

ISSN 2222-5617

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

Серія “Фізика”

Випуск 30

Серія започаткована 1998 р.

Харків 2019

УДК 530.1/539.8

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

Видання є фаховим виданням у галузі фіз.-мат. наук (фізика) наказ МОН України №1328 від 21.12.2015.

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол №9 від 30 вересня 2019 р.)

Головний редактор

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

Заступник головного редактора

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

Відповідальний секретар

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

Технічний редактор

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, 2019

ISSN 2222-5617

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

The journal of V.N. Karazin

Kharkiv

National

University

Series “Physics”

Volume 30

The series has started 1998 p.

Kharkiv 2019

UDC 530.1/539.8

The journal contains articles on the current state of theoretical and experimental research in the field of physics. The publication is intended for researchers, teachers and students of physical specialties of higher education and research institutions.

The publication is a professional Edition in the field of physics and mathematics science (Physics) ordered MES of Ukraine #1328 from 12.21.2015.

Approved for publication by the decision of the Academic Council of Kharkiv Karazin National University. (Minutes №9 dated September 30, 2019)

Editor-in-Chief

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

Deputy Editor-in-Chief

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

Assistant Editor

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

Technical Editor

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, 2019

ISSN 2222-5617

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

Вестник
Харьковского
Национального
Университета
имени В. Н. Каразина

Серия “Физика”

Выпуск 30

Серия основана 1998 г.

Харьков 2019

УДК 530.1/539.8

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

Издание является профессиональным изданием в области физ.-мат. наук (физика) приказ МОН Украины №1328 от 21.12.2015.

Утверждено в печать решением Ученого совета Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина (протокол №9 от 30 сентября 2019 г.)

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Технический редактор

Лебедев С.В. - канд. физ. - мат. наук, ХНУ имени В.Н. Каразина, Украина

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Шафарика, Кошице, Словакия

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

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

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

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

ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

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

В.Н. Каразина, Украина

Адрес редакции:

Украина, 61022, Харьков, майдан Свободы, 4, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, физический факультет, 057-707-53-83, ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua

Статьи прошли внутреннее и внешнее рецензирование.

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

© Харьковский национальный университет
имени В.Н. Каразина, оформление, 2019

Content

<i>N. Galunov, I. Khromiuk</i> Separate detection of ionizing radiation with different specific energy losses by organic heterostructured scintillators	10
<i>P.P. Pal-Val, I.S. Braude, L.N. Pal-Val, V.G. Geidarov</i> Effect of annealing on dislocation structure parameters of ultrafine-grained copper: comparative study by acoustic and x-ray methods	17
<i>I.A. Rybalka, I.A. Tupitsyna, B.V. Grynyov, R.V. Vovk, M.V. Kislitsa, G.Ya. Khadzhai, Yu.I. Boyko</i> The possibility to obtain ZnSe crystals with high structural perfection for cryogenic bolometric technics	24
<i>T. Rokhmanova, A.V. Kats</i> Reflected energy flux anomaly under grazing incidence: the Brewster angle analogy	30
<i>Yu.I. Boyko, V.V. Bogdanov, R.V. Vovk, E.S. Gevorkyan, V.F. Korshak</i> Elastic properties of ceramics based on Ti_3AlC_2 MAX phase	40
<i>G.Ya. Khadzhai, Yu.V. Litvinov, R.V. Vovk, N.M. Zavgorodnaja, V.Yu. Grec, K.A. Kotvitskaya, I.M. Chursina, O.V. Botsula, K.I. Prihod'ko, S.N. Kamchatna</i> Crystal-chemical structure and electrical conductivity of HTSC – cuprates under conditions of variation of defective composition and exposure to high-energy irradiation (literature review)	45
<i>K.A. Kotvytska, E.S. Bronza, L.A. Kotvytska</i> The number of images of a point source in an N-point gravitational lens	64
<i>D.V. Fil</i> Nonlinear electromagnetic response of few-layer graphene: A nonperturbative description	69

Зміст

<i>М.З. Галунов, І.Ф. Хромяк</i> Роздільна реєстрація іонізуючого випромінювання з різними питомими втратами енергії органічними гетероструктурованими сцинтиляторами	10
<i>П.П. Паль-Валь, І.С. Брауде, Л.Н. Паль-Валь, В.Г. Гейдаров</i> Вплив відпалу на параметри дислокаційної структури ультра дрібнозернистої міді: порівняльне дослідження акустичним та рентгенівським методами	17
<i>І.А. Рибалка, І.А. Тупіцина, Б.В. Гриньов, Р.В. Вовк, М.В. Кислиця, Г.Я. Хаджай, Ю.І. Бойко</i> Можливість отримання кристалів ZnSe з високою структурною досконалістю для криогенної болометричної техніки	24
<i>Т.М. Рохманова, О.В. Кац</i> Аномалія в потоці відбитої енергії при ковзному падінні: аналогія з кутом Брюстера	30
<i>Ю.І. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Є.С. Геворкян, В.Ф. Коришак</i> Пружні властивості кераміки на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2	40
<i>Г.Я. Хаджай, Ю.В. Литвинов, Р.В. Вовк, Н.М. Завгородня, В.Ю. Гресь, К.А. Котвицька, І.М. Чурсіна, О.В. Боцула, К.Г. Приходько, С.М. Камчатна</i> Кристалохімічна структура і електрична провідність ВТНП – купратів в умовах варіювання дефектного складу і впливу високоенергетичного опромінення (літературний огляд)	45
<i>К.А. Котвицька, Є.С. Бронза, Л.А. Котвицька</i> Кількість зображень точкового джерела в N-точковій гравітаційній лінзі	64
<i>Д.В. Філь</i> Нелінійний електромагнітний відгук кількешарового графену: Опис не за теорією збурень	69

Содержание

<i>Н.З. Галунов, И.Ф. Хромюк</i> Раздельная регистрация ионизирующего излучения с различными удельными потерями энергии органическими гетероструктурированными сцинтилляторами	10
<i>П.П. Паль-Валь, И.С. Брауде, Л.Н. Паль-Валь, В.Г. Гейдаров</i> Влияние отжига на параметры дислокационной структуры ультра мелкозернистой меди: сравнительное исследование акустическим и рентгеновским методами	17
<i>И.А. Рыбалка, И.А. Тупицина, Б.В. Гринёв, Р.В. Вовк, М.В. Кислица, Г.Я. Хаджай, Ю.И. Бойко</i> Возможность получения кристаллов ZnSe с высоким структурным совершенством для криогенной болометрической техники	24
<i>Т.М. Рохманова, О.В. Кац</i> Аномалия в потоке отраженной энергии при скользящем падении: аналогия с углом Брюстера	30
<i>Ю.И. Бойко, В.В. Богданов, Р.В. Вовк, Э.С. Геворкян, В.Ф. Коршак</i> Упругие свойства керамики на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2	40
<i>Г.Я. Хаджай, Ю.В. Литвинов, Р.В. Вовк, Н.Н. Завгородняя, В.Ю. Гресь, К.А. Котвицкая, И.М. Чурсина, О.В. Боцула, К.Г. Приходько, С.Н. Камчатная</i> Кристаллохимическая структура и электрическая проводимость ВТСП – купратов в условиях варьирования дефектного состава и влияния высокоэнергетического облучения (литературный обзор)	45
<i>К.А. Котвицкая, Е.С. Бронза, Л.А. Котвицкая</i> Количество изображений точечного источника в N-точечной гравитационной линзе	64
<i>Д.В. Филь</i> Нелинейный электромагнитный отклик многослойного графена: описание не по теории возмущений	69

PACS: 32.50.+d; 78.60.-b; 87.53.Qc

UDC: 535.37; 539.1.074

Separate detection of ionizing radiation with different specific energy losses by organic heterostructured scintillators

N. Galunov^{1,2}, I. Khromiuk²

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

2 Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauki Ave., Kharkiv 61072, Ukraine

n.galunov@gmail.com

ORCID: 0000-0003-4220-619X

DOI:10.26565/2222-5617-2019-30-01

Molecular organic scintillation materials are the most effective objects for creating systems that detect the kinds of radiation, that the most harmful to humans (alpha particles, fast neutrons, etc.). In addition, organic crystals and liquids are capable to separate these types of radiation from photons of background gamma radiation. In these scintillators, ionizing radiation generates two types of luminescent response— prompt and delayed radioluminescence. Ionizing radiation with a high specific energy loss dE/dx , i.e. energy loss E per unit path length x , generate a scintillation pulse in these media with a high proportion of the slow component. Recently, new types of scintillators have been developed, namely, heterogeneous organic scintillators containing single-crystal scintillation grains that can be combined by hot pressing sintering (polycrystals or Van der Waals ceramics) or can be incorporated into a transparent gel composition (composite scintillators). The ability of heterogeneous organic scintillators to separate signals from radiation with different dE/dx and the physical basis of this process in heterogeneous scintillation materials remain one of the urgent, unexplored problems.

This work presents the results of the study of the form of scintillation pulse shapes for the samples of organic single crystals, polycrystals and compositional scintillators based on stilbene in comparison with the same results obtained for *p*-terphenyl and anthracene for various types of ionizing radiation excitations. The peculiarities of the influence of the triplet-triplet annihilation process on the formation of a slow component of the radioluminescence pulse in these systems have being studied. We found that the ability of new types of organic heterogeneous materials (polycrystals and composite scintillators) to the separate registration of ionizing radiation in the shape of the scintillation pulse is close to the corresponding values that characterize this ability of structurally perfect single crystals.

Keywords: form of scintillation pulse, anthracene, stilbene, *p*-terphenyl, single crystal, polycrystal, composite scintillator.

Роздільна реєстрація іонізуючого випромінювання з різними питомими втратами енергії органічними гетероструктурованими сцинтиляторами

М.З. Галунов^{1,2}, І.Ф. Хромюк²

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

2 Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, пр-т Науки, 60, Харків 61072, Україна

Молекулярні органічні сцинтиляційні матеріали - це найефективніші об'єкти для створення систем, що виявляють такі види випромінювання, що є найбільш шкідливими для людини (альфа-частинки, швидкі нейтрони тощо). Органічні кристали та рідини здатні відокремлювати ці види випромінювання від фотонів фонового гамма-випромінювання. У цих сцинтиляторах іонізуюче випромінювання генерує два типи люмінесцентного відгуку - миттєву та затриману радіолюмінесценцію. Іонізуюче випромінювання з високою питомою втратою енергії dE/dx (втрати енергії E на одиницю довжини пробігу x частинки), генерують імпульс сцинтиляції в цих середовищах із високим внеском повільної складової. Останнім часом були розроблені нові типи сцинтиляторів, а саме гетерогенні органічні сцинтилятори, що містять монокристалічні сцинтиляційні гранули, які можуть бути об'єднані спіканням при гарячому пресуванні (полікристали), або можуть бути включені в прозору гелієву композицію (композитні сцинтилятори). Здатність гетерогенних органічних сцинтиляторів відокремлювати сигнали від випромінювань із різними dE/dx та фізична основа цього процесу в неоднорідних сцинтиляційних матеріалах залишаються однією з нагальних, не досліджених проблем.

У цій роботі представлені результати дослідження форми сцинтиляційних імпульсів для зразків органічних монокристалів, полікристалів та композиційних сцинтиляторів на основі стильбену в порівнянні з тими ж результатами, отриманими для *n*-терфенілу та антрацену для різних видів збудження іонізуючого випромінювання. Досліджено

особливості впливу процесу триплет-триплетної анігіляції на формування у цих системах повільного компонента радіолюмінесцентного імпульсу. Виявлено, що здатність нових типів органічних гетероструктурованих матеріалів (полікристалів і композиційних сцинтиляторів) до роздільної реєстрації іонізуючого випромінювання за формою сцинтиляційного імпульсу близька до відповідних значень, що характеризують цю здатність для структурно досконалих монокристалів.

Ключові слова: форма імпульсу радіолюмінесценції, стильбен, *n*-терфеніл, антрацен, монокристал, полікристал, композиційний сцинтилятор.

Раздельная регистрация ионизирующего излучения с различными удельными потерями энергии органическими гетероструктурированными сцинтилляторами

Н.З. Галунов^{1,2}, И.Ф. Хромюк²

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

2 Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины, пр. Науки, 60, Харьков 61072, Украина

Молекулярные органические сцинтилляционные материалы являются наиболее эффективными объектами для создания систем, которые способны обнаруживать наиболее вредные для человека ионизирующие излучения (альфа-частицы, быстрые нейтроны и т. д.). Органические кристаллы и жидкости способны отделять эти виды излучения от фотонов фонового гамма-излучения. В этих сцинтилляторах ионизирующее излучение генерирует два типа люминесцентного отклика - мгновенную и задержанную радиолюминесценцию. Ионизирующее излучение с высокой удельной потерей энергии dE/dx (потеря энергии E на единицу длины пробега частицы x) генерирует в этих средах сцинтилляционный импульс с высокой долей медленного компонента. В последнее время были разработаны новые типы сцинтилляторов, а именно гетерогенные органические сцинтилляторы, содержащие монокристаллические сцинтилляционные зерна, которые могут быть объединены путем спекания при горячем прессовании (полікристалли) или могут быть включены в прозрачную гелиевую композицию (композитные сцинтилляторы). Способность гетерогенных органических сцинтилляторов отделять сигналы от излучения с разными dE/dx и физическая основа этого процесса в гетерогенных сцинтилляционных материалах остаются одной из неотложных, неизученных проблем.

