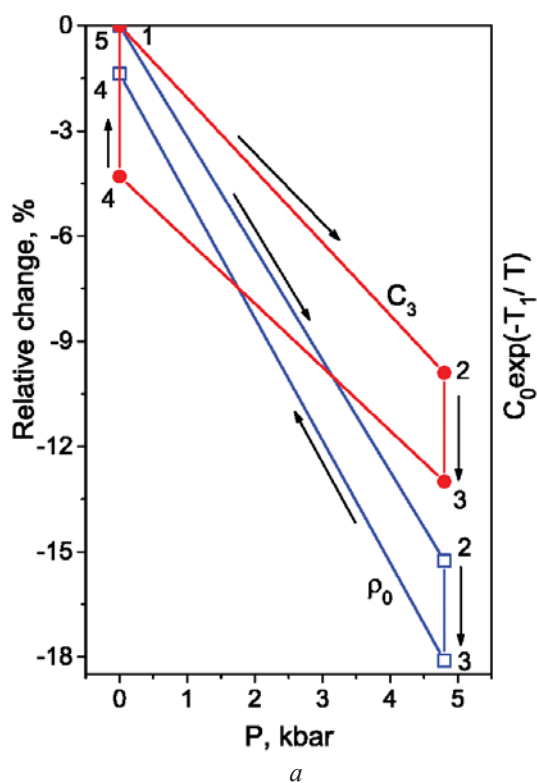


Fig. 4. Effect of pressure on the parameters of the temperature dependence of the resistance in the normal state. (a). - relative changes: the residual resistance ρ_0 – \square and the interband (s-d) scattering parameter, C_3 – \circ ; (b). - deviation of the dependence of $\rho_{met}(T)$ on linear motion at high temperatures, $C_0 \cdot \exp(-T_1/T)$ – \square , (left scale); relative changes: Debye temperatures θ – \blacktriangle (right scale).

It is seen that the residual resistance, ρ_0 , and the parameter C_3 (Figure 4a) decrease with compression, and the "true" pressure effect (sections 1-2 and 3-4) is much larger than the "relaxation" (sections 2-3 and 4-5). It is also seen that the values of these parameters at the pressure drop return to their initial values after holding at $P = 0$ – points 1 and 5 practically coincide. Thus, the parameters describing the actual scattering of charge carriers by phonons and defects vary with the pressure reversibly. Analogous to the behavior of T_c (Fig. 2b), the magnitude of the "true" pressure effect does not depend on whether the pressure increases or decreases (sections 1-2 and 3-4), and the magnitude of the "relaxation" effect does not depend on the pressure at which there is a relaxation (0 or 4.8 kbar).

Since the factor $[1 + C_0 \exp(-T_1/T)]^{-1}$, which describes the tendency of the dependence of $\rho(T)$ to saturation, has several explanations - see, for example, [27, 28, 32-34], it makes sense to consider its changes depending on changes in pressure entirely, and not on individual parameters. This dependence is shown in Fig. 4b (left scale). It can be seen that, as in the previous cases, the value of the "true" effect is much larger than the "relaxation" effect and does not depend on whether the pressure increases or decreases and the magnitude of the "relaxation" effect does not depend on the pressure at which relaxation occurs (0 or 4.8 kbar).

For the Debye temperature θ , which characterizes the phonon spectrum of the sample, the situation is somewhat different - Fig. 4b (right scale). The magnitude of the "true" effect with increasing pressure (section 1-2) is less than with decreasing pressure (section 3-4). The magnitude of the "relaxation" effect at 4.8 kbar (section 2-3) is very small, but holding at 0 kbar (section 4-5) leads to a significant decrease in θ practically to the initial value.

Such a behavior of θ under pressure changes may be due to the fact that the time of pressure increase is much longer than the pressure release time. With a relatively slow increase in pressure, the structure improves (for example, the concentration of vacancies decreases), and the pressure drop leads to order disruption with the formation of excess (nonequilibrium) defects, whose concentration at $P = 0$ relaxes to the initial equilibrium value [22].

Influence of pressure on parameters of fluctuation conductivity. The magnitude of the transverse coherence length, $\zeta_c(0)$, is about 5\AA (see table), which corresponds to the literature data (see, for example, [36]). The changes in $\zeta_c(0)$ and the temperature interval for the existence of superconducting fluctuations, $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$, with the pressure changes are shown in Fig.5

It can be seen that for all pressure changes, $\zeta_c(0)$ decreases (sections 1-2, 2-3 and 3-4), and only holding at $P = 0$ causes an increase in $\zeta_c(0)$ (section 4-5), however the time of such exposure - 3 days - was insufficient for complete relaxation of $\zeta_c(0)$ to the initial state - the difference between the states 5 and 1 is about 20% (see

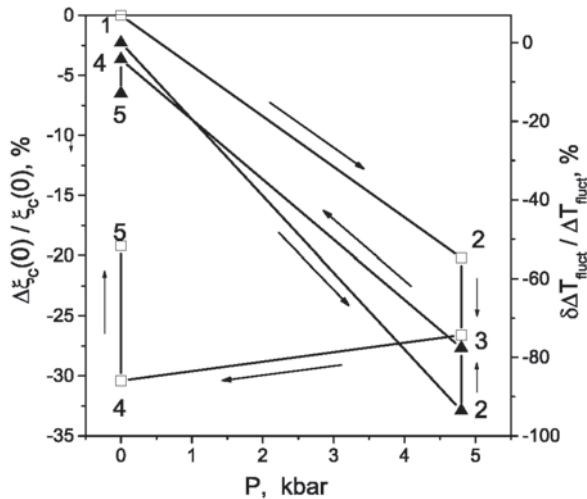


Fig. 5. Effect of pressure on the parameters of fluctuation conductivity. The transverse coherence length is $\xi_c(0)$ – \square (left scale); temperature range of existence of superconducting fluctuations, $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$ – \blacktriangle (right scale).

Table and Figure 5). It can be assumed that this behavior of $\xi_c(0)$ is due to the fact that at all stages of the pressure change the phase composition of the sample was not in equilibrium. In particular, the exposure at $P = 0$ and room temperature for 3 days is insufficient and to completely restore the homogeneity of the sample (Fig. 2a, curve 5). Thus, the characteristic times of the processes leading to the formation of superconducting phases are much shorter than the time of our experiment, which in turn is shorter than the time for restoring the homogeneity of the sample.

As for the temperature interval for the existence of superconducting fluctuations, in [35] this parameter was introduced rather formally. Therefore, we note here only the fact that for $\Delta T_{fluct} = T_{fluct} - T_c$ "the true" effect is much greater than the "relaxation" effect, that is, the times of the processes causing the appearance of the pseudogap are sufficiently small.

Conclusion

We have observed a significant change in the character of the $\rho(T)$ dependence and the appearance of two SC phases with different values of T_c in samples after 7 days under 4.8 kbar pressure. Moreover, the difference is increasing with the holding time. This fact is explained by the redistribution of the labile component of the oxygen subsystem by the mechanism of ascending diffusion. After the removal of pressure and relaxation, the electron conduction characteristics of a single-crystal tend to be restored due to the usual diffusion of oxygen ions. Redistribution of labile oxygen can be described by the mechanism of diffuse coalescence. A single-channel diffusion regime appears at the initial stages of relaxation and is followed by the classical diffusion mechanism.

The temperature dependences of the resistance over the entire T_c -300 K interval and for all pressures are satisfactorily described by the Bloch-Gruneisen formula in the normal state, and by the Aslamazov-Larkin 3D model for the fluctuation conductivity in T_c state:

$$\sigma = \rho_{met}^{-1} + \Delta\sigma_{AL}$$

Analysis of the dependences of the fitting parameters and the residual resistance (i.e. parameters describing the actual scattering of charge by phonons and defects) T_c on the pressure and holding time indicates the reversibility of the processes. The magnitude of the "true effect" is substantially greater than the value of the "relaxation effect" and does not depend on whether the pressure increases or decreases. The magnitude of the "relaxation effect" does not depend on the pressure at which relaxation occurs. Regarding the temperature interval of superconductive fluctuations, the "true effect" is much greater than the "relaxation", i.e. the duration processes causing the pseudogap is quite small.

References

- Jorgencen J.D., Shiyou Pei, Lightfoot P., Shi H., Paulikas A.P., Veal B.M.W./ *Physica C* 167, 571 (1990).
- A. Solovjov, M. Tkachenko, R. Vovk, A. Chroneos / *Physica C* 501 (0) (2014) 24 – 31.
- J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold et al. (5 auth.) / *Phys. Rev. B*. -1993. -V. 48, № 7. -P. 9684-9688.
- R. V. Vovk, N. R. Vovk, O. V. Dobrovolskiy / *Journal of Low Temperature Physics* (2014) PP. 1 - 17 DOI 10.1007/s10909-014-1121-9
- S. Sadewasser, J. S. Schilling, A. P. Paulikas, and B. W. Veal. / *Phys. Rev.B*, 61, 741-749. (2000)
- D. M. Ginsberg (ed), *Physical properties high temperature superconductors I.* – Singapore: World Scientific, 1989.
- Lutgemeier H., Schmenn S., Meuffels P., Storz O., Schollhorn R., Niedermayer Ch., Heinmaa I., Baikov Yu./ *Physica C* 267, 191 (1996).
- Driessen A., Griessen R., Koeman N., Salomons E., Brouwer R., De Groot D.G., Heeck K., Hemmes H., Rector J./ *Phys. Rev. B* 36, 5602 (1987).
- Borges H.A. and Continentino M.A./ *Solid State Commun.* 80, 197 (1991).
- Vovk R.V., Vovk N.R., Samoilov A.V., Goulatis I.L., Chroneos A. / *Solid State Communications* 170 6-9 (2013).
- M. Sarikaya, R. Kikuchi, A.I.A. / *Physica C* 152 (2) (1988) 161 – 170.
- R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, V.V. Kruglyak, A. Chroneos / *Modern Physics Letters B (MPLB)* V. 25 (27), p. 2131-2136 (2011).