В данной работе представлены результаты исследования формы сцинтилляционных импульсов для образцов органических монокристаллов, поликристаллов и композиционных сцинтилляторов на основе стильбена в сравнении с аналогичными результатами, полученными для *n*-терфенила и антрацена для различных типов возбудителей ионизирующим излучением. Изучены особенности влияния процесса триплет-триплетной аннигиляции на формирование медленной составляющей импульса радиолюминесценции в этих системах. Обнаружено, что способность органических гетерогенных материалов (полікристалли и композитных сцинтилляторов) к раздельной регистрации ионизирующего излучения по форме сцинтилляционного импульса близка к соответствующим значениям, характеризующим эту способность для структурно совершенных монокристаллов.

Ключевые слова: форма импульса радиолюминесценции, стильбен, *n*-терфенил, антрацен, монокристалл, поликристалл, композиционный сцинтилятор.

Introduction

Molecular organic scintillation materials are the most effective objects for creating systems that detect the kinds of radiation, that the most harmful to humans (alpha particles, fast neutrons, etc.). In addition, organic crystals and liquids are capable to separate these types of radiation from photons of background gamma radiation. In these scintillators, ionizing radiation generates two types of luminescent response— prompt and delayed radioluminescence. Ionizing radiation with a high specific energy loss dE/dx , i.e. energy loss E per unit path length x , generate a scintillation pulse in these media with a high proportion of the slow component. As an example of such ionizing radiation, one can cite recoil nuclei, alpha particles, low energy electrons, neutrons (as an example of indirectly ionizing radiation). Ionizing radiation with low dE/dx values (such as medium and high-energy electrons and photons of gamma radiation), in turn, generate scintillation pulses with a small portion of a slow

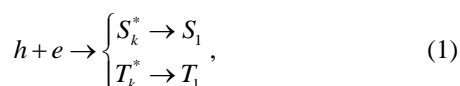
component. In organic crystals, the slow component of the radioluminescence pulse occurs during triplet-triplet (hereinafter abbreviated *T-T*) annihilation of localized triplet molecular excitons (hereinafter *T-states*). If there is an effective diffusion transport of these triplet states, then they are able to localize on neighbouring molecules and, therefore, approach each other to such a distance when the exchange-resonance mechanism of their interaction becomes possible. In the case of a long-range inductive-resonance mechanism of energy transfer of electronic excitation, the quantum mechanical spin forbidding for transitions between energy states with different spins requires that the spins of each of the interacting molecules remain unchanged before and after *T-T* annihilation. These selection rules for the conditions of the exchange-resonance mechanism of electronic excitation energy transfer require only the conservation of the total value of the spins for both interacting molecules before and after *T-T*- annihilation. The exchange-resonance mechanism of electronic excitation energy transfer becomes effective

only when the molecular orbitals of interacting molecules overlap, i.e. at extremely short distances between adjacent molecules. Such effects have been proven for organic single crystals and liquids [1 - 3].

Recently, new types of scintillators have been developed - heterogeneous organic scintillators containing single-crystal scintillation grains that can be combined by hot pressing sintering (polycrystals or Van der Waals ceramics) or can be incorporated into a transparent gel composition (composite scintillators) [4]. Previously, the features of the formation of the slow component of the scintillation pulse and its presence for these heterogeneous organic scintillators were not studied, but were given only as an experimental fact [5 - 8]. Therefore, the ability of heterogeneous organic scintillators to separate signals from radiation with different dE/dx and the physical basis of this process in heterogeneous scintillation materials remain one of the urgent, unexplored problems.

Theory

The appearance of electronically excited states can precede molecular luminescence not only as a result of optical excitation (photoluminescence), but, e.g., in the case of radioluminescence, i.e., as a result of excitation by ionizing radiation. In the latter case, under the action of ionizing radiation, charge pairs arise, the recombination of which precedes the formation of the luminescent signal [2, 3]. Eq. (1) describes the recombination process for such the pairs (both homogeneous and heterogeneous):



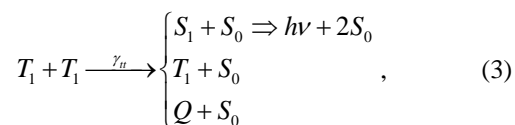
where S_k^* , or T_k^* , and S_1 , or T_1 are highly excited energy states, and the lower excited states (singlet or triplet), and h and e are molecules with an uncompensated negative charge and with an excess electron, respectively.

The generation of singlet states leads to the appearance of prompt radioluminescence arising because of the allowed (according to the spin selection rules) optical transition:



In equation (2), ν is the frequency of the prompt radioluminescence photon and h is Planck constant. The appearance of the prompt radioluminescence leads to the formation of the fast component of the scintillation pulse. Its decay time τ for effective organic scintillators is in the range from 0.4 to 30 ns [1, 4].

The formation of the slow component occurs by another mechanism for the exchange of excitation energy. At small distances between triplet-excited molecules, when molecular orbitals overlap, an exchange interaction between two T -states (3) becomes possible. As it mentioned above, it is the case when the sum of the spins of both molecules before and after the interaction unchanging. As a result, the following reactions become possible [1 - 4]:



Reactions that result in formation of quintet states (Q), as well as states with higher multiplicities, require the simultaneous change in the wave functions of more than two electrons. In such a situation, ionization becomes energetically more likely. For this reason, the appearance of quintet states, as well as states with higher multiplicity, for the above systems is not energetically favorable [3].

In the process (3), the emission of scintillation photons is delayed by the time required for two T -states to meet each other. Therefore, this type of luminescence is called "delayed luminescence." A slow component of the radioluminescence pulse is forming, lasting from hundreds of nanoseconds to microseconds. From the above estimates, it becomes obvious that at the initial moments of time t after excitation, the intensity of fast component determines the shape of the scintillation pulse and masks the luminescence that forms it the slow component. For large times t after excitation ($t \gg \tau$), the contribution of fast luminescence to the total luminescence should be negligible.

According to expression (3), the following system of kinetic equations describes the change in the concentration of T and S states [4, 5]:

$$\begin{cases} \frac{dC_T(r,t)}{dt} = D_T \Delta C_T(r,t) - \\ -\beta_T C_T(r,t) - F_{TT}(r,t); \\ \frac{dC_S(r,t)}{dt} = D_S \Delta C_S(r,t) - \\ -\beta_S C_S(r,t) + (f/2)F_{TT}(r,t) \end{cases}, \quad (4)$$

where $C_T(r,t)$ and $C_S(r,t)$ are the concentrations of T_1 and S_1 states, respectively, which arise at a distance r from the trajectory of the particle at time t after its passage. In system of equations (4) β_T and β_S are the probabilities of the monomolecular decay of T_1 and S_1 states, D_T and D_S

are the diffusion coefficients of these states, respectively. The third term in the first equation of system (4) is the collision integral:

$$F_{TT}(r, t) = \int w(\vec{R}) N_{\vec{R}}(t) d\vec{R}, \quad (5)$$

where $w(R)$ is the probability of bimolecular quenching of T_1 states Eq. (3) that are at a distance R from each other; $N_{\vec{R}}(t)$ is the number of such pairs per unit of volume. The concentration of T_1 states determines the average distance between them and the type of their interaction. For large values of the concentration $C_T(r, t)$ Eq. (5) describes its rapid decrease in time. Such type of T - T annihilation is the concentration-controlled non-radiative process. Due to such intense primary blanking, a further change in CT (r, t) as a result of the T - T annihilation process is significantly slowing down. From some time t_f after excitation, the process (3) of quenching of T_1 states becomes slow, and from $t > t_f$, we have:

$$F_{TT}(r, t)|_{t=t_0} \sim \gamma C_T^2(r, t) \quad (6)$$

where γ is the time-independent effective kinetic coefficient that determines the disappearance of T_1 states after their collision. In the situation when (6) holds, then the change in the concentration of T_1 states determines the first term of the first equation in (4). It determines the rate of diffusion expansion of the region where the T_1 states are concentrated. T - T annihilation becomes a diffusion-controlled process. The solution (4) if (6) in the approximation of the so-called "given" diffusion is described in detail in [2].

If we denote the characteristic time of the process of diffusion displacement by the distance r_0 as:

$$t_D \equiv r_0^2 / 4D_T. \quad (7)$$

then according to [2] for the time range $t_f < t < t_{ph}$ (where τ_{ph} is the time of phosphorescence, i.e. direct transition $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_{ph}$), we obtain that for the time t after excitation the number of emitting photons of delayed radioluminescence is equal to [1 - 3]:

$$N(t) = N_0 \exp(-2\beta_T t) (1 + t/t_D)^{-1/2}. \quad (8)$$

where N_0 is the initial number of T_1 -states (in real approximation plays the role of the normalizing factor), β_T is the same value as in the first equation of system (4), l is dimension of T_1 -states diffusion. Eq. (7) describes t_D . When the value of β_T for a given sample is fixed in time, instead of (8) we obtain [1, 3, 4]:

$$N(t) \sim (1 + 4tD_T / t_0^2)^{-1/2}. \quad (9)$$

According to (9), the shape and intensity of the slow component of the scintillation pulse should depend significantly on the specific energy losses of the dE/dx ionizing particle. Indeed, the quantities l , D_T , and r_0 determine the shape of the slow component according to (9). The T -state diffusion coefficient of D_T and the dimension of this diffusion l depend on the characteristics of the object. At the same time, both the parameter r_0 and the above-mentioned dimension of this diffusion l will be determined not only by the properties of the object, but also by the conditions of excitation, i.e. dE/dx of the ionizing particle. Comparing (8) and (9), we can conclude that the factor N_0 , which is not taken into account in (9), is proportional to the number of initial T -states (for small β_T will determine the intensity of the slow component. It also depends on the values of dE/dx .

Experimental

The samples of single crystals and polycrystals had a cylindrical (diameter D and height h) or cubic form. We also investigated composite scintillators of size $30 \times 30 \times 20 \text{ mm}^3$. We used the optimal fraction of grain sizes (from 1.7 to 2.2 mm) to obtain heterogeneous organic scintillators with high light output (for more information, see [9])

Fig. 1 shows a block diagram of a simple installation for measuring the kinetics of radioluminescence by a single-photon method. It can be used, e.g., to the study of the slow component of the scintillation flare, when high temporal resolution is not required. An ionizing particle of a radionuclide source of ionizing radiation (SIR), entering the test sample (S), ionizes and excites its molecules, causing the appearance of a pulse of radioluminescence. The sample is in optical contact with a photoelectron multiplier, which we will call "start" photomultiplier tube (PEM 1). The signal at the output of the starting photomultiplier tube gives the information about the time of arrival of the particle. Photons of radioluminescence through the diaphragm D get to the photocathode of another photomultiplier tube. It is so-called "stop" photomultiplier tube (PEM 2). The time-to-amplitude converter (T-A) generates signals of constant duration, the amplitude of which is proportional to the time interval between the arrival of signals in the "start" and "stop" channels. The multichannel amplitude analyser (MAA) analyses the amplitude spectrum of the signals at the output of the T-A converter. The single photon method allows determining the time parameters of a radioluminescence pulse. According to this method, the time intervals between the excitation of the scintillator

(“start” signal) and the moment of detection of a random single photon by the “stop” photomultiplier tube [10].

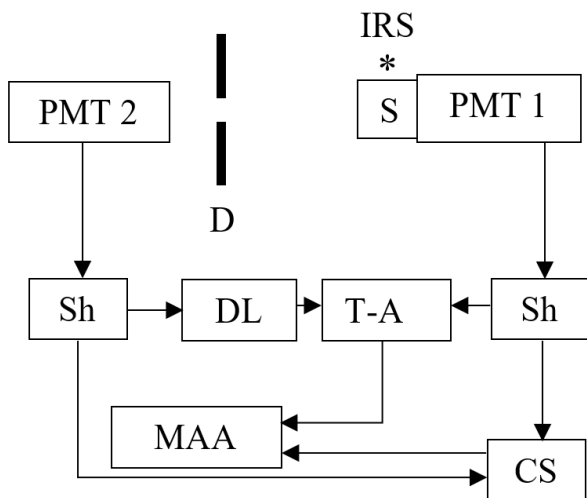


Fig. 1. The block diagram of the set up for measuring the parameters of the kinetics of radioluminescence by single-photon method: D is diaphragm, S is sample that is in optical contact with the “start” photomultiplier tube (PMT 1), PMT is the “stop” photomultiplier tube, IRS - ionizing radiation source, CF is constant fraction discriminator that analyzes the signal from an anode of a photomultiplier tube, T-A is time-amplitude converter, MAA is multi-channel amplitude analyzer, CU is coincidence unit, DL is delay line, which compensates for the start pulse delay time and allows us to shift the radioluminescence kinetics curve on the screen of MAA.

To separate a signal from one type of excitation, e.g., neutrons in the presence of background gamma radiation, it is necessary to use special electronic units, which separate the signals from different types of ionizing radiation. Fig.2 shows a block diagram of the set-up that we used to separate radioluminescence signals excited by radiation with different specific energy losses dE/dx . The separation of signals that are excited by ionizing radiation with large and small dE/dx is based on a comparison of the relative contributions of the slow and fast components of the radioluminescence pulse, i.e., the value that increases with increasing dE/dx . The spectrometric signal was accumulated in the memory of the analyzing device depending on what determined the formation of the digitized signal at the control outputs. If a signal from radiation with small values of dE/dx is recorded (for gamma-ray photons $dE/dx \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ MeV / cm), then the contribution of the slow component of the pulse is small, and the control signal was formed at the control output “ γ ”. If radiation with large dE/dx values is recorded (for recoil protons generated by fast neutrons $dE/dx \sim 10^1 - 10^2$ MeV / cm, and for alpha particles $dE/dx \sim 10^3$ MeV/cm), a control signal was generated at the

control output “ n ”. Details of the operation of the set-up see in [11].

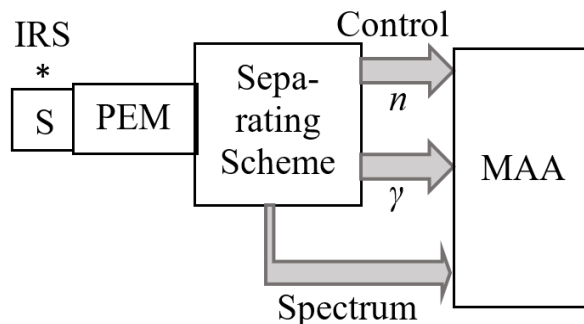


Fig. 2. The block diagram of the experimental set up for separate detection of the signals from radiations with different dE/dx

As a MAA (Fig. 1), can be also used a personal computer that analyzes and memorizes the signal from the amplitude-to-digit converter. A delay line is required to select the most convenient location of the recorded curve on the analyzer screen. Changing its length by joining additional calibrated delay lines allows you to shift the signal on the abscissa scale and thereby calibrate this scale as a timeline.

The experimental points of the curves of the kinetics of radioluminescence were approximated by the following method. It was initially taken into account that the value of the curve rise time constant is practically determined by the increase in the momentum of instantaneous radioluminescence (the fast component of the scintillation pulse), as well as the fact that the decay of the fast component is much less than the characteristic decay duration of the slow component. Therefore, the fast component was described as a convolution of the exponent describing the growth of the fast component with a constant time τ_1 , and the exponent describing the attenuation of the fast component with a constant time τ_2 . For this, the experimental points of increasing the experimental curve and its initial part of the attenuation, which satisfy the exponential approximation (10), were performed. That is, the fast component was approximated by the formula:

$$N(t)|_{t < t_k} \sim N_0 \{ \exp(-t / \tau_2) - \exp(-t / \tau_1) \} \quad (10)$$

The value of $t = t_k$ we determined by the linear approximation of the initial damping plot of the experimental curve by the least-squares method, as a boundary value satisfying the equation of the line:

$$\ln N(t) = a + bt. \quad (11)$$

The time distribution of the experimental points of the slow component we obtained because of subtracting the values of the fast component from the experimental values. Fig. 3 illustrates the above procedure.

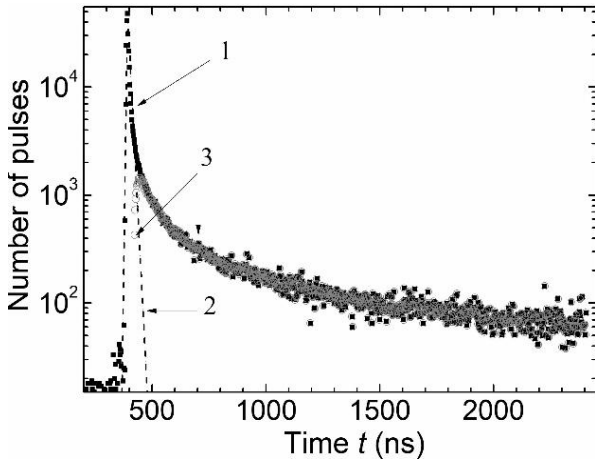


Fig. 3. The result of the approximation of the experimental points of the radioluminescence kinetics curves on the example of experimental points for stilbene polycrystalline ($25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) upon excitation of alpha particles from the ^{239}Pu source. 1 - experimental points, 2 - points of approximation of the fast component, 3 - points of the slow component.

Results and discussion

Fig. 4 - Fig. 6 demonstrate the results of studies of the radioluminescence pulse shape of some samples of organic scintillators. Each of the figures shows the results obtained for the above three types of radiation excitation. For a clear demonstration of the ratio of components to the overall pulse shape, each curve we normalized to its maximum.

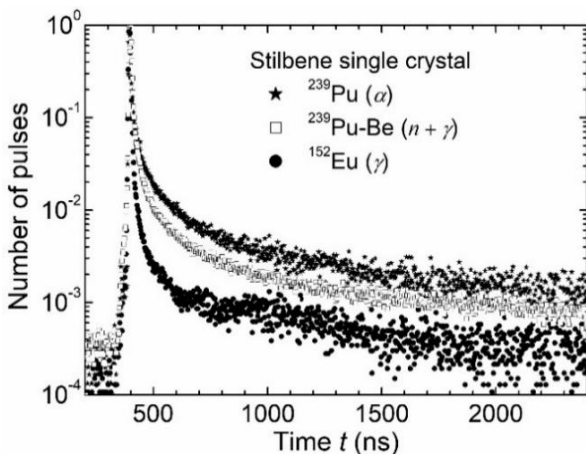


Fig. 4. Normalized curves of kinetics of stilbene single crystal ($D = 25 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ mm}$) when excited by ionizing radiation of different types: photons of gamma radiation of source ^{152}Eu - circles, fast neutrons and photons of gamma radiation of source $^{239}\text{Pu-Be}$ - squares, ^{239}Pu alpha particles source - stars.

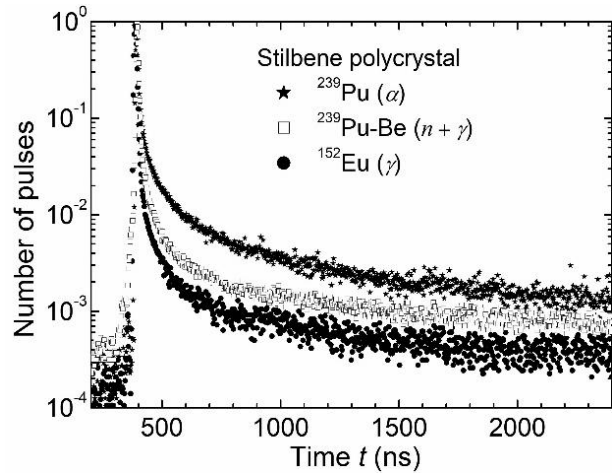


Fig. 5. Normalized curves of the radioluminescence kinetics of stilbene polycrystalline scintillator ($25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$). The designations are the same as in Fig. 4.

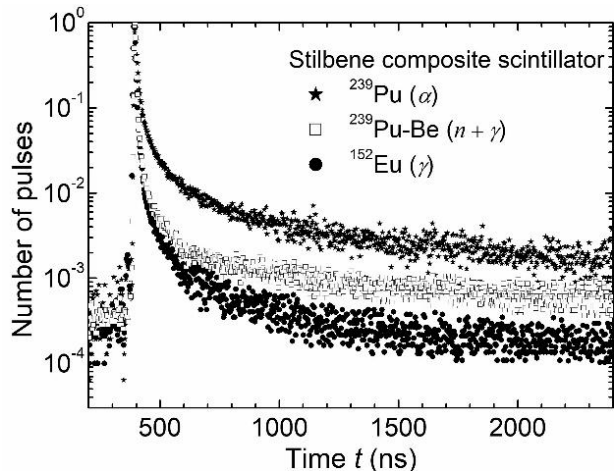


Fig. 6. Normalized curves of the kinetics of radioluminescence of a composite stilbene scintillator ($30 \times 30 \times 20 \text{ mm}^3$). The designations are the same as in Fig. 4.

The calculation of the areas under the curve for various components of the scintillation pulse led to the ratio of the contributions of the slow N_S and fast N_F components (12) of the scintillation pulse:

$$\rho = N_S / N_F. \quad (12)$$

Table 1 presents the calculation data of ρ - values (12).

The Table 2 shows the β_i values. These values are equal to the ratio ρ_i to ρ_γ , where ρ_γ are the ρ values obtained for excitation by gamma-excitation photons.

Table 1.

Sample	ρ value depending on the type of excitation		
	^{239}Pu	$^{239}\text{Pu-Be}$	^{152}Eu
Stilbene single crystal	0,46	0,29	0,14
Stilbene polycrystal	0,36	0,22	0,11
Stilbene composite scintillator	0,47	0,23	0,19
p-Terphenyl single crystal	0,36	0,17	0,13
p-Terphenyl composite scintillator	0,34	0,12	0,09
Anthracene composite scintillator	0,36	0,1	0,16

Table 2.

Sample	β value depending on the type of excitation		
	^{239}Pu	$^{239}\text{Pu-Be}$	^{152}Eu
Stilbene single crystal	3,3	2,1	1
Stilbene polycrystal	3,5	2	1
Stilbene composite scintillator	2,5	1,2	1
p-Terphenyl single crystal	2,7	1,3	1
p-Terphenyl composite scintillator	3,7	1,3	1
Anthracene composite scintillator	2,3	0,6	1

Conclusions.

The main results of the work are the following.

1. Heterogeneous scintillators have significant potential in terms of their use for the separation of ionizing radiation. The data obtained for these systems are close to those obtained for single-crystal samples.
2. Stilbene-based scintillators have the highest separation capability.
3. p-Terphenyl based scintillators are promising for separation problems.

4. Anthracene-based scintillators, given their high light output [1, 2], are perhaps best to use for detecting alpha particles.

Acknowledgements

We would like to thank Mrs. Khabuseva S.U. for measuring luminescence spectra, PhD N.L. Karavaeva for kindly provided samples of organic composite scintillators, and, of course, PhD I.V. Lazarev for the samples of organic single crystals and polycrystals.

References

1. J.B. Birks. The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, London, (1967), 662 p.
2. M. Pope, Ch. Swenberg. Electronic processes in organic crystals, Clarendon Press, Oxford (1982), 821 p.
3. N.Z. Galunov, V.P. Seminozhenko. Radiolyuminescentsiya organicheskikh kondensirovannykh sred. Teoriya i primenenie. 2-e izdanie, Naukova dumka, Kiev (2015), 464 s. [in Russian].
4. N.Z. Galunov, N.L. Karavaeva, O.A. Tarasenko. M. Korzik, A. Gektin (Eds.) Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies, Springer Proceedings in Physics 200, Springer. International Publishing AG (2017), p.195.
5. J. Iwanowska, L. Swiderski, M. Moszynski, T. Szczesniak, P. Sibczynski, N.Z. Galunov, N.L. Karavaeva. J. Instrum., (2011), v.6, P07007.
6. S.K. Lee, J.B. Son, K.H. Jo, B.H. Kang, G.D. Kim, H. Seo, S.H. Park, N.Z. Galunov, Y.K. Kim. J. Nucl. Sci. Technol., (2014), v.51, p.37.
7. I.F. Khromiuk. Tezy XV Vseukrainskoi studentskoi konferentsii "Fizyka ta naukovo-tehnichniy prohres", 22-24 kvitnia 2019 r., Kharkiv, Kharkivskiy natsionalnyi universytet imeni V.N. Karazina, (2019), s.22. [in Ukrainian]
8. I.F. Khromiuk. Tezy Mizhnarodnoi shkoly-seminaru dlia molodykh vchenykh «Funktsionalni materialy dlia tekhnichnykh ta biomedychnykh zastosovan», 09-12 veresnia 2019 r., selyshche Koropove, Zmiivskiy raion, Kharkivska oblast, Ukraina (2019), s.10.
9. O. Tarasenko, N. Galunov, N. Karavaeva, I. Lazarev, V. Panikarskaya. Radiat. Meas. (2013), v.58, p.61.
10. L.M. Bollinger, G.E. Thomas. Rev. Sci. Instrum., (1961), v.32, p.1044.
11. N.Z. Galunov, E.V. Martynenko. Radiat. Meas. (2007), v.42, p.715.

Effect of annealing on dislocation structure parameters of ultrafine-grained copper: comparative study by acoustic and x-ray methods

P.P. Pal-Val, I.S. Braude, L.N. Pal-Val, V.G. Geidarov

*B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine, 47 Nauki Ave., 61103 Kharkov, Ukraine
E-mail: palval@ilt.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0002-3287-973X

DOI: 10.26565/2222-5617-2019-30-02

The acoustic spectroscopy method and X-ray diffraction analysis were used to study the effect of severe plastic deformation (SPD) and subsequent annealing on the parameters of the dislocation structure of ultrafine-grained (UFG) FRTP (Fire Refining Tough Pitch) copper. To this end, the effect of SPD and subsequent annealing on the main parameters of the low-temperature Bordoni acoustic relaxation was studied in detail. Annealing was performed in the temperature range 90 – 430 °C, including the primary crystallization temperature of highly deformed copper $T_{\text{ann}} \approx 135$ °C. For all states of the samples, the estimates of the density of mobile dislocations ρ_m , which contribute to the low-temperature dynamic relaxation, are obtained. Annealing leads to the decrease in the dislocation density from $\rho_m \approx 1.7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ to $\rho_m \approx 1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$. In addition to the dislocation density, an estimate of the 1st order Peierls' stress $\tau_p = 19 \text{ MPa} \approx 2.5 \cdot 10^{-4} G$ (G – shear modulus) was also obtained from the acoustic measurements. In parallel with the acoustic measurements, the parameters of the dislocation structure of the samples were studied by X-ray diffraction. The values of the lattice parameter, the values of microdeformation, the average size of the coherent scattering region (CSR), and also the average density of dislocations were obtained. It turned out that the X-ray density of dislocations is two orders of magnitude higher than the values obtained from acoustic measurements. At the same time, the data on the effect of annealing obtained by both methods are in qualitative agreement with each other; in particular, a decrease in the dislocation density of the same order of magnitude is observed.

Keywords: severe plastic deformation, ultrafine-grained metals, acoustic spectroscopy, X-ray diffraction, low temperatures.