13. A.V. Bondarenko, V.A. Shklovskij, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Prodan / *Low Temp. Phys.* - 1997. – 23, № 12. - P. 962 - 967.
14. R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, Z.F. Nazirov, I.L. Goulatis, A. Chroneos, and V.M. Pinto Simoes/ *J. Mater Sci.: Mater. Electron.*, 23, 1255 (2012).
15. Vovk R.V., Khadzhai G.Ya., Nazirov Z.F./ *Functional Materials*, 19, 452 (2012)
16. Colquitt L./ *J. of Applied Physics*, 36, 2454 (1965).
17. Aslamazov L.G. and Larkin A.I./ *Phys. Lett.* 26A, 238 (1968).
18. R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I. L. Goulatis, A. Chroneos / *Physica B: Condensed Matter* V. 436, 1 March 2014, Pages 88–90
19. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy / *Mod. Phys. Lett. B* 28, № 31 (2014) 1450245 [10 pages] DOI: 10.1142/S0217984914502455.
20. Larkin A., Varlamov A./ *Theory of fluctuations in superconductors.* Oxford University Press, USA (2009). 496 p.
21. Obolenskii M.A., Vovk R.V., Bondarenko A.V., Chebotaev N.N./– *Low Temp. Phys.*, v. 32, p. 571, 2006.FNT97
22. D.D.Balla, A.V.Bondarenko, R.V.Vovk, M.A.Obolenskii, and A.A.Prodan. / *Low Temp. Phys.*- 1997.-23(10).-p.777-781.
23. В. И. Белецкий и др/. *ФНТ.* 24, 360 (1998).
24. Vovk R.V. et. al // *Journal of Alloys and Compounds.* 453, 69 (2008).
25. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Goulatis I.L., Beletskii V.I., Chroneos A./ *Physica C* 469, 203 (2009).
26. Vovk R.V. et. al // *Philosophical Magazine.* 91, 2291 (2011).
27. Aisaka T. and Shimizu M./*J. Phys. Soc. Jpn.* 28, 646 (1970).
28. P.B. Allen. *Theory of resistivity “saturation” in Superconductivity in D- and F-Band Metals.* Eds. H. Suhl and M.B. Maple. /ACADEMIC PRESS. A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers. New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco. 1980, p. 291.
29. I.M. Lifshitz and V.V. Slezov, *Sov. Phys. JETP* 35, 331 (1959)
30. R.V. Vovk, Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, S.N. Kamchatnaya, I.L. Goulatis, and A. Chroneos, *Physica C* 536, 26 (2017).
31. Hahn K./ *Physical Review, Letters.* V. 76, № 15,P. 2762(1996)
32. F.Claissie, M.Cormier, and C.Frigout./ *High Temp.– High Press.* 4, 395 (1972)
33. Жураковский Е.А., Немченко В.Ф./ *Кинетические свойства и электронная структура фаз внедрения,* Наукова думка, Киев (1989).
34. Гантмахер В.Ф. *Электроны в неупорядоченных средах.*– М.: Физматлит, 2013.– 288 с.
35. Leridon B., Défossez A., Dumont J., Lesueur J., Contour J.P./ *Phys. Rev. Lett.* 87, 197007-1 (2001).
36. Friedmann T.A., Rice J.P., Giapintzakis Jon, and Ginsberg D.M./ *Phys. Rev. B* 39, 4258 (1989).

*Неповторимость талантов
и творческих возможностей разных людей
(будь то в области науки, искусства или
других сфер деятельности человека) –
самое ценное отличие человека от
его технических конкурентов.*

І.М. Ліфшиць

**Академік Ілля Михайлович Ліфшиць –
глава школи фізиків-теоретиків
та фундатор кафедри теоретичної фізики фізичного факультету**

(До 100-річчя з дня народження)

Р.В. Вовк, Г.І. Рашба

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

Biographical data of the outstanding physicist Il'ya Mikhailovich Lifshits are given and his main scientific achievements in the field of Theoretical physics are considered. Photography and documents illustrating the life of I.M. Lifshits and his glorious scientific path are presented. Many of them for the first time are published.

Keywords: fermiology; disordered systems; biopolymers; quantum crystals; condensed matter theory.

Наведені біографічні дані стосовно видатного фізика академіка Іллі Михайловича Ліфшиця та розглянуто його основні наукові досягнення у галузі теоретичної фізики. Представлені фотографії та документи, які ілюструють життя та славетний науковий шлях І.М. Ліфшиця. Багато з них публікуються вперше.

Ключові слова: ферміологія; неупорядковані системи; біополімери; квантові кристали; теорія конденсованого стану.

Приведены биографические данные выдающегося физика академика Ильи Михайловича Лифшица и рассмотрены его основные научные достижения в области теоретической физики. Представлены фотографии и документы, иллюстрирующие жизнь и славный научный путь И.М. Лифшица. Многие из них публикуются впервые.

Ключевые слова: фермиология; неупорядоченные системы; биополимеры; квантовые кристаллы; теория конденсированного состояния.

У сучасних умовах необхідно наполегливо підкреслювати фундаментальну важливість освіти і науки як невід'ємних компонентів існування розвинених людських спільнот і, звичайно, підтримувати і розвивати відповідні традиції. Ілля Михайлович Ліфшиць (Рис. 1) входить до ряду всевітньо відомих математиків і фізиків, пов'язаних з Харківським університетом, які створювали ці славетні традиції. Тому нам – представникам Харківського університету – високих традицій освіти і науки не позичати і саме це дає нам право говорити про них привселюдно.

Наукові результати І.М. Ліфшиця у значній

мірі сформували сучасну теоретичну фізику конденсованого стану. У його роботах вражає не тільки їх глибина і завершеність, але також і спектр напрямків, до яких ці роботи відносяться: від задач зонного плавлення та розпаду пересичених твердих розчинів, що наполовину фізика, а наполовину хімія або навіть техніка, до фундаментальних питань сучасної теоретичної фізики. Йому належать результати, які лягли в основу ряду нових напрямків науки, результати, які являються суттєвим внеском до вже існуючих напрямків і, нарешті, результати, які по суті завершують кілька областей фізики твердого тіла. Важливо відзначити, що все це, як і раніше, живе і



Рис. 1. Фотопортрет І.М. Ліфшиця [1].

використовується. Біографічні дані про І.М. Ліфшиця та основні відомості про його життєвий шлях, наукову і науково-педагогічну діяльність опубліковані в [1-4].

13 січня 2017 р. виповнилось 100 років із дня народження Ліфшиця Іллі Михайловича – видатного фізика-теоретика. З його ім'ям пов'язано створення декількох нових розділів теоретичної фізики конденсованого стану. Насамперед, це є теорія неупорядкованих систем, де І.М. Ліфшиць був її першим «батьком-фундатором». Саме він запропонував основні поняття цієї теорії та сформулював низку її глибоких ідей. Це є електронна теорія металів в її сучасному формулюванні – так звана «ферміологія». І.М. Ліфшиць розробив природну мову, в термінах якої електронні властивості металів описуються найбільш адекватним шляхом. Він є фундатором статистичної фізики полімерів та біополімерів. Ілля Михайлович вперше побачив у біополімері принципово новий фізичний об'єкт. У результаті народився новий розділ теоретичної фізики, значна частина методів якого належить саме І.М. Ліфшицю. Нарешті, це теорія квантових кристалів – нового стану речовини, біля витоків якої стояв саме І.М. Ліфшиць.

Кожен з цих розділів фізики досі є конче актуальним, привертає постійну увагу дослідників та

вражає нас новими ідеями та результатами.

Багато із запропонованих І.М. Ліфшицем концепцій не потребують літературних посилань, тому що носять його ім'я: квантування Онсагера-Ліфшиця, формула Ліфшиця-Косевича, фазові переходи Ліфшиця 2.5 роду, коалесценція Ліфшиця-Сльозова, хвости Ліфшиця густини станів, квантові кристали Андрєєва-Ліфшиця.

Визнання: І.М. Ліфшиць був академіком Академії наук України, СРСР та національної Академії Наук США, лауреатом міжнародної премії Саймона, премії АН СРСР імені Мандельштама, Ленінської премії, Державної премії України (Рис. 2, а, б, в). Він працював керівником відділів теоретичної фізики Українського фізико-технічного інституту (1941-1969) та Інституту фізичних проблем АН СРСР (1969-1982), завідувачем кафедри теоретичної фізики Харківського університету (1944-1968).

Ілля Михайлович Ліфшиць народився у Харкові 13 січня 1917 р. (30 грудня 1916 р. за старим стилем) (Рис. 3). Він був молодшим сином у родині, брат Євген Михайлович був на два роки старший. Батько Михайло Ілліч Ліфшиць (1878-1934) (Рис. 4), виходець з дуже бідної єврейської родини, отримав медичну освіту у Гейдельберзі (Німеччина). Він був нагороджений золотою медаллю за найкращу студентську роботу і у числі найкращих випускників-медиків Європи був прийнятий англійською королевою. До моменту народження молодшого сина він був вже відомим і успішним лікарем і мав славу в Харкові, як блискучий діагност. Мати І.М. Ліфшиця – Берта Євзоровна (Мазель) (1885 - 1976) (Рис. 5) була із забезпеченої сім'ї із Полоцька – її батько торгував лісом. Для свого часу вона була дуже освічена жінка – закінчила курс юридичного факультету Харківського університету.

У квітні 1916 р. М.І. Ліфшиць придбав двоповерховий будинок на вул. Спархіяльній (Артема), 18 (Рис. 6). Зараз там знаходиться консульство Польщі. Сім'я мешкала у цьому будинку аж до початку війни. Саме у цьому будинку І.М. Ліфшиць народився і прожив до самої евакуації у 1941 р. Після закінчення семирічної середньої школи (1931 р.) та дворічного навчання на робфаку, у 1933 р. І.М. Ліфшиць став студентом фізико-механічного факультету Харківського механіко-машинобудівного інституту (Рис. 7.), відкритого у тому ж 1930 р., що і Український фізико-технічний інститут (УФТІ). Факультет був тісно пов'язаний з УФТІ.

У 1935 році паралельно з навчанням у механіко-машинобудівному інституті І.М. Ліфшиць був екстерном математичного відділення фізмату Харківського університету (Рис. 8).

Протягом чотирьох з половиною місяців він блискуче склав вісім навчальних курсів (три курси з теорії функцій, два з геометрії, два курси диференціальних рівнянь і варіаційного числення).



а



б



6

Рис. 2. Нагороди І.М. Ліфшиця за його наукові досягнення.

Екзаменаторами були професори Н.І. Ахієзер, Я.П. Бланк, М.Н. Марчевський, Д.М. Сінцов. Нижче на рис. 9-12 наведені їх дуже схвальні відгуки стосовно високого рівня володіння навчальним матеріалом, продемонстрованого І.М. Ліфшицем.

Свою першу наукову роботу «Об определеннии минимальной поверхности по заданному сферическому изображению плоского контура» І.М. Ліфшиць опублікував, коли йому було лише 18 років. У 1936 році він закінчив екстерном фізмат Харківського державного університету (ХДУ) за спеціальністю "математика" (Рис. 13). У цьому і у наступному 1937 р. ним були опубліковані ще чотири математичні статті. Цей потужний математичний старт І.М. Ліфшиця як вченого, безумовно, зіграв суттєву роль в його науковому житті.

У 1937 р. І.М. Ліфшиць починає працювати молодшим науковим співробітником в УФТІ (Рис. 14) у складі групи І.В. Обреїмова. Саме робота у цій групі і особисті наукові контакти з І.В. Обреїмовим, провідним спектроскопістом Союзу, привернули пильну увагу І.М. Ліфшиця до неідеальних систем та їх спектральних властивостей. Ці властивості стали головною темою його досліджень в передвоєнні і перші післявоєнні роки. Вперше у світі І.М. Ліфшицем

були класифіковані два типи безладу – вузельний і структурний і розраховані кореляційні функції твердих розчинів. Саме дві статті з цього циклу робіт склали предмет кандидатської дисертації І.М. Ліфшиця "До теорії твердих розчинів", захищеної ним у 1939 р., коли йому було двадцять два роки. Починаючи з 1938 р., І.М. Ліфшиць працює викладачем на кафедрі теоретичної фізики Харківського університету. Таким чином відразу після захисту кандидатської дисертації він стає старшим науковим співробітником УФТІ і доцентом ХДУ. Яків Ілліч Френкель, рекомендуючи І.М. Ліфшиця в якості кандидата на отримання Сталінської стипендії для докторантів, підкреслював його надзвичайну талановитість та передбачав величезні досягнення І.М. Ліфшиця у майбутньому (див. рекомендацію на Рис. 15).

Лев Давидович Ландау підкреслював, що у 24 роки І.М. Ліфшиць вже є видатним фізиком-теоретиком (див. рекомендацію на Рис. 16).

28 травня 1941 р. І.М. Ліфшиць блискуче захистив у Харківському університеті (див. оголошення на Рис. 17) докторську дисертацію «Теорія оптичної поведінки неідеальних кристалічних решіток в інфрачервоній області». У якості офіційних опонентів виступили всесвітньо відомі вчені – Я.І. Френкель, М.А. Леонтович і К.Д. Синельников. На рис. 18, рис. 19 наведені витяги з



Рис. 3. Фото новонародженого Іллі Ліфшиця.