Вплив відпалу на параметри дислокаційної структури ультрадрібнозернистої міді: порівняльне дослідження акустичним та рентгенівським методами

П.П. Паль-Валь, І.С. Брауде, Л.Н. Паль-Валь, В.Г. Гейдаров

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

Методами акустичної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу вивчено вплив інтенсивної пластичної деформації (ІПД) і подальшого відпалу на параметри дислокаційної структури ультрадрібнозернистої (УДЗ) FRTP (Fire Refining Tough Pitch) міді. З цією метою детально вивчено вплив ІПД і наступного відпалу на основні параметри низькотемпературної акустичної релаксації Бордоні. Відпал проводився в інтервалі температур 90 - 430 °C, що включає в себе температуру первинної кристалізації сильнодеформованої міді $T_{\text{ann}} \approx 135$ °C. Для всіх станів зразків отримані оцінки щільності рухливих дислокацій, що дають внесок в низькотемпературну динамічну релаксацію. Відпал призводить до зменшення щільності дислокацій від значень $\rho_m \approx 1.7 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$ до $\rho_m \approx 1.5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$. Окрім щільності дислокацій, з акустичних вимірювань отримана оцінка напруги Пайерлса I роду $\tau_p = 19 \text{ МПа} \approx 2.5 \cdot 10^{-4} G$ (G – модуль зсуву). Паралельно з акустичними вимірами, проводилося дослідження параметрів дислокаційної структури зразків методом рентгенівської дифракції. Були отримані значення параметра решітки, значення мікродеформації, середній розмір області когерентного розсіювання (ОКР), а також середня щільність дислокацій. Виявилось, що рентгенівська щільність дислокацій на два порядки перевищує значення, отримані з акустичних вимірювань. У той же час дані щодо впливу відпалу, отримані обома методами, якісно узгоджуються між собою, зокрема, спостерігається таке ж по порядку величини зменшення щільності дислокацій.

Ключові слова: сильна пластична деформація, ультрадрібні метали, акустична спектроскопія, рентгенівська дифракція, низькі температури.

Влияние отжига на параметры дислокационной структуры ультразернистой меди: сравнительное исследование акустическим и рентгеновским методами

П.П. Паль-Валь, И.С. Брауде, Л.Н. Паль-Валь, В.Г. Гейдаров

Физико-технический институт низких температур им. Б. Веркина НАН Украины, пр-т Науки 47, 61103 Харьков, Украина

Методами акустической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучено влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) и последующего отжига на параметры дислокационной структуры ультрамелкозернистой (УМЗ) FRTP (Fire Refining Tough Pitch) меди. С этой целью детально изучено влияние ИПД и последующего отжига на основные параметры низкотемпературной акустической релаксации Бордони. Отжиг производился в интервале температур 90 – 430 °С, включающем в себя температуру первичной кристаллизации сильнодеформированной меди $T_{\text{ann}} \approx 135$ °С. Для всех состояний образцов получены оценки плотности подвижных дислокаций, дающих вклад в низкотемпературную динамическую релаксацию. Отжиг приводит к уменьшению плотности дислокаций от значений $\rho_m \approx 1.7 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$ до $\rho_m \approx 1.5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$. Кроме плотности дислокаций, из акустических измерений получена оценка напряжения Пайерлса I рода $\tau_p = 19 \text{ МПа} \approx 2.5 \cdot 10^{-4} G$ (G – модуль сдвига). Параллельно с акустическими измерениями, проводилось исследование параметров дислокационной структуры образцов методом рентгеновской дифракции. Были получены значения параметра решетки, значения микродеформации, средний размер области когерентного рассеяния (ОКР), а также средняя плотность дислокаций. Оказалось, что рентгеновская плотность дислокаций на два порядка превышает значения, полученные из акустических измерений. В то же время данные по влиянию отжига, полученные обоими методами, качественно согласуются между собой, в частности, наблюдается такое же по порядку величины уменьшение плотности дислокаций.

Ключевые слова: сильная пластическая деформация, ультрамелкозернистые металлы, акустическая спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей, низкие температуры.

Introduction

It is well known that highly fragmented metals and alloys obtained by the methods of severe plastic deformation (SPD) have thermodynamically non-equilibrium defect structures, the transition of which to the equilibrium state determines the instability of their most important functional and operational properties (strength, ductility, elastic properties, etc.). This circumstance confines the wide use of ultrafine-grained (UFG) and nanostructured (NS) metals and alloys obtained by SPD method as structural materials for industry, in particular, as structural elements in aerospace engineering and nuclear power engineering intended for operation under extreme operating conditions with frequent heat exchanges and/or under significant mechanical loads [1, 2].

These factors determine the importance of studying the stability of the microstructure of NS and UFG materials obtained by SPD methods, caused by both external factors (temperature, applied mechanical stresses) and those resulting from incompleteness of processes that occur during SPD. In the SPD process, practically all modes of plastic flow are activated: slip and multiplication of dislocations in all available dislocation systems, twinning (including multiple), grain-boundary slippage, competition between the processes of strain hardening and dynamic recovery is also observed. As a result, a huge number of deformation defects are created in the material – dislocations, twins, high-angle grain boundaries, vacancies, and pores that all are in the fields

of significant internal stresses created during SPD. The defect subsystem of UFG and NS metals is metastable, and in some cases non-equilibrium. External influences (temperature, applied alternating stresses, etc.) lead to a decrease in the density of dislocations, grain growth (recrystallization), vacancy annihilation, and, finally, contribute to relaxation of internal stresses.

Studying the influence of external factors on the stability of the properties of UFG metals provides valuable information on the evolution of their structure. In this work, the methods of acoustic spectroscopy and X-ray structural analysis were used to study the effect of annealing on the parameters of the dislocation structure of ultrafine-grained FRTP (Fire Refining Tough Pitch) copper, obtained using the SPD methods including hydroextrusion (HE) and drawing (D). The parameters of the dislocation structure of the UFG copper were determined from the data on the low-temperature Bordoni dynamic relaxation caused by the thermally activated generation of kink pairs in dislocations. Parameters of the dislocation structure were also obtained by determining the coherent scattering regions (CSR) and micro-distortions using X-ray diffraction. From these data, estimates of the average dislocation density in samples were obtained.

It should be noted that when studying the dislocation subsystems of crystals, the acoustic and X-ray methods provide information on the characteristics of substantially different parts of the entire dislocation ensemble. In acoustic experiments, the vibrations of the longest and most favorably located relative to the external alternating

stress mobile dislocations belonging to slip systems with a nonzero Schmid factor are excited. Accordingly, the parameters of a relatively small part of the moving dislocation segments are determined. In the X-ray measurements, on the contrary, the parameters of the dislocation subsystem are determined over the entire dislocation ensemble in the crystal. As a result, in the first case we get underestimated, and in the second case, overestimated data on the density of dislocations.

A comparative study of the change in the density of dislocations by X-ray and acoustic methods makes it possible to obtain information on changes in both the total density of the dislocation ensemble and the density of its most mobile part as a result of external impact. As the latter, in this work, isothermal annealing of samples at elevated temperatures was used.

2. Experimental details

2.1. Preparation and characteristics of samples. We studied samples of ultrafine-grained (UFG) technically pure fire-refined (FRTP) copper with a purity of 99.95% obtained as a result of combined severe plastic deformation (SPD) that includes multiple hot and cold hydrostatic extrusion (HE) and drawing (D) (for more details see [3]). The technological sequence of operations during the sample preparation is presented in Table 1. The total reduction of the starting material was 96.6%, and the total deformation was $e_{\Sigma} = 6.77$. The average grain size was decreased down to $\bar{d} \sim 200\text{--}300$ nm.

Table 2.

Sample preparation.

№ / №	Procedure	D , mm	Reduction, %	e_{Σ}
1.	Start of processing	59	0	0
2.	Hot extrusion	43	27.1	0.633
3.		28	52.5	1.491
4.		22.5	61.9	1.928
5.	Ageing at 20 °C, 10 months	22.5	61.9	1.928
6.	Hot extrusion	18.8	68.1	2.287
7.	Cold extrusion	13	78.0	3.025
8.	Annealing at 150 °C, 30 min.	13	78.0	3.025
9.	Cold hydroextrusion	10	83.1	3.550
10.		8	86.4	3.996
11.		6	89.8	4.572
12.		4	93.2	5.382
13.	Drawing	2	96.6	6.769

D is the diameter of the copper billet.

2.2. Acoustic measurements. Information on the dynamic characteristics of moving dislocations has been

obtained by a detailed analysis of the parameters of the low-temperature Bordoni dislocation acoustic relaxation in copper [4-8]. Acoustic measurements were carried out by the two-component composite vibrator method [9]. In samples with a length of about 25 mm and a diameter of 2 mm, longitudinal standing waves at frequencies $f \approx 73$ kHz were excited using a piezoelectric quartz transducer; in this case, the wave vector of ultrasound coincided with the direction of hydroextrusion and drawing. The temperature dependences of the logarithmic decrement δ (T) and the dynamic Young's modulus $E(T)$ were measured in the temperature range 5 – 310 K in the amplitude-independent region with a constant amplitude of ultrasonic deformation $\varepsilon_0 \approx 1 \cdot 10^{-7}$. The rate of temperature changes was ~ 1 K/min.

2.3. X-ray measurements. To study the structure of polycrystalline materials, in particular, the sizes of coherent scattering regions and microstrains, there several X-ray techniques based on the analysis of the nature of the broadening of X-ray diffraction lines were developed. In this work, we used a method of an approximation of the shape of the X-ray line profile by standard broadening functions. The study was carried out using DRON-2.0 diffractometer in copper radiation with a $K\alpha$ nickel filter. First, the parameters of the dislocation structure of the initial samples were studied immediately after the SPD procedure. Then the samples were annealed, and after each annealing, the measurement cycle was repeated. Processing of the obtained diffraction patterns was carried out according to the standard procedures [10-12]. The broadening effects were separated graphically by plotting the Williamson-Hall graph. From the intercept on the ordinate axis, the average CSR size $\langle D \rangle$ was determined and from the slope of the graph the microstrain ε was determined. Based on these data, the average values of the dislocation densities ρ_{av} were calculated.

2.4. Annealing procedure. After carrying out acoustic and X-ray measurements on the as-prepared samples, they were subjected to isothermal annealing with at elevated annealing temperatures in the temperature range $90 \text{ }^\circ\text{C} < T_{ann} < 430 \text{ }^\circ\text{C}$. Samples were annealed for 30 min in vacuum. The annealing temperature range was chosen in such a manner that the primary recrystallization temperature in highly deformed copper $T_R \approx 135 \text{ }^\circ\text{C}$ fell into this interval. Because of the fact that the behavior of the dynamic Young's modulus E in annealed samples prepared by hydroextrusion and drawing drastically differed from the behavior of E in ECAP-treated copper [3, 13, 14], the annealing temperature range was extended towards higher temperatures. The annealing temperature step was 20 – 50 K and depended on changes in the

measured values as a result of annealing. After each annealing, the cycle of acoustic and X-ray measurements was repeated.

3. Results and discussion

Peak Bordoni. When studying the temperature dependences of the logarithmic decrement $\delta(T)$ in the samples of UFG copper, a pronounced peak of internal friction was found, localized at a temperature of $T_{P1} \approx 82$ K at an ultrasound frequency of $f \approx 73$ kHz (curve 1 in Fig.1a).

On the low-temperature side of this peak, a small satellite of the main peak was also observed at $T_{P2} \approx 35$ K. It was found that the temperatures of the peaks T_{P1} and T_{P2} increase with increasing the vibration frequency. This indicates that these peaks are due to thermally activated dynamic relaxation processes. For a simple Debye-type relaxation process with a single relaxation time, we can write

$$\delta_r = 2\delta_{r\max} \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

where δ_r is the relaxation component of the logarithmic decrement, $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency.

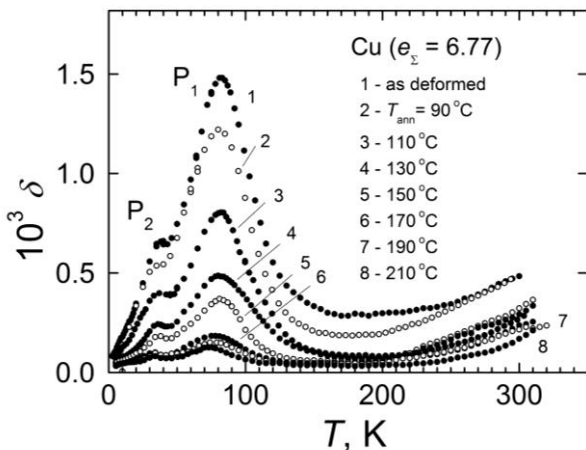


Fig. 1. Temperature dependences of the logarithmic decrement $\delta(T)$ in the FRTP copper sample immediately after SPD with the total true strain $\epsilon_s = 6.77$ (curve 1) and after a series of anneals at successively elevated temperatures (curves 2–8).