Рис. 5. Фото Берти Євзоровни у родинному колі (у центрі).



Рис. 4. Фотопортрет М.І. Ліфшиця [2].

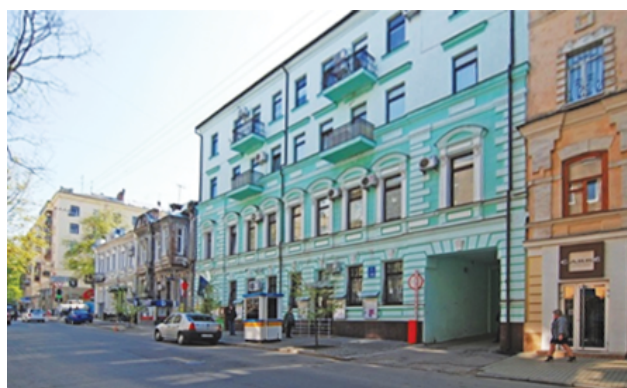


Рис. 6. Будинок М.І. Ліфшиця.



Рис. 7. Харківський механіко-машинобудівний інститут (зараз – корпус НТУ ХПІ).



Рис. 8. Будинок Харківського університету (зараз – корпус УПА). См. ст. 56.

Екстерн матем. фак. Х.Г.У.
 У.М. Моршин сдал зачет по
 вариационному исчислению.
 Отметка "отлично" (5).
 Проф. Х.Г.У. М. Марчевский
 17/IX.1935.

Рис. 11. Відгук проф. М.Н. Марчевського. См. ст. 56.

Екстерн Математич. факультета
 Харк. Госуд. Университета проф.
 Моршин У.М. сдал зачет по
 следующим предметам:
 1) теория функций комплекс. перемен.,
 2) теория действит. функций,
 3) теория действительных действитель-
 ных функций
 и по каждому предмету получил
 оценку отлично.
 Профессор Х.Г.У.
 А.А. Сидоров
 14/VI.1935.

Рис. 9. Відгук проф. Н.І. Ахієзера. См. ст. 56.

Екстерн математического факультета
 Х.Г.У. У.М. Моршин сдал
 зачет по теории поверхностей
 и по зуборной аналитике
 оценка по каждому предмету
отлично.
 16/II.35. Я.П. Бланк

Рис. 10. Відгук проф. Я.П. Бланка. См. ст. 56.

Екстерн Математ. факультета
 ХГУ сдал зачет по следующим предметам:
 диф. уравнения обыкновенные. Оценка
 поставлена по каждому предмету с курсом
 и по оценке "отлично"
 1/X.35
 А.Сидоров

Уравнения в частных производных
 1^я лекция сдал отлично
 26/XI.35
 А.Сидоров

Рис. 12. Відгук проф. Д.М. Сінцова. См. ст. 56.



Рис. 13. І.М. Ліфшиць – випускник фізмату ХДУ.

відгуків Я.І. Френкеля і М.А. Леонтовича, які дають чітке уявлення про високу оцінку дисертації опонентами.

У докторській дисертації І.М. Ліфшиця був закладений фундамент теорії неупорядкованих систем: виявлені локальні частоти коливань, відщеплені від основного спектру, обговорена тонка структура домішкової зони коливань кристала, відзначено існування двох типів збурень, згаданих у відгуку Я.І. Френкеля. Тут вперше у світовій науці було сформульовано поняття «самоусередненість» адитивної фізичної величини. Аналогічний доказ для кінетичних характеристик неупорядкованих металів був зроблений В. Коном і Дж. Латтінджером лише через вісімнадцять років.

8 лютого 1943 р. І.М. Ліфшиць був затверджений у вченому званні професора за спеціальністю «теоретична фізика». 23 серпня 1943 року Харків був звільнений і 8 квітня 1944 р. УФТІ повернувся з евакуації. Залишаючись керівником теоретичного відділу інституту, І.М. Ліфшиць відразу ж включився і у педагогічну діяльність. 15 квітня 1944 р. він стає завідувачем кафедри статистичної фізики (статистичної фізики і термодинаміки) Харківського університету, яку він заснував.

З 1 квітня 2014 р. створена І.М. Ліфшицем кафедра носить його ім'я (див. наказ Ректора ХНУ імені В.Н. Каразіна В.С. Бакірова на Рис. 20).

Таким чином, за 10 років Ілля Михайлович Ліфшиць пройшов блискучий шлях від студента-першокурсника до одного з провідних фізиків-теоретиків величезної країни.

Другий післявоєнний цикл робіт І.М. Ліфшиця присвячений фізиці реальних кристалів. У циклі статей, опублікованих І.М. Ліфшицем спільно з Л.Н. Розенцвейгом і Г.Д. Пархомівським, побудована теорія пружних властивостей полікристалів, вивчено розповсюдження і поглинання ультразвуку і рентгенівських променів в полікристалах. Ці дослідження були відповідно оцінені. 2 липня 1948 р. І.М. Ліфшиць був обраний членом-кореспондентом Академії Наук Української РСР (див. диплом на Рис. 2), а 16 січня 1952 року Президія АН СРСР нагородила його престижною Премією ім. Л.І. Мандельштама за цикл робіт в області динамічної теорії кристалів (див. сертифікат на Рис. 2).

І.М. Ліфшиць брав активну участь у атомному проекті. У перші повоєнні роки Радянський Союз докладав великих зусиль для створення атомної зброї і атомної енергетики. УФТІ з його талановитими співробітниками, багатими науковими традиціями та досвідом дослідницької і прикладної роботи не міг залишитися осторонь від атомного проекту. Теоретична фізика радіаційних порушень розвивалася у секторі Іллі Михайловича. Насправді роботи, виконані І.М. Ліфшицем в рамках закритої тематики, не містили



Рис. 14. І.М. Ліфшиць – в УФТІ [2].

нічого секретного і згодом були опубліковані. Це статті про електрон-граткову релаксацію і радіаційні порушення у металах (спільно з М.І. Кагановим та Л.В. Танатаровим) і температурні спалахи у середовищі під дією ядерного випромінювання. В рамках оборонної тематики І.М. Ліфшицем і Л.Н. Розенцвейгом була побудована теорія пароструйного вакуумного насоса. Це була одна з "прикладних" робіт Іллі Михайловича. В цій роботі яскраво проявилось унікальне вміння І.М. Ліфшиця формулювати інженерну, технічну проблему як нетривіальне фізичне завдання і знаходити його витончене теоретико-фізичне розв'язання.

Паралельно з роботою в УФТІ І.М. Ліфшиць працював завідувачем створеної ним кафедри в Харківському університеті. Перші роки було дозволено повне сумісництво, але потім, як свідчать збережені індивідуальні плани викладачів, він став напівштатним завідувачем. Природно, що основна увага його була зосереджена на роботі в УФТІ. Там же була його квартира. В університет І.М. Ліфшиць приходив, коли у нього були лекції. Фактично він був почесним завідувачем, а всі поточні справи кафедри вів Л.С. Гуліда – штатний доцент.

У своїх спогадах проф. В.В. Ульянов розповідає про засідання кафедри, на якому обговорювалася структура спецкурсів [3]. І.М. Ліфшиць писав на дошці не формули, а перелік спеціальних курсів, які планувались для викладання на кафедрі. Тоді виникла жвава дискусія.

Ілля Михайлович читав студентам університету загальний курс «Статистична фізика та термодинаміка» та низку спеціальних курсів для студентів групи фізиків-теоретиків.

Наукова діяльність І.М. Ліфшиця того часу була пов'язана з теорією твердого тіла, або більш широко – теорією конденсованого стану. Його учні також в основному розробляли питання цього напрямку. Однак в 1950-1960-ті роки поступово складалася громадська думка, що передній край фізики знаходиться в

Илья Михайлович ЛИФШИЦ является исключительно талантливым молодым специалистом в области физико-математических наук. Окончив физико-механический факультет Харьковского машино-строительного института в 1938 г./ в возрасте 21 г./ он уже осенью 1939 г. защитил кандидатскую диссертацию /«К теории твердых растворов», а в настоящее время уже работает над докторской диссертацией, посвященной одному из труднейших вопросов теории вероятностей /многомерные цепи Маркова/ и применение его к теории твердых растворов и сплавов.

Свою первую научную работу И.М. Лифшиц написал, еще будучи студентом 2-го курса. С тех пор им написано 14 научных работ по теоретической физике и по математике, из которых 12 уже напечатаны, а последние 2 готовятся к печати.

Большинство работ посвящены теории твердого состояния и в частности вопросу о строении и свойствах твердых растворов. При этом автору удалось впервые объяснить наблюдаемую на опыте зависимость рентгенограмм твердых растворов от концентрации с учетом искажений кристаллической структуры, обусловленных различием атомов обоих компонентов.

И.М. Лифшиц разрешил также ряд трудных математических задач, имеющих прикладное значение для металлургии и машиностроения и, наконец, написал несколько блестящих работ чисто математического характера.

Все эти данные говорят сами за себя.

И.М. Лифшиц является бесспорно одним из тех весьма немногих молодых ученых, которым должна быть предоставлена докторантская стипендия имени тов. СТАЛИНА.

Я уверен, что с своей докторской диссертацией он справится не в течение 3-х лет, но максимум за 1 1/2-2 года и что в ближайшем будущем явится одним из лучших украинских советских науки.



ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

И.М. Лифшиц профессор
Александров

Я.И. Френкель /Я.И. ФРЕНКЕЛЬ/

Рис. 15. Рекомендація Я.І. Френкеля на отримання Сталінської стипендії І.М. Ліфшицем. См. ст. 61.

I can most warmly recommend Prof. I.M. Lifshitz as a research worker in theoretical physics. Notwithstanding his youth (he is 24) he has already published a number of interesting articles concerning different subjects. I should especially like to point out his exceptionally high mathematical technique which at this level is seldom found at theoretical physicists.

L. Landau

Рис. 16. Рекомендація Л.Д. Ландау.

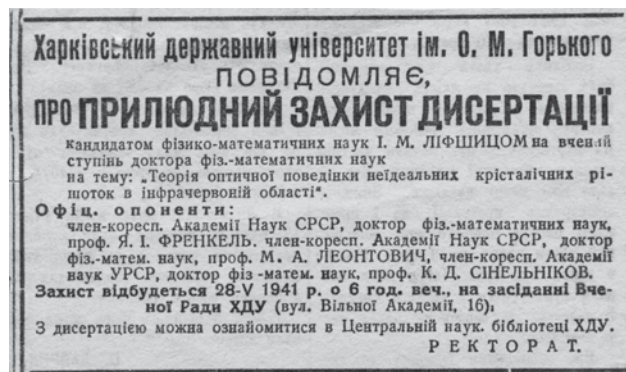


Рис. 17. Оголошення про захист дисертації І.М. Ліфшиця.

2.-
кими вычислениями, были рассмотрены хотя бы приближенным, но элементарным образом. Это относится, в особенности к вопросу о новых частотах, обусловленных применением.

Диссертация И.М. ЛИФШИЦА представляет собой чрезвычайно ценный вклад в теорию кристаллических решеток и свидетельствует о полной зрелости автора как ученого, вполне достойного степени доктора физико-математических наук.

Профес. д-р *Я.І. Френкель* / Я.І. ФРЕНКЕЛЬ/

27/1У-41г.

Рис. 18. Витяг з відгуку Я.І. Френкеля на дисертацію І.М. Ліфшиця.

області елементарних частинок. Це було пов'язано з найбільшими успіхами у технічній реалізації атомно-ядерних ідей. У той же час нові відкриття в області твердотільних приладів, розвиток обчислювальної техніки, фізики напівпровідників, електроніки, надпровідності показували, що не менш важливе значення мають розробки у галузі теорії твердого тіла.

Ілля Михайлович одним з перших взяв на себе роль пропагандиста. У той час говорили, що він замкнувся вдома і пише статтю в "Правду". Незабаром вона дійсно з'явилася. Ось пожовкла вирізка під рубрикою "Наука розсовує горизонти" в газеті "Правда" від 19 вересня 1965 року. Тут розміщена велика стаття "Загадки твердого тіла" за підписом "І. Ліфшиць, член-кореспондент Академії наук СРСР" (Рис. 21).

Крім того, виступав Ілля Михайлович і з лекціями по лінії товариства "Знання". Пізніше разом зі своїм найближчим учнем Мойсеєм Ісааковичем Кагановим

він написав популярну книжку "Квазічастинки".

Звичайно, головну увагу у своїй діяльності Ілля Михайлович продовжував приділяти саме науковій роботі у галузі теорії твердого тіла.

І.М. Ліфшицем і О.В. Погореловим була розв'язана обернена задача про відтворення форми поверхні Фермі і швидкостей електронів на цій поверхні за допомогою експериментальних даних – періоду де Гааз-ван Альфвенівських осциляцій і температурної залежності їх амплітуд. Одночасно І.М. Ліфшиць розв'язав і обернену задачу про відновлення спектра збуджень бозевського типу за допомогою вимірів теплоємності. Додатковим підтвердженням значущості циклу робіт І.М. Ліфшиця і А.М. Косевича з'явилася реєстрація відкриття № 182 «Явище осциляцій термодинамічних і кінетичних властивостей плівок твердих тіл», внесеного 17 лютого 1977 р. до Державного реєстру відкриттів СРСР. Так було закладено фундамент

-3-

кристаллах. Нужно думать, что это возможно на базе развитых в работе автора методов. Вероятно экспериментальное исследование колебаний методом комбинационного рассеяния было бы значительно проще, чем инфракрасными методами.

Переходя к критическим замечаниям, как мне кажется, можно пожалуй автору поставить два следующих упрека. Во-первых можно отметить недостаточно ясную дискуссию физической природы найденного им поглощения. Во-вторых, желательны были бы хотя бы самые грубые численные оценки получающегося поглощения. Отсутствие их делает невозможным детальную дискуссию возможных экспериментальных проверок теории и ожидаемых из них выводов. В частности очень интересно было бы дать оценку величины поглощения, вызванного "акустической" ветвью собственных частот. Возникает вопрос, нельзя ли было бы обнаружить его по наблюдениям потерь диэлектрических кристаллов в электрических полях высокой частоты.

Суммируя нужно признать, что работа несомненно удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к докторской диссертации. Она в сущности охватывает целую область теории кристаллов содержит существенно новые результаты в смысле математических методов и привела к ряду новых важных и интересных конкретных физических выводов, призывающих к тому же к постановке дальнейших экспериментов.

Считаю, что на основании представленной работы автору должна быть присуждена степень доктора физико-математических наук.

чл.корр.АН СССР
профессор

М. Леонтович (М.А. Леонтович)

Рис. 19. Витяг з відгуку М.А. Леонтовича на дисертацію І.М. Ліфшиця.



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н.КАРАЗІНА
НАКАЗ

24 березня 2014 м. Харків

№ 1201-1/124

Про перейменування кафедри
теоретичної фізики.

Відповідно до рішення Вченої ради Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна від 24 лютого 2014 року (протокол №3)

НАКАЗУЮ:

1. Перейменувати з 01.04.2014 р. кафедру теоретичної фізики в кафедру теоретичної фізики імені академіка І.М. Ліфшиця.
2. Вважати працівників кафедри теоретичної фізики працівниками кафедри теоретичної фізики імені академіка І.М. Ліфшиця.
3. Виконання навчального навантаження, наукової та методичної роботи кафедри теоретичної фізики покласти на кафедру теоретичної фізики імені академіка І.М. Ліфшиця.
4. Начальнику відділу кадрів Кулішу С.М. внести відповідні записи у трудові книжки працівників кафедри теоретичної фізики імені академіка І.М. Ліфшиця фізичного факультету.

Підстава: 1. Витяг з протоколу №3 засідання Вченої ради фізичного факультету від 21.02.2014 р.;

2. Витяг з протоколу №3 засідання Вченої ради університету від 24.02.2014р.

Ректор

В.С. Бакіров

Проект вносить
Декан фізичного факультету
Р.В.Вовк

Погоджено:

Перший проректор

В.В. Александров

Начальник ПФВ

Н.С. Хруслова

Начальник відділу кадрів

С.М.Куліш

Начальник навчального
відділу

Н.К. Фарафонова

Заступник начальника
юридичного відділу

Н.І. Бараник

Рис. 20. Наказ Ректора ХНУ імені В.Н. Каразіна В.С. Бакірова про перейменування кафедри.



Рис. 21. Вирізка з газети «Правда».

електронної теорії металів, заснованої на уявленні про електронну підсистему металу як про сукупність незв'язаних квазічастинок фермієвського типу (електронів провідності) з довільним законом дисперсії.

Гальваномагнітні властивості металів з відкритими поверхнями Фермі були детально вивчені у роботах І.М. Ліфшиця і В.Г. Піщанського. У цих роботах були досліджені специфічні особливості кутових залежностей гальваномагнітних характеристик від поля, проаналізований їх зв'язок з топологією відкритої поверхні Фермі і показано, що у полікристалічних зразках усереднення по орієнтації кристалітів призводить до закону Капіці.

Нова можливість впливу топології поверхні Фермі на властивості металів була виявлена І.М. Ліфшицем у роботі, присвяченій аномалії термодинамічних і кінетичних характеристик металів в області високого тиску. Зміна тиску може призвести до розриву перемички або утворення нової полости поверхні Фермі. Виникаюча при цьому добавка до термодинамічного потенціалу є неаналітичною як функція контрольного параметра і відповідає специфічному електрон-топологічному фазовому переходу. У рамках класифікації Еренфеста це є перехід не цілого, а «двох-з-половинного» роду. Теплоємність, коефіцієнт

стисливості, добавка до опору при такому переході поведуть себе зовсім по-іншому, ніж при переході другого роду. У результаті ферміологія збагатилася ще одним тонким інструментом дослідження електронних властивостей металів. Відкриття № 238 "Явище електронно-топологічних фазових переходів металів в умовах пружних деформацій" було внесено до Державного реєстру відкриттів СРСР 23 грудня 1980 р. Трохи пізніше І.М. Ліфшиць ще раз звернувся до цієї тематики, дослідивши (спільно з В.В. Ржевським і М.І. Трібельським) нелінійні акустичні ефекти, які виникають у металах поблизу електронно-топологічного переходу. У результаті цих досліджень виникла нова область, яка до сих пір привертає увагу дослідників.

Електронна теорія металів, розвинута І.М. Ліфшицем та його школою, викладена в оглядах І.М. Ліфшиця, М.І. Каганова та М.Я. Азбеля. На початку 70-х років 20-го сторіччя вийшла в світ книга І.М. Ліфшиця, М.Я. Азбеля і М.І. Каганова «Електронная теория металлов» (див. Рис. 22).

Теорія неупорядкованих систем, створена І.М. Ліфшицем та його співробітниками, викладена в оглядах І.М. Ліфшиця, С.А. Гредескула та Л.А. Пастура. На початку 80-х років 20-го сторіччя вийшла в світ книга І.М. Ліфшиця, С.А. Гредескула та Л.А. Пастура



Рис. 22. Обкладинка книги І.М. Ліфшиця, М.Я. Азбеля, М.І. Каганова «Электронная теория металлов».

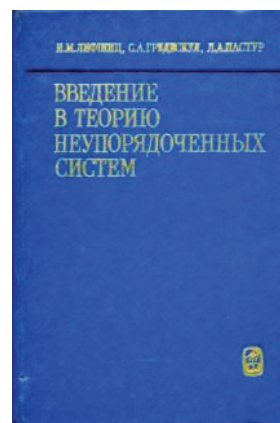


Рис. 23. Обкладинка книги І.М. Ліфшиця, С.А. Гредескула, Л.А. Пастура «Введение в теорию неупорядоченных систем».

«Введение в теорию неупорядоченных систем» (див. Рис. 23).

На нашу думку, найважливіший результат І.М. Ліфшиця – створення всесвітньо відомої харківської школи теоретичної фізики конденсованого стану – школи Ліфшиця. Результати, які були отримані І.М. Ліфшицем, його учнями та численними представниками його наукової школи, були підсумовані в багатьох монографіях та навчальних посібниках. Деякі з них наведені нижче (див. Рис. 24).

Блискучі досягнення 1952 - 1962 рр. забезпечили Іллі Михайловичу широке міжнародне визнання. У 1957 р. проф. П. Флері – генеральний секретар Міжнародного Союзу чистої і прикладної фізики (IUPAP) повідомив І.М. Ліфшиця про те, що він включений до складу комісії Союзу з фізики твердого тіла (див. Рис. 25). Ця подія була дуже значуща: рівень комісії Союзу визначався складом фізиків, серед яких були: Е. Амальді, М.М. Боголюбов, Дж. де Бур, К. Гортер, А. Іоффе, П. Капіца, Дж. Кірквуд, Ч. Кіттель, Р. Маршак, Н. Мотт, Л. Неель, Р. Пайерлс, Е. Сегре, Дж. Слетер, І. Тамм, Дж. ван Флек, Л. ван Хов, Д. Шенберг. Іллю Михайловича неодноразово запрошували на засідання цієї комісії, але не випустили, зрозуміло, жодного разу.

10 червня 1960 р. Ілля Михайлович Ліфшиць був обраний членом-кореспондентом АН СРСР (Рис. 2). У 1961 р. йому була присуджена Міжнародна премія імені Саймона за видатні роботи у галузі фізики низьких температур (Рис. 2). Розширювалися і міжнародні зв'язки Іллі Михайловича. Наприкінці літа 1963 р. планувалося проведення Міжнародної низькотемпературної конференції LT-9 у США. Також І.М. Ліфшицю вдалося організувати і провести Міжнародну конференцію з теорії твердого тіла у грудні 1963 р. у Москві. Нобелівський лауреат Дж. Бардін у своєму листі висловив щире подяку І.М. Ліфшицю за блискучу організацію конференції. У своєму листі

він писав І.М. Ліфшицю: «Ми надзвичайно вдячні за надану нам можливість брати участь у конференції. Ви виконали величезну роботу з метою організації цієї конференції» (див. Рис. 26).

Початок 60-х років ХХ-го сторіччя був важливим періодом у житті Іллі Михайловича і у особистому плані. В цей час він пов'язав своє життя з Зоєю Іонівною Фрейдиною, вдовою свого рано померлого учня і співробітника Липи Натановича Розенцвейга. У Зої Іонівни було двоє дітей. Синові Євгену на той час було близько п'яти років, а доньці Маріанні – півтора року. Малі діти не стали, однак, перешкодою для шлюбу. Ілля Михайлович виховав своїх дітей. Він приділяв велику увагу формуванню їх ставлення до життя і світогляду, радувався їх успіхами і засмучувався їх невдачами. Ілля Михайлович знайшов справжню родину вже в зрілому віці і до самого кінця його життя Зоя Іонівна була поруч з ним. Вони прожили разом в любові і повному взаєморозумінні більше двадцяти років (див. Рис. 27, Рис. 28).