The relaxation contribution to the measured decrement δ_r reaches its maximum value $\delta_{r\max} = \pi\Delta_0/2$ at $\omega\tau(T_p) = 1$, Δ_0 is the relaxation strength, T_p is the peak temperature. Since in this experiment the measurement frequency f with temperature varies insignificantly, the temperature dependence $\delta_r(T)$ is mainly determined by the

temperature dependence of the relaxation time $\tau(T)$, which for thermally activated relaxation with activation enthalpy H and an attempt period τ_0 is described by the well-known Arrhenius' expression

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(H/kT), \quad (2)$$

here k is the Boltzmann constant. Thus, the temperature dependence of the relaxation component of the logarithmic decrement may be represented as

$$\delta_r(T) \approx \delta_{r\max} \operatorname{sech} \left\{ \frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right\}. \quad (3)$$

It should be noted that expression (3) is valid only for the relaxation processes with a single relaxation time and in the assumption $f = \text{const}$). The activation enthalpy H and the attempt period τ_0 can be determined from measurements at several frequencies and then plotting $\ln(\omega)$ as a function of the inverse peak temperature $1/T_p$:

$$\ln \omega = \ln(\tau_0^{-1}) - \frac{H}{k} T_p^{-1}(\omega). \quad (4)$$

By measuring at the 1st, 3rd, and 5th harmonics of the quartz transducer fundamental frequency, the average values of the activation enthalpy H and the attempt period τ_0 were determined for the P_1 and P_2 peaks: $H_1 = 0.09$ eV, $\tau_{01} = 6 \cdot 10^{-12}$ s and $H_2 = 0.017$ eV, $\tau_{02} = 1 \cdot 10^{-9}$ s, respectively. These values are close to the activation parameters of the Bordoni and Niblett-Wilks peaks earlier observed in single crystals and coarse-grained polycrystals of copper [7].

According to the well-established theoretical concepts of A. Seeger [5, 6], it can be argued that the peaks P_1 and P_2 are caused by the thermally activated motion of dislocations in the Peierls' potential reliefs of the first and second order. The microscopic mechanism responsible for the appearance of the P_1 peak is the thermally activated nucleation of kink pairs in dislocation lines (overcoming Peierls' potential barriers of the first order). The low-temperature peak P_2 may be the result of thermally activated diffusion of geometric kinks in dislocations in the secondary Peierls' relief.

Annealing of samples of the UFG copper at temperatures lower and higher than the primary recrystallization temperature led to substantial changes in the parameters of the dynamic Bordoni relaxation (see Figs. 1, 2 a,b).

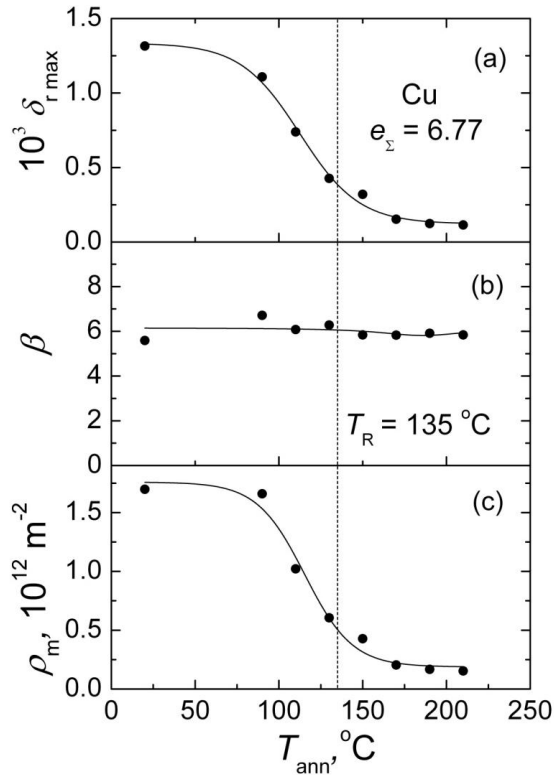


Fig. 2. The effect of annealing on (a) the height $\delta_{r \max}$ of the Bordoni peak, (b) the parameter of the distribution β of the relaxation time (peak width, see text) and (c) the mobile dislocations density ρ_m . T_R is the primary recrystallization temperature of highly deformed copper.

First of all, a significant and systematic decrease in the height of the relaxation component of the P_1 peak with increasing annealing temperature T_{ann} should be noted (Fig. 2a). It is known that the height of the dynamic relaxation peaks is determined by the product of the number of acting elementary relaxation entities and their individual contribution to the relaxation. For the Bordoni peak, it was shown [4] that the upper limit of its height $\delta_{r \max}$ is determined by the expression

$$\delta_{r \max} = \frac{\pi L^2 \rho_m}{24}, \quad (5)$$

here L is the average length of the dislocation segments and ρ_m is the density of mobile dislocations contributing to the dynamic relaxation. This allows one to obtain with certain omissions an estimate of the dislocation density:

$$\rho_m = \frac{24 \delta_{r \max}}{\pi L^2}. \quad (6)$$

It should be noted that the use of the experimentally observed $\delta_{r \max}$ in the expression (6) leads to a very underestimated value of the dislocation density. This is

due to the fact that the observed peaks of dynamic relaxation often turn out to be much wider than expression (1) predicts for Debye-type relaxation with a single τ [8]. The broadening of the relaxation peak is accompanied by a decrease in its height and may have various reasons, among which one of the main ones is the presence of a spectrum of relaxation times τ , due to the existence of nonequivalent conditions for the motion of elementary relaxators in a real crystal. The mechanism of broadening of peaks and a decrease in their height due to a spread in relaxation times was considered in detail by Nowick and Berry [8], who used the Gaussian distribution of the variable $z = \ln(\tau/\tau_m)$, where τ_m is the average relaxation time at a given temperature. The probability density of this distribution is

$$\Phi(z) = \frac{\exp\left\{-\left(z/\beta\right)^2\right\}}{\beta\sqrt{\pi}}, \quad (7)$$

here β is a parameter characterizing the width of the distribution of the relaxation time (for $z = \beta$ the value 2β is equal to the width of the distribution at a relative height $1/e$). Taking into account the distribution of τ , expression (3) takes the form:

$$\delta_r = \frac{\delta_{r \max}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-u^2] \operatorname{sech}(x + \beta u) du, \quad (8)$$

where $u = z/\beta$, $x = \ln(\omega\tau_m)$ (if in the experiment the oscillation frequency varies at a constant temperature) or

$$x = \frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \quad (9)$$

in the case when in the experiment changes the temperature but the oscillation frequency remains almost constant.

For $\beta > 0$, the width of the experimentally observed peak increases and the height decreases. This should be taken into account when treating the results of the experiment in order to obtain quantitative information on parameters of the elementary relaxators (in particular, the parameters of the dislocation subsystem). Empirical expressions were obtained in [15] for dynamic relaxations of the Debye and Koiwa-Hasiguti types which allow one to determine from the experiment the values of β and a corresponding decrease in the height of the relaxation peak. By numerical methods, a relationship was established between β and the ratio r

$$\beta = (r-1)^{0.366} + 1.493(r-1), \quad (10)$$

$$r = \frac{\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})(\beta)}{\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})(0)}. \quad (11)$$

Here $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})(0)$ and $\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})(\beta)$ are the peak widths when $\beta = 0$ and $\beta > 0$, respectively. The width of the Debye peak can be determined from the expression [7]:

$$\Delta(1/T_{0.5}^{\mp})(0) = 2.725k/H. \quad (12)$$

The decrease in the height of the Debye peak with an increase in β is described by the expression

$$\delta_{r \max}(\beta) = \delta_{r \max}(0) \left(0.05 + \frac{0.45}{1 + 0.233\beta^{1.59}} \right) \quad (13)$$

and should be taken into account when determining the dislocation density by the height of the Bordoni peak. In Fig. 2b, the dependence of β on the annealing temperature T_{ann} is shown, and in Fig. 2c the density of mobile dislocations is presented which was obtained taking into account expression (13). It is appropriate to note here that the height of the Bordoni peak in UFG copper obtained by equal channel angular pressing (ECAP) [14] turned out to be several times higher than in the present work. This may indicate that, when using ECAP, the dynamic recovery processes are less intensive than during hydroextrusion and drawing and a higher dislocation density is created in the samples.

In addition to the dislocation density, the study of the Bordoni relaxation can provide important experimental information on other parameters of the dislocation structure of the metal under study, in particular, on the characteristics of the interaction of dislocations with the crystal lattice and overcoming by moving dislocations the Peierls' potential relief.

According to Seeger's theory and its subsequent modifications [4, 6, 7], the activation enthalpy H of the Bordoni peak is approximately equal to the energy required for the formation of a pair of kinks of opposite signs at the dislocation

$$H \approx 2W_k, \quad (14)$$

where W_k is the energy of a single kink formation equal to

$$W_k = \frac{4a_p}{\pi} \left(\frac{Ca_p b \tau_p}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Here $C = Gb^2/2$ is the linear energy of the dislocation, a_p is the period of the Peierls' potential relief, b is the module of the Burgers vector, G is the shear modulus, and τ_p is the Peierls stress calculated in terms of a simple

model (Peierls' sinusoidal potential) without taking into account thermal activation and quantum effects. Using (14) and (15), an estimate of the Peierls' stress for the UFG copper was obtained:

$$\tau_p = \frac{\pi^3 H^2}{16a_p^3 b^3 G} = 19 \text{ МПа} \approx 2.5 \cdot 10^{-4} G. \quad (16)$$

When calculating with (16), the following values were used: $H = 0.09 \text{ eV}$, $a_p \approx b = 2.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $G = 75.5 \text{ GPa}$.

3.2. X-ray diffraction analysis. The results of X-ray diffraction measurements are shown in Fig. 3.

Fig. 3a shows the changes in the lattice parameter a of UFG copper during annealing. Annealing leads to an increase in the lattice parameter by 1.2% in the range of annealing temperatures near 150 °C with a subsequent exit to the plateau starting from $T_{\text{ann}} \approx 200 \text{ °C}$. It should be noted that the value of a in the SPD treated samples is noticeably lower, and in the annealed samples it is noticeably higher than in the samples of coarse-grained well-annealed copper. The reason may be the presence of internal stress fields created during SPD processing and their evolution during annealing (see Fig. 3 b).

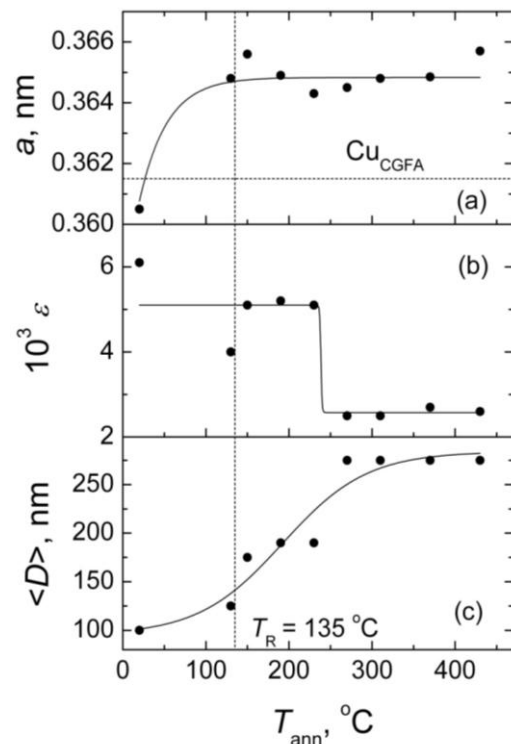


Fig. 3. The effect of annealing on: (a) the lattice parameter a , (b) microdistortion ε in the lattice, (c) the mean CSR diameter $\langle D \rangle$. The horizontal dashed line shows the value of a in coarse-grained fully annealed copper and the vertical one shows the temperature of primary crystallization of highly deformed copper.

Calculated X-ray parameters, the microstrains ε (Fig. 3b) and the mean size of CSR $\langle D \rangle$ (Fig. 3c), show that

the SPD technology used for wire producing leads to high microstrains ($\varepsilon \approx 6 \cdot 10^{-3}$) and small values of the CSR (domain size is about 100 nm at the average grain size of ~ 200 nm.). As a result of sample annealing, the microstrains decrease and the mean size of CSR increases. First may be due to both lowering dislocation density as well as to recrystallization processes at annealing temperatures $T_{\text{ann}} > T_R$. The latter is caused mainly by recrystallization. As it was established in [3], copper wires prepared by hydroextrusion and drawing have strong crystallographic texture that significantly changes during annealing at $T_{\text{ann}} > T_R$.

The integrated average dislocation density ρ_{av} obtained from the X-ray diffraction experiments appears to be almost 2 orders of magnitude higher than the density of mobile dislocations ρ_m given by the acoustic spectroscopy method (Fig. 4).

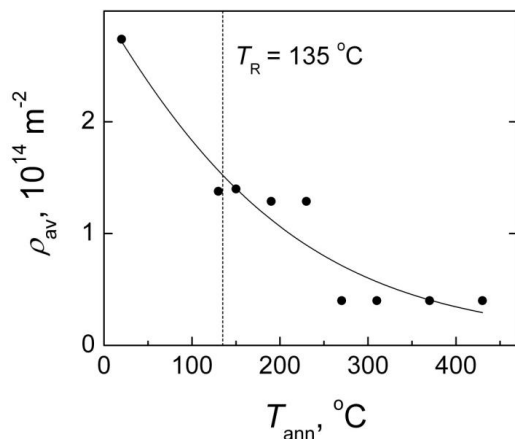


Fig. 4. Change in the average dislocation density in the samples of UFG copper obtained by X-ray diffraction. The dashed line shows the primary crystallization temperature of highly deformed copper.

In addition, the temperature range, in which the most intensive changes in the dislocation density occurs, in the X-ray experiment is shifted by 30–40 °C towards higher temperatures. However, it can be argued that the data on the effect of annealing on the dislocation density obtained by both methods are in qualitative agreement with each other; in particular, a decrease in the dislocation density of the same order of magnitude is observed.

Conclusions

1. Acoustic spectroscopy and X-ray diffraction methods have been used to study the effect of annealing on the parameters of the dislocation structure of the UFG copper obtained by hydroextrusion and drawing. Annealing was carried out in the temperature range 90–430 °C, including the primary recrystallization temperature of highly deformed copper $T_R \approx 135$ °C.