Іллю Михайловича постійно запрошували на міжнародні конференції, але виїхати за кордон з режимного УФТІ йому не дозволяли. Однак, всередині Союзу його блискучі досягнення були відзначені. У квітні 1967 р. І.М. Ліфшицю була присуджена Ленінська премія за дослідження електронного енергетичного спектра металів (див. сертифікат на Рис. 2). У грудні 1967 року, майже через двадцять років після обрання І.М. Ліфшиця членом-кореспондентом, він був удостоєний звання дійсного члена Академії Наук УРСР (див. сертифікат на Рис. 2).

Початок 1960-х років ХХ-го сторіччя ознаменувався різким зростанням інтересу до біології, стимульованим відкриттям подвійної спіралі (1953 р.) і звільненням біології у СРСР з-під гніту Лисенко. Це також відбулося на тематиці міського теорфізичного харківського семінару, яким керував І.М. Ліфшиць. Стали з'являтися доповіді на біологічні теми. Так, доповідь "Математичні моделі популяційної генетики"



Рис. 24. Обкладинки деяких монографій та навчальних посібників представників наукової школи академіка І.М. Ліфшиця.

UNION INTERNATIONALE DE PHYSIQUE PURE ET APPLIQUEE

Professeur P. FLEURY
 Secrétaire Général
 3 Boulevard Pasteur
PARIS 15^e

Paris, le 9 octobre 1957

Monsieur J. LIFSCHITZ
 Physical Technical Institut
 Juvovstri 2
Kharkov
 U.S.S.R.

Mon cher Collègue,

L'Assemblée Générale de l'Union de Physique, dans sa séance du 19 septembre 1957, a décidé à l'unanimité de vous demander de bien vouloir faire partie de sa Commission de

PHYSIQUE DES SOLIDES (sous-groupe A)

J'espère que vous jugerez possible de nous donner votre acceptation, et, en m'en réjouissant à l'avance, je vous remercie de l'aide que vous apporterez ainsi à nos travaux.

Veillez agréer, mon cher Collègue, l'assurance de mes sentiments très cordiaux.



 P. FLEURY

Рис. 25. Лист проф. П. Флері до І.М. Ліфшиця.

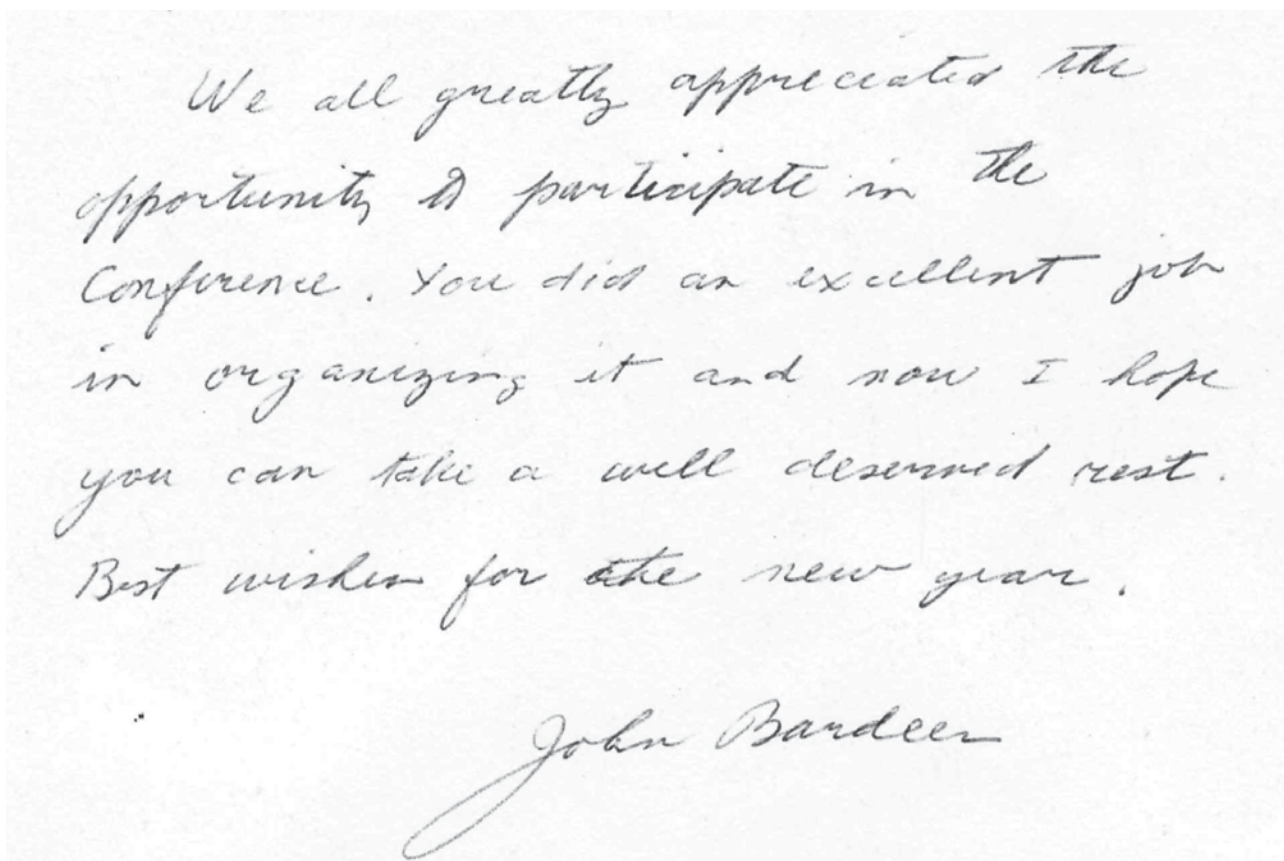


Рис. 26. Лист подяки Дж. Бардіна до І.М. Ліфшиця.



Рис. 27. І.М. Ліфшиць у Карпатах з дружиною З.І. Фрейдіною [2].



Рис. 28. У Харкові вдома: справа наліво поет І. Муратов, І. Ліфшиць, композитор В. Кармінський, З.І. Фрейдіна [2].

зробив харківський математик Ю.І. Любич. В цей же час проблемами молекулярної біології біополімерів зацікавився і І.М. Ліфшиць. Перша робота по біополімерам, підготовлена ним для публікації, містила теорію переходу спіраль-клубок у двохспіральної молекулі, такий як ДНК, з урахуванням ентропії петель. У 1965 р. він доповів її на семінарі в УФТІ. У 1968 році І.М. Ліфшиць розповів науковій громадськості про власну роботу, в якій була запропонована і досліджена його знаменита модель полімерних ланцюжків з лінійною пам'яттю. Ця його перша біофізична публікація виявилася надзвичайно оригінальною, тому що впливала з глибокого осмислення фізики

невпорядкованих систем. У 1962 р. на запрошення ректора МДУ І.Г. Петровського І.М. Ліфшиць почав читати лекції у Московському університеті. А у 1964 році він став професором кафедри електродинаміки і квантової теорії, яку очолював М.А. Леонтович. Тепер його час поділявся між Москвою і Харковом.

У 1968 р., після смерті Л.Д. Ландау, директор Інституту фізичних проблем (ІФП) АН СРСР П.Л. Капіца офіційно запросив І.М. Ліфшиця очолити теоретичний відділ Інституту фізичних проблем, яким раніше керував Л.Д. Ландау (див. Рис. 29).

Більш престижну посаду для фізика-теоретика у колишньому Радянському Союзі важко було собі уявити.

А К А Д Е М И К

П. Л. КАПИЦА

ДИРЕКТОР
ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва, В-334

Воробьевское шоссе, 2

Тел. АВ 7-32-47

№ _____

27 мая 1968 г.

ЧЛЕНУ-КОРРЕСПОНДЕНТУ АН СССР

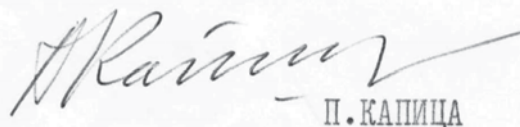
И.М.ЛИФШИЦУ

Дорогой Илья Михайлович,

Этим письмом я хочу подтвердить нашу беседу и еще раз сказать Вам, что как я сам, так и ведущие сотрудники нашего Института будем рады, если Вы будете руководить теоретическим отделом нашего Института. Я всегда видел в Вас приемника Дау. Вы, конечно, знаете, что после травмы, полученной им при автомобильной катастрофе, он уже не мог эти последние шесть лет вернуться к активной научной работе, но ввиду его громадных заслуг я не считал возможным освободить его от должности руководителя теоретической физики нашего Института, даже если он занимал ее формально. Кончина бедного Дау изменила ситуацию. Хотя сейчас у нас в Москве и существует самостоятельный институт теоретической физики, я все же считаю, что при той интенсивной и многосторонней экспериментальной научной работе в области физики твердого тела, которая ведется у нас в Институте, непосредственное участие именно Вас и группы Ваших учеников будет благотворным и интересным.

Я надеюсь, что нам удастся преодолеть все эти житейские трудности, связанные с Вашим переездом, которые, к сожалению, в наших условиях представляют еще основное препятствие, с которым приходится считаться. Но я надеюсь, что все это будет преодолено, и в ближайшее время мы будем Вас приветствовать как сотрудника нашего Института.

Ваш



П. КАПИЦА

Рис. 29. Лист – приглашения П.Л. Капицы до И.М. Лифшица.

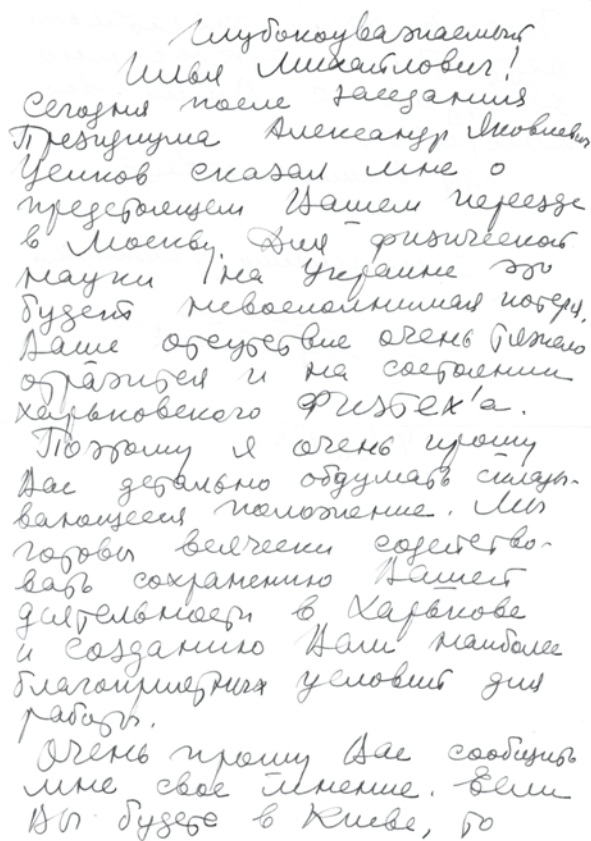
Однак згода І.М. Ліфшиця не була беззастережною. Він добре уявляв собі всілякі складнощі, пов'язані з реакцією як московських, так і українських фізиків на його переїзд до Москви: «Дорогой Петр Леонидович! Я глубоко благодарен Вам за ту высокую честь, которую представляет для меня Ваше предложение возглавить теоретический отдел Вашего Института ... Я далек от мысли, что, занимая место Ландау, я смогу вновь создать такой блестящий и универсальный центр теоретической физики, каким был этот отдел при его жизни ... Мой переезд в Москву должен быть согласован между АН СССР и АН УССР, так, чтобы это не рассматривалось как нарушение моих моральных обязательств перед Украинской Академией Наук, академиком которой я был избран в прошлом году, и перед институтом, в котором я работаю свыше тридцати лет».

Президент Академії наук УРСР Б.Є. Патон прекрасно розумів, яку роль грав Ілля Михайлович в УФТІ, у Харківській і в українській фізиці. Дізнавшись про можливий переїзд І.М. Ліфшиця до Москви, він звернувся до нього з листом, у якому висловлював своє занепокоєння з цього приводу і готовність всіляко сприяти тому, щоб І.М. Ліфшиць змінив своє рішення. Лист було написано від руки, а не продиктовано секретареві – цим Б.Є. Патон підкреслював і свою глибоку повагу до І.М. Ліфшиця і своє щире бажання утримати його в Харкові. Цей лист наводиться нижче (Рис. 30).

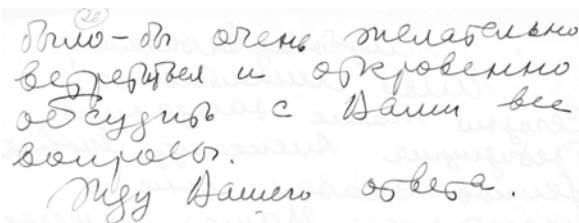
Однак І.М. Ліфшиць по суті вже почав свою роботу на новому місці. Починаючи з 1968 р. він разом з І.М. Халатниковим керував теоретичним семінаром ІФП – семінаром Ландау. У 1969 р. була опублікована стаття О.Ф. Андрєєва та І.М. Ліфшиця, присвячена квантовій теорії дефектів у кристалах, яка є однією з найбільш цитованих робіт Іллі Михайловича. Виявилось, що при дуже низьких температурах квантові ефекти можуть суттєво впливати на поведінку дефектів у кристалі. Замість того, щоб поводити себе як локалізовані класичні об'єкти, які лише рідко переходять з одного положення в інше, дефекти (домішки або вакансії) перетворюються в "дефектони" («примеси» і «вакансион») – збудження, спроможні практично вільно рухатися через об'єм кристалу.

Передбачення теорії, які відносяться до квантової дифузії (домішкові атоми ^3He в кристалах ^4He), були незабаром експериментально підтверджені. Тому 17 листопада 1978 р. у Державний реєстр відкриттів СРСР було внесено відкриття № 206 "Явище квантової дифузії у кристалах". Авторами відкриття названі І.М. Ліфшиць, О.Ф. Андрєєв і три харківських експериментатори: Б.Н. Єсельсон, В.Н. Григор'єв і В.А. Міхєєв (ФТІНТ АН УРСР).

У 1969 р. І.М. Ліфшиць переїхав до Москви. Несподівано для всіх його перша "московська" робота,

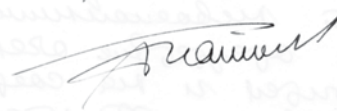


Мудромуважаемому
Илле Михайловичу!
Сегодня наше заседание
Президиума Александр Шовквич,
Ушков сказал мне о
предстоящем Вашем переезде
в Москву. Это - физическая
наука на Украине это
будет невоенным шагом.
А мне очень важно очень важно
отрапортовать и на заседании
Харьковского Физбюро.
Потому я очень прошу
Вас детально подумать о
балансе отношений. Мы
готовы вести себя сообразно
ваши сохранению. Нам
дальше работать в Харькове
и создавать Вам хорошие
благодарные условия для
работы.
Очень прошу Вас сообщить
мне свое решение. Если
Вы будете в Киеве, то



Ваше решение очень важно
вероятно и обговорено
обсудить с Вами все
важные.
Мне Ваши ответы.

С искренним уважением



4/11/68.

Рис. 30. Лист Б.Є. Патона до І.М. Ліфшиця.

виконана спільно з старшим братом Є.М. Ліфшицем і І.М. Халатниковим, була присвячена вельми тонкому питанню загальної теорії відносності. В результаті переїзду до Москви І.М. Ліфшиць отримав додаткові можливості для своєї праці, найвище офіційне наукове визнання, більше можливостей для спілкування з провідними вченими світу (див. Рис. 31, Рис. 32).

І.М. Ліфшиць організував і провів у Москві II Всесоюзну конференцію з теорії твердого тіла (Москва, грудень 1969 р.). Іллю Михайловича, нарешті, випустили за кордон. Він брав участь у роботі чотирьох поспіль Міжнародних



Рис. 31. Зустріч з Н. Бором. Зправа наліво: М.Є. Алексєєвський, І.М. Ліфшиць, О.О. Абрикосов, А. Вайнштейн, М. Корнфельд (перший ряд) [2].

низькотемпературних конференцій (НДР 1969 р., Болгарія 1971 р., Угорщина 1973 р., Фінляндія 1975 р.), а в 1977 році він брав участь у роботі VI-го Радянсько-Американського симпозиуму з актуальних проблем теорії конденсованого стану речовини. 4 листопада 1970 р. Академія наук СРСР обрала І.М. Ліфшиця своїм дійсним членом (див. Рис. 2). Восени 1970 р. він відвідав Харків. Протягом двох днів у кабінеті зам. директора ФТІНТ харківські теоретики розповідали йому про свої роботи. Це був останній приїзд Іллі Михайловича до Харкова.

Кілька слів про особисті якості Іллі Михайловича. Він був глибоко інтелігентною і чарівною людиною, тонким, широко освіченим, дуже уважним до співрозмовника. І в той же час він був безкомпромісним у принципових питаннях людської і наукової етики і наукової істини. Скромність була природною рисою І.М. Ліфшиця. Д. Шенберг, готуючи до друку свою книгу "Магнитные осцилляции в металлах" (Рис. 33) (ще за життя І.М. Ліфшиця), звертався до його брата Є.М. Ліфшиця з проханням надати фотографію Іллі Михайловича (Рис. 34).

Разом з тим І.М. Ліфшиць прекрасно усвідомлював масштаб свого величезного обдарування і своє місце у науковій ієрархії. Обговорюючи з Зоєю Іонівною один із запропонованих йому варіантів переїзду до Москви (ще до запрошення П.Л. Капіци), він сказав: "Я на подожке не поеду". І.М. Ліфшиць високо цінував академічне звання, він вважав, що він гідний бути академіком і хотів бути їм. Що ж стосується всіх інших регалій, вони не мали для нього дуже великого інтересу, хоча, безумовно, не були йому байдужі.

Не дивлячись на значну заглибленість у наукову роботу, І.М. Ліфшиць знаходив час і для захоплень і хоббі. Важливу роль в житті Іллі Михайловича грали марки. Він з ранніх років свого життя захопився їх колекціонуванням і по праву вважався одним з



Рис. 32. Після доповіді Нільса Бора. Зправа наліво: П.Л. Капіца, Л.Д. Ландау, Нільс Бор, А. Вайнштейн, І.М. Ліфшиць, С.М. Ритов, І.С. Тамм [2].

найвідоміших філателістів не тільки Радянського

Союзу, а й світу (Рис. 35). У 1957 році у Москві, в

рамках VI-го Всесвітнього фестивалю молоді і

студентів, була проведена виставка філателії (Рис. 36,

Рис. 37). І. М. Ліфшиць представив реконструйовану

матрицю листа першої англійської марки Black Penny

і отримав диплом I ступеня та золоту медаль.

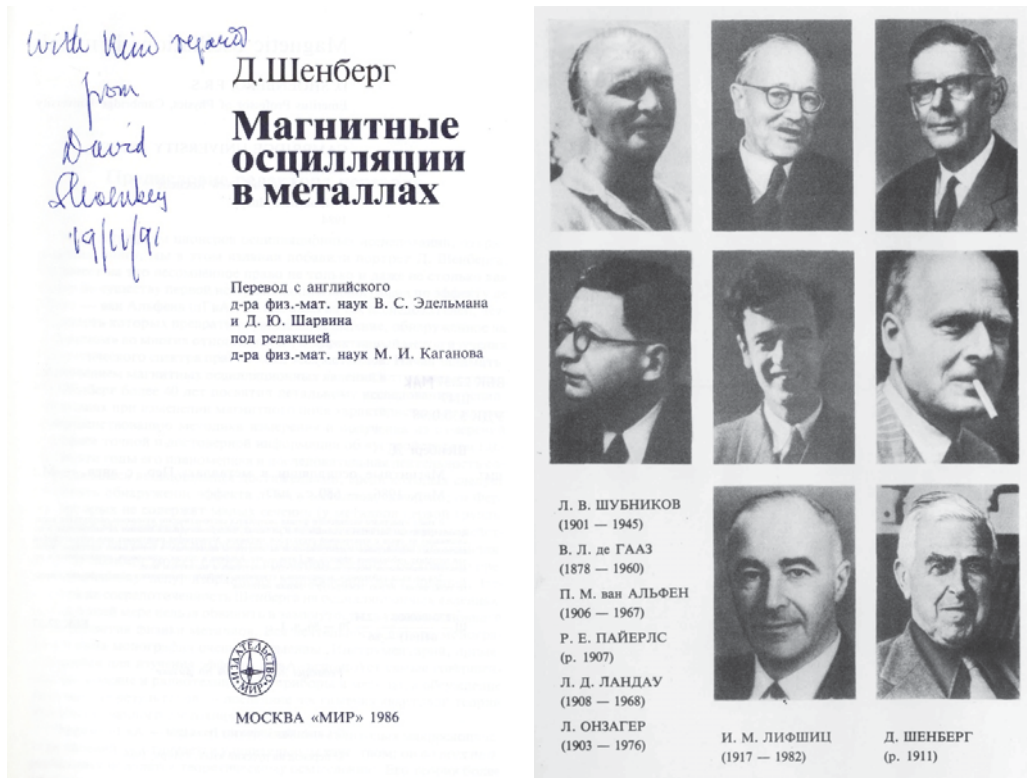


Рис. 33. Обкладинка книги Д. Шенберга "Магнитные осцилляции в металлах"