2. From acoustic measurements, an estimate of the

density of mobile dislocations ρ_m which contribute to the low-temperature dynamic relaxation of Bordoni was obtained. It turned out to be 5 times lower than in the UFG samples of copper obtained using equal channel angular pressing (ECAP).

3. As a result of annealing, the density of mobile dislocations decreases by almost an order of magnitude. The most intense decrease in ρ_m occurs at annealing temperatures near the primary recrystallization temperature of highly deformed copper.

4. From acoustic measurements, an estimate of the 1st order Peierls' stress in copper was also obtained: $\tau_p = 19 \text{ MPa} \approx 2.5 \cdot 10^{-4} G$.

5. In parallel with the acoustic measurements, the average integral dislocation density ρ_{av} of the annealed samples was investigated by X-ray diffraction, which turned out to be two orders of magnitude larger than the value ρ_m obtained from acoustic measurements.

6. Despite the quantitative difference, the data on the effect of annealing on the dislocation density obtained by both methods are in qualitative agreement with each other, in particular, with an increase in the annealing temperature, a decrease in the dislocation density of the same order of magnitude is observed.

References

1. Y. Estrin, A. Vinogradov. *Acta Mater.*, 61, 782 (2013).
2. T.G. Langdon. *Acta Mater.*, 61, 7035 (2013).
3. P.P. Pal-Val, Yu.N. Loginov, S.L. Demakov, A.G. Illarionov, V.D. Natsik, L.N. Pal-Val, A.A. Davydenko, A.P. Rybalko. *Mater. Sci. & Eng.*, A618, 9 (2014).
4. D. Niblett. *Pik Bordoni v granecentrirovannykh kubicheskikh metallakh*. V kn. *Fizicheskaya akustika*, red. U. Me'zon, Mir, M. (1969), t. III, ch. A., s. 99.
5. A. Zeger, P. Shiller. *Peregiby' na dislokacziyakh i ikh vliyanie na vnutrennee trenie v kristallakh*. V kn. *Fizicheskaya akustika*, red. U. Me'zon, Mir, M. (1969), t. III, ch. A. s. 428.
6. A. Seeger. *J. de Phys. Colloq.*, 32 (C2), C2-193 (1971).
7. R. De Batist. *Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids*, North Holland, Amsterdam (1972), 477 p.
8. A. Novik, B. Berri. *Relaksaczionny'e yavleniya v kristallakh*, Atomizdat, M. (1975), 472 s.
9. V.D. Natsik, P.P. Pal-Val, S.N. Smirnov. *Acoust. Phys.*, 44, 553 (1998).
10. G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Met.*, 1, 22 (1953).
11. L.I. Mirkin. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov*, Fizmatizdat, M. (1961), 862 s.
12. L.S. Palatnik. *Struktura i fizicheskie svoystva tverdogo tela*, Vishha shkola, K. (1983), 264 s.
13. P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val. *Metal Sci. Heat Treatment.*, 54, 234 (2012).
14. I.S. Golovin, P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val, E.N. Vatazhuk, Y. Estrin. *Solid State Phenom.*, 184, 289 (2012).
15. P.P. Pal-Val, L.N. Pal-Val, A.P. Rybalko, E. N. Vatazhuk. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 4170187 (12 p.) (2018).

The possibility to obtain ZnSe crystals with high structural perfection for cryogenic bolometric technics

I.A. Rybalka^{1,2}, I.A. Tupitsyna^{1,2}, B.V. Grynyov^{1,2}, R.V. Vovk¹, M.V. Kislitsa¹,
G.Ya. Khadzhai¹, Yu.I. Boyko¹

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

*2 Institute for Scintillation Materials National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky ave., 61072 Kharkiv, Ukraine
ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0003-1700-0173

DOI: 10.26565/2222-5617-2019-30-03

In this work the samples of ZnSe zinc selenide crystal grown from the melt by Bridgman method from high-purity (chemical and radio) raw materials were studied for further use in experiments on the search for neutrinoless double beta decay. The microstructure of the test samples was studied. Chemical selective etching, first of all, has allowed to determine the nature of distribution and sizes of area twinning, as well as the etch pits along twins boundaries. It is shown the figures found by chemical etching are the dislocation exits to the studied crystal surface. The dislocation density was estimated by counting the dislocation etch pits on the plane perpendicular to the growth direction and was 10^4 cm^{-2} . As a rule, thermophysical conditions of ZnSe crystal growth, as well as high concentration of foreign inclusions and impurities in the crystal significantly affect the formation of twins and growth dislocations and are the cause of the optical, electrical, and mechanical heterogeneity of the material. The optical and electrical characteristics of the samples were measured. The absorption bands observed in the optical transmission spectra of the visible and IR ranges gave important information about the presence of local defects and impurities in the crystal, namely in 470÷550 nm and 580÷650 nm regions – absorption by point defects and in 3÷15 μm region – Fe^{2+} , CSe and CSe_2 absorption. The total transmission level in the visible range reached 60 %, which is lower than the theoretical one and due to scattering by defects. The phonon thermal conductivity of ZnSe sample was measured in the temperature range 5÷298 K. Based on the approximation of obtained temperature dependences of the thermal conductivity, it was shown that the phonon mean free path at low temperatures is comparable with the distance between twins' boundaries in the sample.

Keywords: ZnSe crystal, twins, dislocations, optical transmission, thermal conductivity.

Можливість отримання кристалів ZnSe з високою структурною досконалістю для криогенної болOMETричної техніки

I.A. Рибалка^{1,2}, I.A. Тупіцина^{1,2}, Б.В. Гриньов^{1,2}, Р.В. Вовк¹, М.В. Кислиця¹,
Г.Я. Хаджай¹, Ю.І. Бойко¹

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

2 Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, пр-т Науки, 60, Харків 61072, Україна

В роботі досліджено зразки кристалу селеніду цинку ZnSe, що вирощено з розплаву методом Бріджмена з високочистої (хімічно та радіаційно) сировини, для подальшого використання в експериментах з пошуку безнейтринного подвійного бета-розпаду. Вивчено мікроструктуру досліджуваних зразків. Хімічне вибіркоче травлення, в першу чергу, дозволило виявити характер розподілу та розміри двійникових областей, а також фігури травлення вздовж границь двійників. Показано, що виявлені за допомогою хімічного травлення фігури є виходами дислокацій на досліджувану поверхню кристалу. Оцінена щільність дислокацій шляхом підрахунку дислокаційних ямок травлення на площині, перпендикулярній напрямку росту, яка склала 10^4 см^{-2} . Як правило, теплофізичні умови вирощування кристалу ZnSe, а також висока концентрація сторонніх включень та домішок у кристалі суттєво впливають на формування двійників і ростових дислокацій та є причиною оптичної, електричної, механічної неоднорідності матеріалу. Проведено вимірювання оптичних та електричних характеристик зразків. Смуги поглинання, що спостерігалися в спектрах оптичного пропускання у видимому та ІЧ діапазонах, дали важливу інформацію про наявність локальних дефектів і домішок в кристалі, а саме, в областях 470÷550 нм й 580÷650 нм – поглинання точковими дефектами, та в області 3÷15 мкм – поглинання Fe^{2+} , CSe і CSe_2 . Загальний рівень пропускання у видимому діапазоні досягав 60 %, що нижче теоретичного, й це пов'язано з розсіюванням на дефектах. Проведено вимірювання фоновної теплопровідності зразка ZnSe в інтервалі температур 5÷298 К. За результатами апроксимації отриманих температурних залежностей теплопровідності показано, що довжина вільного пробігу фононів при низьких температурах є порівняною з відстанню між границями двійників в зразку.

Ключові слова: кристал ZnSe, двійники, дислокації, оптичне пропускання, теплопровідність.

© Rybalka I.A., Tupitsyna I.A., Grynyov B.V., Vovk R.V., Kislitsa M.V., Khadzhai G.Ya., Boyko Yu.I., 2019

Возможность получения кристаллов ZnSe с высоким структурным совершенством для криогенной болометрической техники

И.А. Рыбалка^{1,2}, И.А. Тупицина^{1,2}, Б.В. Гринёв^{1,2}, Р.В. Вовк¹, М.В. Кислица¹,
Г.Я. Хаджай¹, Ю.И. Бойко¹

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

² Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, пр. Науки, 60, Харків 61072, Україна

В работе исследованы образцы кристалла селенида цинка ZnSe, выращенного из расплава методом Бриджмена из высокочистого (химически и радиационно) сырья, для дальнейшего использования в экспериментах по поиску безнейтринного двойного бета-распада. Изучена микроструктура исследуемых образцов. Химическое избирательное травление, в первую очередь, позволило выявить характер распределения и размеры двойниковых областей, а также фигуры травления на границах двойников. Показано, что выявленные с помощью химического травления фигуры являются выходами дислокаций на исследуемую поверхность кристалла. Оценена плотность дислокаций путем подсчета дислокационных ямок травления на плоскости, перпендикулярной направлению роста, которая составила 10^4 см^{-2} . Как правило, теплофизические условия выращивания кристалла ZnSe, а также высокая концентрация инородных включений и примесей в кристалле существенно влияют на формирование двойников и ростовых дислокаций и являются причиной оптической, электрической, механической неоднородности материала. Проведены измерения оптических и электрических характеристик образцов. Наблюдаемые в спектрах оптического пропускания в видимом и ИК диапазонах полосы поглощения дали важную информацию о наличии локальных дефектов и примесей в кристалле, а именно, в областях $470\div 550 \text{ нм}$ и $580\div 650 \text{ нм}$ – поглощение точечными дефектами, и в области $3\div 15 \text{ мкм}$ – поглощение Fe^{2+} , CSe и CSe_2 . Общий уровень пропускания в видимом диапазоне достигал 60 %, что ниже теоретического, и это связано с рассеянием на дефектах. Проведены измерения фоновой теплопроводности образца ZnSe в интервале температур $5\div 298 \text{ К}$. По результатам аппроксимации полученных температурных зависимостей теплопроводности показано, что длина свободного пробега фононов при низких температурах сопоставима с расстоянием между границами двойников в образце.

Ключевые слова: кристалл ZnSe, двойники, дислокации, оптическое пропускание, теплопроводность.

Introduction

One of fundamental problems of high-energy physics today is study of rare events processes (double beta decay and other rare nuclear decay events). Whatever of the nature of such processes, the general conditions for their experimental proof are: development of the conditions for obtaining detectors which guarantee an extremely low (ideally zero) radiation background; creation of detectors with extremely high sensitivity. For the construction of new highly sensitive detectors, very often crystals are used as for the cryogenic bolometric technique. The cryogenic bolometric technique is one of the promising experimental approaches in neutrinoless double beta decay (0νDBD) experiments because of the achievable excellent energy resolution and high detection efficiency [1]. The crystals what used in this case, in addition to low concentration of radioactive impurities must have a perfect crystal structure to provide high sensitivity of the detector.

In recent years, zinc selenide ZnSe has been considered as the most promising material for use in scintillation bolometers in double beta decay experiments [2]. Today, the first part of the obtained ZnSe enriched crystals with ^{82}Se selenium isotope is successfully undergoing bolometric tests in the underground Laboratori Nazionali del Gran Sasso (Italy) [3] as part of LUCIFER project [4], that opens up prospects for the further widespread use of this material as scintillation detector in 0νDBD experiments. However, the questions of influence of defect various types in these crystals on phonon and scintillation signals at low temperatures

remain unexplored. The solution of these problems will optimize the technology for producing crystals and increase the cryogenic detectors sensitivity.

This article reports on the possibility to obtain high purity ZnSe crystals with high degree of structural perfection for use in scintillation bolometers and study of neutrinoless double beta decay.

Experimental methodology

ZnSe crystals were grown from the melt using the vertical Bridgman technique in the graphite crucibles with a diameter of 50 mm under inert gas of argon at a pressure up to $15 \cdot 10^6 \text{ Pa}$; the crystallization speed was 1 mm/h; the temperature in the melt zone – up to 1850 K; the melt overheating value ΔT was varied in $30\div 200 \text{ K}$ range. The crystals were grown from stoichiometric ZnSe powder, which we synthesized in [3] by gas-phase synthesis from elemental Zn and Se with high chemical and radio purity. Chemical purity and radio-purity analysis of Zn and Se elements and ZnSe crystal were performed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and High-resolution gamma-ray spectrometry with cooled hyperpure germanium (HPGe) at Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (Italy) and at Laboratori Nazionali del Gran Sasso (Italy) and were shown in the work [3]. Chemical purity of ZnSe crystal was 9,5 ppm, radio purity was 14,56 mBq/kg.

Microstructure defects were studied with an optical microscope. The fine structure of the crystal was investigated using chemical selective etching method. The effect of various etchants on the test ZnSe crystals was

studied. The composition solution: HNO_3 (1 part), CrO_3 (2 parts) and H_2O (3 parts) under the etching mode $T = 368 \text{ K}$ and $t = 10 \text{ min}$, was optimal for chemical polishing; and the composition solution: HCl (2 parts) and CrO_3 (1 part) under the etching mode $T = 293 \text{ K}$ and $t = 10 \text{ min}$ – the most effective etchant for dislocation detecting.

The transmission spectrum in the visible region was measured using Shimadzu UV mini-1240 spectrophotometer operating in the range $200\div 1100 \text{ nm}$ with 1 nm resolution. The transmission spectrum in the IR region was measured using Shimadzu Fourier Transform Infrared spectrophotometer IR Affinity-1 operating in the range $7800\div 350 \text{ cm}^{-1}$ ($1,3\div 28,5 \mu\text{m}$) with 2 cm^{-1} resolution. ZnSe sample with size $10\times 10\times 2 \text{ mm}$ was optically polished on parallel planes $10\times 10 \text{ mm}$.