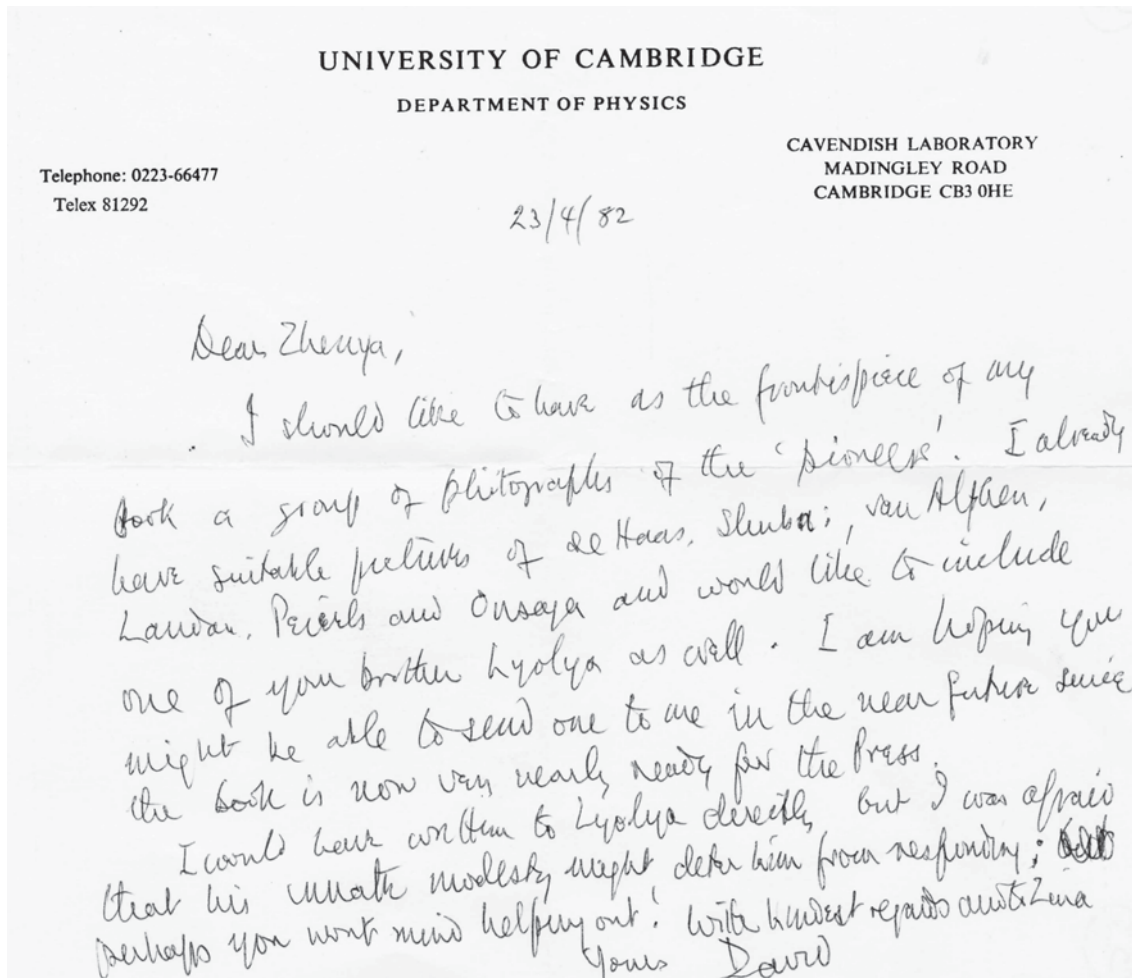


Рис. 34. Лист Д. Шенберга до С.М. Ліфшиця.

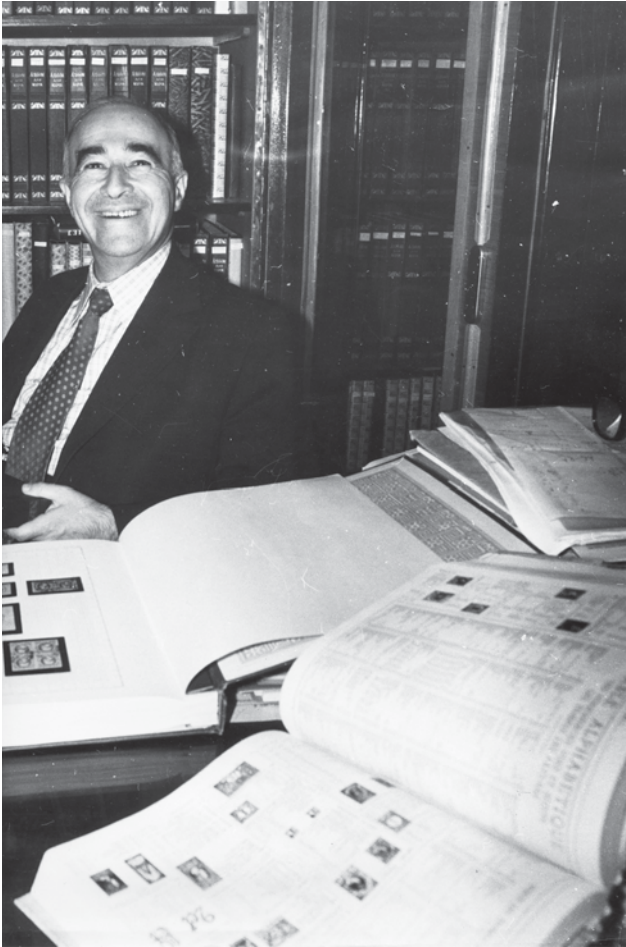


Рис. 35. І.М. Ліфшиць у години дозвілля [2].

Філателістичні пристрасті І.М. Ліфшиця були блискуче обіграні під час святкування 50-річчя Л.Д. Ландау у 1958 р. В якості подарунка від харківських теоретиків ювіляр отримав спеціально виготовлений конверт з маркою. На лицьовій стороні конверта був зображений на п'єдесталі бюст Л.Д. Ландау, увінчаний лавровою гілкою. На самому п'єдесталі був зображений закон дисперсії збуджень у надплинній рідині з ротонним мінімумом.

У 1933 р. одночасно з навчанням на фізико-механічному факультеті Харківського механіко-машинобудівного інституту Ілля Михайлович вступив до Харківської консерваторії по класу композиції професора Богатирьова. Він написав декілька невеликих музичних творів, які згодом, на жаль, знищив.

22 червня 1982 у І.М. Ліфшиця трапився черговий – четвертий за рахунком і дуже серйозний – інфаркт. Через три тижні інфаркт повторився. Здоров'я Іллі Михайловича стрімко погіршувалось. Незважаючи на це, він намагався продовжувати працювати, але 23 жовтня 1982 року його не стало.

З ім'ям І.М. Ліфшиця пов'язана ціла епоха у розвитку теоретичної фізики. Його нескінченна відданість науці і величезний талант дозволили йому



Рис. 36. І.М. Ліфшиць на філателістичній виставці [2].



Рис. 37. Нідерландська марка з портретом Л.Д. Ландау.

створити кілька нових напрямків сучасної теорії конденсованого стану, сформулювати і впровадити у життя цілий ряд піонерських ідей, які багато у чому визначили шляхи розвитку науки. Завдяки своїй дивній здатності радіти чужим результатам, надзвичайній науковій щедрості у

поєднанні з терпимістю і теплотою спілкування, він завжди був одним з головних центрів тяжіння у фізичному співтоваристві. При вирішенні принципів питань він завжди залишався чесним і безкомпромісним, представляючи собою моральний еталон для оточуючих.

Ілля Михайлович Ліфшиць прожив не дуже довге, але щасливе і плідне життя, він залишив багату наукову спадщину і виховав цілу плеяду учнів. Великими вченими пишаються, їх поважають і цінують – у І.М. Ліфшиця все це було. Крім того, його любили.

Тому поряд з довгим науковим життям ідей і робіт цього видатного вченого, збереглася і існує добра і вдячна пам'ять про чудову людину – Іллю Михайловича Ліфшиця.

Основні дати життя І.М. Ліфшиця

1917 р. Народився 13 січня у Харкові.

1931 р. Закінчив семирічну середню школу і у 1933 р. – робітфак.

1933-1938 рр. Студент фізико-механічного факультету Харківського механіко-машинобудівного інституту.

1935-1936 рр. Навчався екстерном на мат. відділенні фізмату ХДУ і у 1936 році закінчив екстерном за спеціальністю "математика".

1937-1968 рр. Молодший науковий, з 1939 р. – старший науковий співробітник, з 1941 р. – завідувач відділом теоретичної фізики Фізико-технічного інституту АН УРСР.

1938 р. Закінчив Харківський механіко-машинобудівельний інститут за фахом "інженер-фізик".

1939 р. Захистив дисертацію кандидата фізико-математичних наук на тему "До теорії твердих розчинів".

1941 р. Захистив дисертацію доктора фізико-математичних наук на тему "Оптична поведінка неідеальних кристалів в інфрачервоній області".

1942 р. Затверджений у вченому званні професора теоретичної фізики.

1944-1968 рр. Завідувач створеної ним кафедри статистичної фізики і термодинаміки ХДУ.

1946 р. Нагороджений медаллю "За доблесну працю у Великій Вітчизняній війні 1941-1945 рр."

1948 р. Обрано членом-кореспондентом АН УРСР.

1952 р. Присуджено премію ім. Л.І. Мандельштама АН СРСР за цикл робіт по динамічній теорії реальних кристалів.

1956-1982 рр. Член редколегії журналу "Фізика твердого тіла".

1960 р. Обраний членом-кореспондентом АН СРСР.

1961-1982 рр. Голова Наукової ради АН СРСР з проблеми "Теорія твердого тіла".

1962 р. Обраний почесним членом Трінті-коледжу Кембріджського університету (Англія). Англійським фізичним товариством йому присуджена премія імені Ф. Саймона за роботи по електронній теорії металів.

1964 р. Відряджений в Угорщину для участі у літній школі з фізики напівпровідників.

1964-1982 рр. Професор кафедри квантової теорії, з 1971 р. завідував спеціалізацією на фізичному факультеті МДУ.

1966-1968 рр. Голова фіз.-мат. секції товариства "Знання".

1966-1982 рр. Член редколегії міжнародного журналу "Journal of physics and chemistry of solids" (Нью-Йорк).

1967 р. Обраний дійсним членом Академії наук УРСР. Присуджена Ленінська премія за дослідження електронного енергетичного спектра металів.

1967-1982 рр. Член редколегії ЖЕТФ.

1968-1982 рр. Заступник голови бюро Наукової ради з проблеми "Фізика низьких температур" АН СРСР.

1969 р. Відряджений до НДР на низькотемпературну конференцію.

1969-1982 рр. Завідувач відділом теоретичної фізики ІФП АН СРСР, яким раніше завідував Л.Д. Ландау.

1970 р. Обраний дійсним членом Академії наук СРСР. Нагороджений ювілейною медаллю "За доблесну працю".

1971 р. Відряджений у Болгарію і у 1973 р. в Угорщину на Міжнародні конференції з фізики і техніки низьких температур.

1975 р. Нагороджений орденом Трудового Червоного Прапора за заслуги в розвитку радянської науки і у зв'язку з 250-річчям АН СРСР.

1977 р. Відряджений у США на VI Радянсько-Американський симпозиум з актуальних проблем теорії конденсованого стану речовини.

1982 р. Обраний іноземним членом Національної АН США.

1982 р. Помер 23 жовтня у Москві.

1986 р. Присуджено (посмертно) Державну премію УРСР в області науки і техніки 1985 року за монографію "Введение в теорию неупорядоченных систем" (спільно з С.А. Гредескулом і Л.А. Пастуром), яка була опублікована у 1982 р.

Автори висловлюють щире подяку Леоніду Андрійовичу Пастуру і Сергію Андрійовичу Гредескулу за допомогу при підготовці до проведення XIII-ої Міжнародної наукової конференції «Фізичні явища в твердих тілах», присвяченої 100-річчю з дня народження академіка І.М. Ліфшиця.

Автори висловлюють щире подяку Олександрю Михайловичу Єрмолаєву за допомогу у процесі роботи над статтею.

Література

1. И.М. Лифшиц. Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, М. (1987), 552 с.
2. И.М. Лифшиц. Избранные труды. Электронная теория металлов. Физика полимеров и биополимеров, Наука, М. (1994), 442 с.
3. Илья Михайлович Лифшиц. Ученый и человек, ННЦ ХФТИ, Харьков (2006), 717 с.
4. В.В. Ульянов. Илья Михайлович Лифшиц, ХНУ имени В.Н. Каразина, Харьков (2007), 40 с.
5. Л.А. Пастур. Фізичні явища в твердих тілах. Матеріали XIII Міжнародної конференції, під ред. В.С. Криловського, В.П. Пойди, Україна, Харків (2017), ст. 16.