The electric resistivity of ZnSe sample with $10\times 10\times 2 \text{ mm}$ dimensions were measured by classic 4 probes method. The current and the voltage were measured with a V7-35 electronic voltmeter at the room temperature. The electric resistivity value was calculated by the formula: $\rho = 2sU/I$, where s is the distance between sensitive contacts. ZnSe electric resistivity was measured in the range from $10 \Omega\cdot\text{cm}$ to $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ at the supply voltage of the current circuit from 5 V to 300 V and at the sensitivity of the V7-35 voltmeter of the current 1 nA and the voltage $1 \mu\text{V}$.

The thermal conductivity of a sample $60\times 3\times 3 \text{ mm}$ in size was measured by the stationary uniaxial heat flow method in the temperature range $5\div 298 \text{ K}$. The heat flow was directed along the crystallographic direction [100].

Results and discussion

In this work we have studied samples cut from a ZnSe undoped crystal $\varnothing 50 \text{ mm}$ and $l = 100 \text{ mm}$ in size, obtained by the technology described in [3]. The crystal structure was a single crystal ingot with the presence of large twin regions oriented at 45° angle to the growth axis.

It is known [5] that ZnSe is a compound with tetrahedral atomic coordination, which may have the structure of sphalerite (S) or/and wurtzite (W). The type of structure for ZnSe is determined by many factors: crystallometric stability criterion [5] and degree of ionicity [6], deviations from stoichiometry [7] and equilibrium crystallization conditions [8], and the doping of controlled impurities [9, 10]. It is known [11] that during the growth of undoped ZnSe crystals from the melt a wurtzite-sphalerite ($W\rightarrow S$) phase transition proceeds, which temperature is 1693 K at heating and 1683 K at cooling. Due to the incompleteness of the $W\rightarrow S$ phase transition one-dimensional disordering of the crystal lattice S occurs, which leads to the formation of the twins and packing defects of twinning type.

Obvious evidence of the presence of twins in the studied crystals associated with the polymorphic transformation in the solid phase, first of all, is the presence of characteristic inclined bands on the side surface of the grown ingots [12]. This is explained by the different orientations of the reflective surfaces (110) and microcavities due to thermal etching. Such bands, which we have observed by an optical microscope at low magnification, are shown in Fig. 1a during thermal etching of the side surface and in Fig. 1b during chemical etching of the cross section crystal. The width of a single band can be from $1 \mu\text{m}$ to several millimeters.

Chemical selective etching, first of all, has allowed to determine the nature of distribution and sizes of area twinning. In Fig. 1b and Fig. 2a the microstructure of sections perpendicular to the growth direction of ZnSe crystal are shown, on which a clear block twin structure is visible. The bands of the twins are characterized by change in the contrast of the image, since the reorientation of the crystal lattice in the twin (and the possible change in the density of atoms on its surfaces) causes the deviate of the light beam reflected from the crystal surface in microscope. The boundaries of twins are areas of segregation of chemical impurities, which in turn lead to generator of new structural defects. So, we have observed the formation of etching figures along the boundaries of twins, as shown in Fig. 2b.

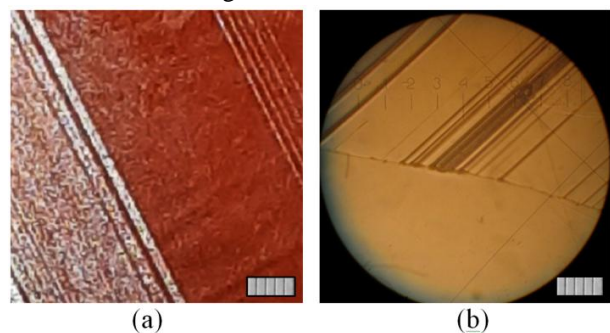


Fig. 1. Twinning bands – boundaries of twin blocks in ZnSe: a – during thermal etching on the side surface of the crystal (\blacksquare 1 mm); b – during chemical etching on the cross section crystal (\blacksquare 50 μm).

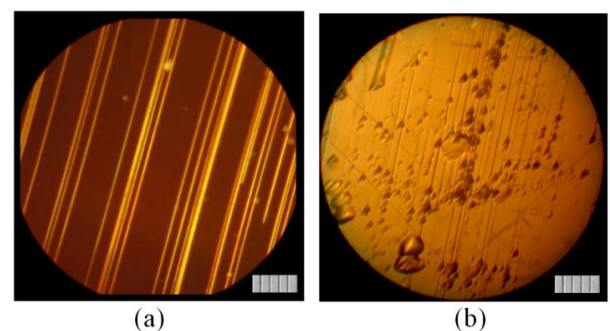


Fig. 2. Structural defects on the cross section ZnSe crystal, detected by chemical selective etching method (\blacksquare 50 μm): a – during chemical polishing; b – during chemical etching of dislocations.

The figures found by chemical etching are the dislocation exits to the studied crystal surface [13]. Dislocation etching is based on change in the local chemical potential near structural inhomogeneities caused by crystal lattice deformation. Significant internal stresses appearing in the crystal bulk near the inclusions of excess phases can be a source of generation of such dislocations.

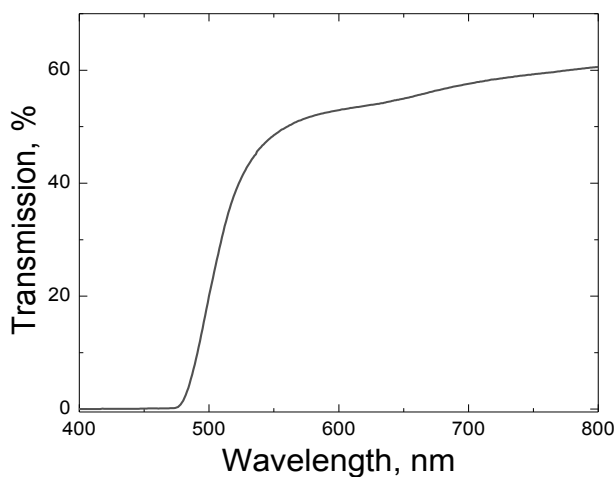
In Fig. 2b it is seen that the dislocation etch pits have a triangular shape. The dislocation density, estimated by counting the dislocation etch pits on the plane perpendicular to the growth direction, is 10^4 cm^{-2} and substantially depends on the concentration of foreign inclusions and impurities in the crystal, as well as on thermophysical growth conditions. In the places of the greatest accumulation of dislocations their density reaches $\sim 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$. As a rule, defects of this type in ZnSe crystals are the cause of the optical, electrical and mechanical heterogeneity of the material.

For each scintillation crystal, the optical transmission is fundamental to minimize the reabsorption of scintillation light and, as a result, increase the overall light output. In the case of ZnSe scintillation bolometer the transmission in combination with the luminescence spectrum [14] can be used as an indicator for bolometric and scintillation characteristics. Also, the study of optical characteristics will help to optimize the growth conditions and obtain crystals with higher structural perfection. The possible absorption bands observed in the transmission spectra can give important information about the presence of local defects and impurities in the crystal.

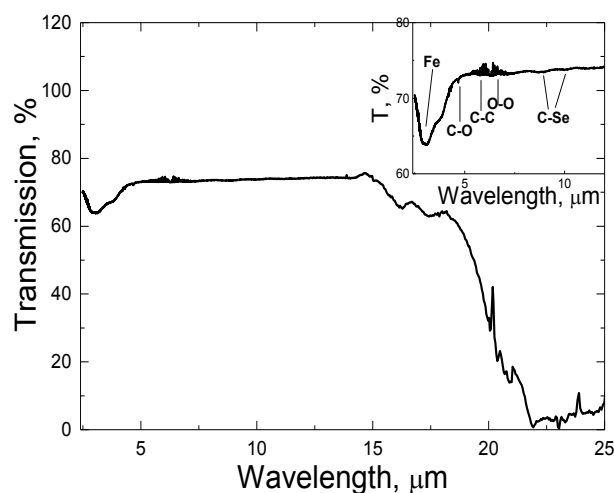
In Fig. 3a it is shown the transmission spectrum of ZnSe crystal in the visible region, measured along the twinning plane. In the region of fundamental absorption band edge of $470\div 550 \text{ nm}$ as well as in the range of $580\div 650 \text{ nm}$ the absorption bands due to point defects are observed. In the range of $650\div 800 \text{ nm}$ there are no obvious absorption bands associated with defects that form local trapping centers in the band gap. The total transmission level in this range reaches 60%, which is lower than the theoretical one and due to scattering by defects.

Study of optical characteristics of the test sample in the IR spectral region has showed the presence of an absorption band of uncontrolled iron impurity in the range $2,5\div 5 \mu\text{m}$ (Fig. 3b). This is due to the contamination of the crystal with furnace construction materials when grown from the melt. The iron impurity is easily included in Zn sublattice (Fe^{2+} and Zn^{2+} have close radiuses) and, as shown in [3], degrades ZnSe bolometric signal due to strong resonance phonon scattering by Fe^{2+} ions [15]. The maximum Fe concentration in the crystal should not exceed 1 ppm to provide satisfactory bolometric characteristics. Also, impurity defects, such as carbon and oxygen compounds, can affect ZnSe bolometric characteristics and their presence in the crystal can be

determined from the oscillatory absorption bands in the IR spectra. In Fig. 3b (insert), they are given harmonic atomic bond frequencies, characteristic of ZnSe crystal [16], for the main impurity defects: C-O – 2138 cm^{-1} ($4,68 \mu\text{m}$), C-C – 1641 cm^{-1} ($6,09 \mu\text{m}$), O-O – 1580 cm^{-1} ($6,33 \mu\text{m}$), C-Se – 1036 cm^{-1} ($9,65 \mu\text{m}$).



(a)



(b)

Fig. 3. Optical transmission spectra of ZnSe crystal in the visible (a) and IR (b) spectral ranges.

The presence of impurities in the crystal can be a source of free charge carriers, which, in turn, can degrade the bolometric signal. Based on the IR transmission spectrum of the test sample the absorption by free electrons was not observed. An indirect estimate of the free charge carriers concentration in ZnSe sample was carried out by the value of the measured electrical resistivity, which was about $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Note that optimum bolometric characteristics were obtained for crystals with electrical resistivity of the order of $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ [3].

In order to obtain a more complete understanding of the mechanisms of phonon scattering in ZnSe the phonon thermal conductivity of ZnSe crystal was measured in the temperature range 5÷298 K. The temperature dependence of the thermal conductivity (λ) of ZnSe test sample is shown in Fig. 4. The temperature dependence of λ was measured along the twinning plane (110) and is consistent with the data of [17].

The experimental data were approximated using an equation, which describe low- and high-temperature mechanisms of phonon scattering [18]

$$\lambda^{-1}(T) = \frac{A_0}{A_1} T^{-3} + A_2 T^{-2} e^{-A_3/T}. \quad (1)$$

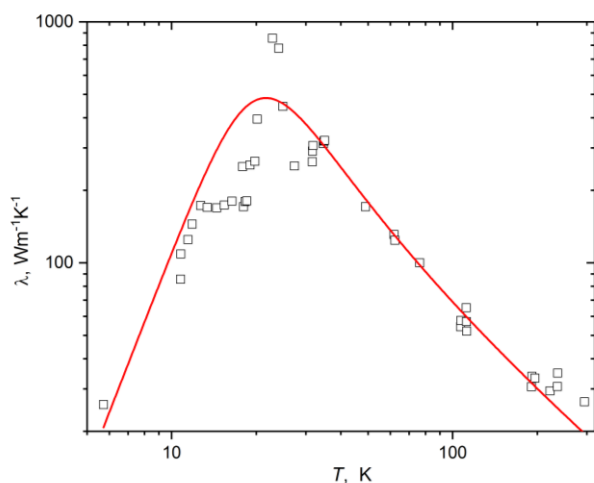


Fig. 4. The temperature dependence of the thermal conductivity of ZnSe crystal measured along the twinning plane (110). Points – experiment, line – approximation by formula (1)..

When fitting the coefficients A_1 - A_3 were varied. The first term describes phonon scattering at the boundaries, and parameter A_1 has the physical meaning of the mean free path of the phonons at the lowest temperatures, where phonons with long wavelengths predominate [19]. The second term describes phonon-phonon scattering in the high temperature region [20]. According to the results of approximation of the obtained temperature dependences of λ , the mean free path of the phonons at the low temperatures is about 20 μm , which is comparable with the distance between twins' boundaries in the crystal.

Conclusion

1. The paper shows the possibility to obtain a large-block ZnSe crystal from the melt from high-purity (chemical and radio) raw materials synthesized by the gas-phase method. It is shown that the crystal structure is a single crystal ingot with the presence of large twin regions oriented at 45° angle to the growth axis. The

width of a single band can be from 1 μm to several millimeters.

2. It is determined that the dislocation density, estimated by counting the dislocation etch pits on the plane perpendicular to the growth direction, is 10^4 cm^{-2} and substantially depends on the content of foreign inclusions and impurities in the crystal, as well as on the thermophysical growth conditions.

3. Optical and electrical characteristics of the samples were studied. It is shown that in the region of fundamental absorption band edge of 470÷550 nm as well as in the range of 580÷650 nm the absorption bands due to point defects are observed. While, in the range of 650÷800 nm the transmission level reaches 60 %, which is lower than the theoretical one and due to scattering by defects. It is shown that in the IR spectrum of optical transmission there are absorption bands of uncontrolled impurities (Fe^{2+} , CSe, and CSe_2) in the range of 3÷15 μm , which impair the bolometric characteristics of ZnSe.