Пам'яті Віктора Прохоровича Лебедєва

(1937 – 2013)

В.П. Лебедєв народився 19 січня 1937 року у м. Харкові. Він закінчив фізико-математичний факультет Харківського державного університету імені О.М. Горького та аспірантуру Українського фізико-технічного інституту. Захистив у 1971 році кандидатську, а у 1991 році докторську дисертацію. У 1991 році В.П. Лебедєву було присвоєно вчене звання професора. У 1959 році В.П. Лебедєв почав працювати на посаді асистента кафедри експериментальної фізики Харківського державного університету імені О.М. Горького. В подальшому працював на посаді старшого викладача, доцента, професора, декана, завідувача кафедри. З 1993 р. до 2005 р. обіймав посаду декана фізичного факультету, а з 2001 року до 27.10. 2014 працював на посаді завідувача кафедри експериментальної фізики Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

Основні напрями наукових досліджень, які проводив В.П. Лебедєв, стосувались фізики міцності та пластичності і, зокрема, низькотемпературної деформації металів і сплавів. Під його керівництвом було отримано ряд вагомих наукових результатів щодо впливу надпровідного стану металів та сильних магнітних полів на механічні та структурні властивості матеріалів. Лебедєв В.П. опублікував у співавторстві понад 150 наукових праць та кілька навчальних посібників, підготував трьох кандидатів наук. Він є одним з розробників

Державного освітнього стандарту з підготовки бакалаврів за напрямом підготовки «фізика».

В.П. Лебедев був членом двох спеціалізованих вчених рад із захисту докторських дисертацій. З його ініціативи та при його безпосередній участі на фізичному факультеті було відновлено видання «Вісника Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна» серія «Фізика», головою редколегії якого він був до самої смерті.

Віктор Прохорович Лебедев талановитий викладач, вчений і організатор фізичної освіти, людина щирої душі і вдачі. Світла пам'ять про нього назавжди збережеться в серцях всіх, хто його знав.

Редакційна колегія



**To the 100th anniversary of the birth
of Ihor Mykolaiovych Shkliarevskiy (1917 – 2004)**

Ihor Mykolaiovych Shkliarevskiy, a prominent scientist and the first head of the Physical Optics chair in Kharkiv State University (KhSU), was born in Lozova town on April 22, 1917. His father was a veterinarian while his mother was a teacher of physics. It was his mother who encouraged him to be interested in physics. In 1935 Ihor Mykolaiovych entered the Physics and Mathematics Faculty of KhSU, and he successfully graduated in 1940 by the department of physics.

Over the next year I. M. Shkliarevskiy worked as a teacher of physics in the secondary school No.113 in Kharkiv city. In September 1941 he was mobilized into the acting army. After suffering a severe contusion on the front, Ihor Mykolaiovych worked in field hospitals as a radiologist. He was decorated with the Order of the Patriotic War, the medal “For Courage” and other medals. After demobilization in 1946 Ihor Mykolaiovych was accepted for assistant position in the Experimental Physics chair of KhSU led by academician K. D. Sinelnikov, who also led Ukrainian Institute of Physics and Technology. Under his leadership Shkliarevskiy successfully defended Candidate’s dissertation on mechanical strength of optical coatings in 1949.

Educational and scientific activity of Ihor Mykolaiovych was further developed in 1951 after K. D. Sinelnikov had initiated establishment of physical optics specialization at the Experimental Physics chair. In a short period of time Ihor Mykolaiovych and his young coworkers created a modern laboratory workshop on physical optics for students of the 4th and 5th year. Then he worked up and started to deliver several specialized lecture courses. In 1962 Ihor Mykolaiovych became the head of Physical Optics chair first created in KhSU.

Over these years I. M. Shkliarevskyi published a number of scientific papers devoted to interference and metal optics. In fact, he was the first to study the optical constants in a wide spectral range. Through his research together with apprentices the frequency range was identified which corresponds to interband absorption, and the interband absorption contribution to dielectric constants of metals was determined. In 1959 Ihor Mykolaiovych defended his doctoral thesis on the subject of "Some questions of metal optics." His works on metal optics are cited in a large number of monographs and reference books.

His researches were not limited to the study of massive metal optics. Ihor Mykolaiovych had published numerous articles on granular film optics, ellipsometry and multi-layer optical coatings. There were researches of spectra of granular films for metals experiencing plasma resonance in nanometer size granules. For the first time he took into account influence of the dipole–dipole interaction of granules and influence of medium dielectric constant on spectral position and intensity of the plasma resonance band. These works became the basis for modern explanation of Weigert effect in photolayers and for discovery of generation of periodic structures due to excitation of scattered waveguide modes in photolayers.

Ihor Mykolaiovych and his students had made great progress in experimental studies and calculations of thin-film multilayer coatings. Inventor certificates were obtained concerning manufacture of narrowband filters, cutting filters, anti-reflective coatings, manufacture of polarizers etc.

I. M. Shkliarevskyi published more than 230 scientific papers. Sixteen PhD theses were defended under his guidance. His apprentices M. A. Vlasenko, V. K. Miloslavskyi, V. G. Padalka, and L. O. Ageev achieved Doctor of Science academic degree.

His friendly attitude to the students and staff of the department should be noted. Ihor Mykolaiovych always supported new ideas put forward by collaborators, and created conditions for development of new research directions at the department. The memory of him as an outstanding scientist and an excellent person will forever remain in the hearts of his students and followers.



**Пам'яті Юрія Андроновича Попкова
(1937-2001)**

Юрій Андронович Попков – фізик, доктор фізико-математичних наук (1978), професор (1982), завідувач кафедри загальної фізики (1980-2001).

Народився 18.11.1937р. в м.Владивосток в родині військового. У 1954р. вступив до фізико-математичного факультету Харківського державного університету, після закінчення якого у 1959р. залишився працювати в лабораторії фізичної оптики.

У 1961р. він поступив до аспірантури Фізико-технічного інституту низьких температур АН УРСР. В 1965р. Ю.А.Попков під керівництвом відомих фізиків, майбутніх академіків Б.І.Веркіна та В.В.Єременко захистив кандидатську дисертацію на тему «Спектральні та магнітооптичні дослідження кристалів». В наступні роки на посаді старшого наукового співробітника Ю.А.Попков очолював колектив вчених, що досліджували низькотемпературні фазові переходи методом спектроскопії раманівського розсіювання світла. Результати досліджень були викладені в його докторській дисертації «Поглинання і непружне розсіювання світла кристалами при магнітних, структурних та сегнетоелектричних фазових переходах» (1977р.).

Педагогічна діяльність Ю.А.Попкова починалась із викладання курсу лекцій із загальної фізики у Харківському інституті радіоелектроніки. З 1980р. він перейшов на роботу в Харківський державний університет, де очолив кафедру загальної фізики. В цей час він плідно займався учбово-методичною роботою: викладав курс загальної фізики на біологічному та медичному факультетах, спеціальні курси студентам спеціалізації «Фізика магнітних явищ»; опублікував оригінальний учбовий посібник «Лекції з основ кристалічного поля», а також, в співавторстві з викладачами кафедри, низку методичних розробок для студентів.

Наукові інтереси Ю.А.Попкова охоплювали широке коло напрямків фізики, що стосувались дослідження динаміки кристалічної решітки при фазових переходах, магнітних властивостей високотемпературних сверхпровідників, неупорядкованих станів у магнетиках, властивостей наноструктурних магнітних порошків. На протязі ряду років він був науковим керівником науково-дослідних робіт, які проводились на кафедрі, керівником кандидатських дисертацій, автором та співавтором більш 100 оригінальних наукових статей, широко відомих серед спеціалістів, признаним авторитетом у галузях спектроскопії магнетиків та фізики фазових переходів, членом спеціалізованих вчених рад при фізичному факультеті ХНУ та ФТІНТ НАНУ, одним із засновників Української фізичної спілки. Серед його учнів 11 кандидатів наук.

Юрія Андроновича Попкова відрізняла висока культура спілкування, принципове та доброзичливе відношення до колег та студентів. Усі, хто його знав, працював разом з ним, його чисельні учні та соратники зберегли світлу пам'ять про нього як про людину, вченого, вчителя.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ журналу «Вісник ХНУ». Серія «Фізика»

У журналі «Вісник ХНУ». Серія «Фізика» друкуються статті та стислі за змістом повідомлення, в яких наведені оригінальні результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також аналітичні огляди літературних джерел з різноманітних актуальних проблем фізики за тематикою видання.

Мова статей – українська, англійська та російська.

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛУ

1. Теоретична фізика.
2. Фізика твердого тіла.
3. Фізика низьких температур.
4. Фізика магнітних явищ.
5. Оптика та спектроскопія.
6. Загальні питання фізики і серед них: методологія та історія фізики, математичні методи фізичних досліджень, методика викладання фізики у вищій школі, техніка та методика фізичного експерименту тощо.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ СТАТЕЙ

Загальний обсяг тексту рукопису статті повинен займати не більше, ніж 15 сторінок.

Рукопис статті складається з титульної сторінки, на якій вказано: назва статті; ініціали та прізвища авторів; поштова адреса установи, в якій була виконана робота; класифікаційний індекс за системами PACS та УДК; анотації на окремому аркуші з прізвищем та ініціалами авторів і назвою статті, викладені українською, російською та англійською мовами; основний текст статті; список літератури; підписи під рисунками; таблиці; рисунки: графіки, фотознімки.

Анотація повинна бути за об'ємом не менш ніж 500 символів. Стаття повинна бути структурована. Висновки потрібно пронумерувати та в них потрібні бути висновки а не переписана анотація.

Електронний варіант рукопису статті повинен відповідати таким вимогам: текст рукопису статті повинен бути набраний у форматі MicrosoftWord версії 2013, вирівнювання тексту повинне бути здійснене за лівим краєм, гарнітура TimesNewRoman, без прописних букв у назвах, букви звичайні рядкові, з полями ліворуч, праворуч, зверху і знизу по 2,5 см, формули повинні бути набрані в MathType (не нижче версії 6,5), у формулах кирилиця не допускається, символи з нижніми і верхніми індексами слід набирати в MicrosoftWord, ширина формули не більше 70 мм, графіки та фотографії необхідно подавати в графічному форматі, розрізнення не менше 300 dpi, поширення файлів повинно бути *.jpg, шириною в одну чи дві колонки, для однієї колонки розміри: завширшки 8 мм, для двох колонок – 16 мм. Масштаб на мікрофотографіях необхідно представляти у вигляді масштабної лінійки.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ГРАФІКІВ

Товщина ліній не більше 0,5 мм, але не менше 0,18 мм. Величина літер на підписах до рисунків не більш 14 pt, але не менше 10 pt, гарнітура Arial.

ПРИКЛАД ОФОРМЛЕННЯ СПИСКУ ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, Наука, М. (1978), 730 с.
2. И.И. Иванов. ФТТ, 25, 7, 762 (1998).
3. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

ДО РЕДАКЦІЇ НАДАЄТЬСЯ

1. Два роздруковані примірники рукопису статті, які підписані її авторами.
2. Електронна версія рукопису та дані щодо контактів для спілкування з її авторами. Для цього потрібно надіслати електронною поштою, тільки на адресу physics.journal@karazin.ua.
3. Направлення від установи, де була виконана робота, і акти експертизи у двох примірниках; адресу, прізвище, повне ім'я та батькові авторів; номери телефонів, E-mail, а також зазначити автора рукопису, відповідального за спілкування з редакцією журналу.

Матеріали рукопису статті потрібно направляти за адресою: Редакція журналу «Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія: фізика», Лебедеву С.В., фізичний факультет, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. тел. (057)-707-53-83.

Наукове видання

Вісник Харківського національного університету
імени В.Н.Каразіна

Серія “Фізика”
випуск 27

Збірник наукових праць

Українською, російською та англійською мовами.

Комп’ютерне верстання С.В. Лебедєв

Підписано до друку 28.01.2018. Формат 60x84 1/8.

Папір офсетний. Друк ризограф. Ум. друк. арк. 11,9. Обл.-вид. арк 18,7.

Наклад 100 пр. Зам. №

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, майдан Свободи, 4.
Тел.705-24-32

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.09