4. Phonon thermal conductivity of ZnSe sample was measured in the temperature range 5÷298 K. Based on the approximation of obtained temperature dependences of the thermal conductivity, it was shown that the phonon mean free path at low temperatures is comparable with the distance between twins' boundaries in the crystal.

References

1. C. Enss, D. McCammon. J. Low Temp. Phys., 151, 5 (2008).
2. S. Pirro, C. Arnaboldi, S. Capelli, et al. Astroparticle Physics, 34, 344 (2011).
3. I. Dafinei, S. Nagorny, S. Pirro, et al. Journal of Crystal Growth, 475, 158 (2017).
4. F. Ferroni. IL NUOVO CIMENTO C, 33, 5, 27 (2010) DOI 10.1393/ncc/i2011-10696-1.
5. L.V. Atroshchenko, L.A. Sysoev. Kristallografiya, 5-6, 16, 1026 (1971) [in Russian].
6. V.M. Koshkin, L.A. Sysoev. Sbornik trudov "Monokristally i tekhnika", VNII monokristallov, Kharkov v. 2, s. 57 (1970).
7. M.G. Mil'vidskii, B.V. Osvenskii. Strukturnye gefekty monokristallov poluprovodnikov, Metallurgiya, M. (1984), 256 s.
8. M.P. Kulakov, V.D. Kulakovskii, A.V. Fadeev. Neorganicheskie Materialy, 12, 10, 1867 (1976).
9. R. Triboulet. Semiconductor Science and Technology, 6, 9, A18 (1991).
10. M. Shone, B. Greenberg, M. Kaczinski. Journal of Crystal Growth, 86, 1-4, 132 (1990).
11. E.E. Lakin, I.V. Krasnopol'skii, V.P. Kuznetsov. Sbornik nauchnyh trudov "Seintillyatsionnye materialy", VNII monokristallov, Kharkov v. 20, s. 16 (1987).
12. L.V. Atroshchenko, L.P. Gal'chinetskii, I.A. Rybalka, et al. Functional Materials, 12, 4, 610 (2005).

13. A.A. Chernov, E.I. Givargizov, Kh.S. Bagdasarov. *Sovremennaya kristallografiya (Tom 3. Obrazovanie kristallov)*, Nauka, M. (1980), 407 s.
14. Ioan Dafinei, Mauro Fasoli, Fernando Ferroni, et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 57(3), 1470 (2010).
15. A.T. Lonchakov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev. *FTT*, 47, 8, 1504 (2005).
16. Kazuo Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th Edition, John Wiley & Sons, New York. (2009), 424 p.
17. Glen A. Slack. *Phys. Rev. B*, 6, 10, 3791 (1972).
18. R. Berman. *Teploprovodnost' tverdyh tel, per. s angl.* L.G. Aslamazova, pod red. V.Z. Kresina, Mir, M. (1979), 286 s.
19. G. Zahn, B.A. Merisov, G. Kloss, et al. *Cryst. Res. Technol.*, 23, 6, 509 (1988).
20. M.V. Kislitsa, G.Ya. Khadzhai, E.S. Gevorkyan, and R.V. Vovk. *Low Temp. Phys.*, 45, 419 (2019).

PACS: 42.25.Fx, 42.30.Kq, 42.30.Lr.

UDC: 537.86, 535.42, 535.4

Reflected energy flux anomaly under grazing incidence: the Brewster angle analogy

T. Rokhmanova, A.V. Kats

*O.Ya. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics, NAS of Ukraine, Proskura st. 12, 61085 Kharkiv, Ukraine
rokhmanova@iee.org*

ORCID: 0000-0002-9757-3731

DOI: 10.26565/2222-5617-2019-30-04

The paper presents thorough theoretical and numerical analysis of the anomalies accompanying light diffraction on periodical structures (gratings). We have developed appropriate theoretical approach allowing to consider strong anomalous effects. Obtained results are presented in the form of analytical expressions for the quantities of interest, both diffracted field amplitudes and the outgoing waves energy fluxes. It is proved existence of the fluxes extrema at the specific grazing angle of incidence or wavelength. Namely, the specular reflection can be suppressed even for rather shallow gratings up to approximately total suppression. This effect is accompanied by essential energy redistribution between all outgoing waves depending on the grating profile. It is of essence that the energy maxima exist in all nonspecular diffraction orders at the same point (angle, wavelength) as the minimal specular reflectivity. For small period gratings, such that there do not exist other outgoing waves except the specular one, the reflectance minimum is attended by approximately total absorption of the incident radiation. Thus, we show that the grazing anomaly (GA) can be accompanied by redirection of the incident wave energy into nonspecular diffraction channels and into absorption. The results are applicable in the wide spectral region, from visible and near-infrared to terahertz and high-frequency regions for metals and semiconductors with high permittivity.

The anomaly considered is well expressed for high electromagnetic contrast of the adjacent media, say, air and metal or semiconductor. Then the high contrast is due to the high value of the metal/semiconductor dielectric permittivity ε , $|\varepsilon| \gg 1$, and the anomaly corresponds to incidence of TM polarized wave. It is shown that the grazing anomaly (GA) is of rather general type and can take place if other than the specular diffraction order experiences grazing propagation also. This property follows from the results obtained by strict application of the optical reciprocity theorem to the geometry under consideration.

The specific case of harmonic relief grating is discussed in detail. It is demonstrated existence of the characteristic inclination, a_{cr} , of the relief inclination for the grating period comparable with the incident radiation wavelength, $a_{cr} = \sqrt{|\xi|} \ll 1$, where ξ stays for the surface impedance, $\xi = 1/\sqrt{\varepsilon}$. The condition $a \sim a_{cr}$, or greater, corresponds to highly expressed GA. The theoretical results are illustrated by numerical applications to gratings on Cu/vacuum (air) interface in THz region.

The results obtained can be simply transferred to the TE polarized waves. For this we have to consider the adjacent media with high contrast magnetic properties, i.e., high value of the magnetic permeability μ , $|\mu| \gg 1$. This case is of high interest for nowadays applications in nanophotonics and metamaterials development.

As compared with other anomalies GA is attributed to the resonance-type behaviour of the energy flux, not wave amplitudes, the latter change monotonically within this anomaly contrary to the well known Rayleigh and resonance anomalies, where the wave amplitude experiences fast nonmonotonous dependence on the angle of incidence and wavelength.

Keywords: diffraction grating, energy flux anomaly, resonance.

Аномалія в потоці відбитої енергії при ковзному падінні: аналогія з кутом Брюстера

Т.М. Рохманова, О.В. Кац

Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, вул. Проккура 12, 61085 Харків, Україна

У статті наведений докладний теоретичний та чисельний аналіз аномалій, які супроводжують дифракцію світла на періодичних структурах (гратках). Розвинуто необхідний для розглядання суттєвих аномалій теоретичний підхід. Отримані результати наведені у формі аналітичних виразів для параметрів, що уявляють фізичний інтерес, таких, як амплітуди хвиль та потоки енергії хвиль, які віддаляються від межі поділу. Доведено наявність екстремумів за кутом ковзання та довжиною хвилі у потоків енергії. Зокрема, навіть для вельми пологих ґраток можливим виявляється заглушення дзеркального відбивання до майже повного заглушення. Цей ефект супроводжується суттєвим перерозподілом енергії поміж хвилями, що віддаляються, який виявляється вельми чутливим до профіля ґратки (її Фур'є спектру). Максимуми енергії недзеркальних компонент розташовані в тій же точці (за кутом падіння та довжиною хвилі), що й мінімум дзеркального відбивання.

Дифракція на ґратках з малим періодом, таких що крім дзеркально відбитої хвилі не існує інших хвиль, що розповсюджуються, мінімум дзеркального відбивання супроводжується майже повним поглинанням падаючого випромінювання. Таким чином, доведено, що ковзна аномалія (GA) супроводжується перерозподілом енергії хвилі, що падає, в незеркальні дифракційні канали, а також у поглинання. Результати є дійсними у широкомуспектральному діапазоні, від видимого та ближнього ІК до терагерцового та НВЧ діапазонів для металів та напівпровідників з високою діелектричною проникністю.

GA добре виражена при високому електромагнітному контрасті суміжних середовищ, наприклад, повітря з металом чи напівпровідником. При цьому високий контраст забезпечується великим значенням діелектричної проникності метала (напівпровідника) ε , $|\varepsilon| \gg 1$, а аномалія виникає при падінні ТМ поляризованої хвилі. Продемонстровано, що GA є доволі згальною аномалією і може спостерігатися також за умов, коли один з дифракційних порядків відповідає ковзній хвилі. Ця властивість виходить з наведених результатів шляхом застосування оптичної теореми взаємності к геометрії, що досліджена.

Детально розглянутий випадок ґраток з гармонійним профілем. Виявлена наявність характерно нахилу a_{cr} для ґраток, просторовий період яких є зіставним з довжиною падаючого випромінювання, $a_{cr} \approx \sqrt{|\xi|} \ll 1$, де ξ означає поверхневий імпеданс, $\xi = 1/\sqrt{\varepsilon}$. Умова $a \sim a_{cr}$ (a -- нахил ґратки, що розглядається) або більше відповідає яскраво вираженій аномалії. Результати теоретичного розгляду ілюструються прикладами чисельних розрахунків у терагерцовому діапазоні довжин хвиль для ґраток на поверхні міді, яка межує з вакуумом (повітрям).

Отримані результати дозволяють простий переніс на випадок ТЕ поляризованих хвиль. Для цього необхідно розглянути межуючі середовища з асоким контрастом магнітних властивостей, коли одне з них має високу магнітну проникність μ , $|\mu| \gg 1$. Цей випадок є вельми цікавим для сучасних застосувань в нанофотоніці, а також при створенні наноматеріалів.

На відміну від інших аномалій GA обумовлена резонансним характером поведінки потоку енергії, а не амплітуди відповідної хвилі. В околі GA амплітуди хвиль змінюються монотонно, у протилежності до того, що має місце в околах Релеївської та резонансної аномалій, де амплітуда відповідної хвилі змінюється швидко та немонотонно із зміною кута падіння або довжини хвилі.

Ключові слова: дифракційна ґратка, аномалія потоку енергії, резонанс.

Аномалия в потоке отраженной энергии при скользшем падении: аналогия с углом Брюстера

Т.Н. Рохманова, А.В. Кац

Институт радиопизики и электроники им. О.Я. Усикова НАН Украины, ул. Проскура 12, 61085 Харьков, Украина

В статье представлен подробный теоретический и численный анализ аномалий, сопровождающих дифракцию света на периодических структурах (решетках). Развита необходимая для описания сильных аномалий теоретический подход. Полученные результаты представлены в форме аналитических выражений для представляющих физический интерес параметров, таких как амплитуды волн и потоки энергии уходящих от границы волн. Доказано наличие экстремумов у потоков энергии по углу скольжения и длине волны. В частности, даже для весьма пологих решеток возможно подавление зеркального отражения вплоть до почти полного подавления. Этот эффект сопровождается существенным перераспределением энергии между уходящими от границы волнами, весьма чувствительным к профилю решетки (ее Фурье спектру). Максимумы энергии незеркальных компонент расположены в той же точке (по углу падения и длине волны), что и минимум зеркального отражения.

У решеток с малым периодом, таких, что не существует других уходящих волн, кроме зеркальной, минимум зеркального отражения сопровождается почти полным поглощением падающего излучения. Таким образом показано, что "скользящая аномалия" (GA) может сопровождаться перераспределением энергии падающей волны в незеркальные дифракционные каналы и в поглощение. Результаты применимы в широком спектральном диапазоне, от видимого и ближнего ИК до терагерцового и СВЧ диапазонов для металлов и полупроводников с высокой диэлектрической проницаемостью.

GA хорошо выражена при высоком электромагнитном контрасте примыкающих сред, например, воздуха и металла или полупроводника. При этом высокий контраст обуславливается высоким значением диэлектрической проницаемости металла (полупроводника) ε , $|\varepsilon| \gg 1$, а аномалия возникает при падении ТМ поляризованной волны. Показано, что GA является аномалией весьма общего типа и может также наблюдаться, когда один из дифракционных порядков соответствует скользящей волне. Это свойство следует из полученных результатов путем применения оптической теоремы взаимности к исследованной геометрии.

Детально рассмотрен случай решеток гармонического профиля. Выведено наличие характерного наклона a_{cr} для решеток, период которых сравним с длиной падающей волны, $a_{cr} \approx \sqrt{|\xi|} \ll 1$, где ξ обозначает поверхностный импеданс, $\xi = 1/\sqrt{\varepsilon}$. Условие $a \sim a_{cr}$ (a – наклон рассматриваемой решетки) или больше соответствует ярко выраженной аномалии. Результаты теоретического рассмотрения иллюстрируются примерами численных расчетов для решеток на поверхности меди, граничащей с вакуумом (воздухом) в терагерцовом диапазоне длин волн. Полученные результаты допускают простой перенос на случай ТЕ поляризованных волн. Для этого необходимо рассмотреть прилегающие среды с высоким контрастом

магнитных свойств, когда одна из сред имеет высокую магнитную проницаемость, $\mu, |\mu| \gg 1$. Этот случай представляет значительный интерес для современных приложений в нанопотонике, а также при создании метаматериалов.

В отличие от других аномалий, ГА обусловлена резонансным характером поведения потока энергии, а не амплитуды соответствующей волны. В окрестности ГА амплитуды волн изменяется монотонно, в противоположность тому, что в окрестностях Рэлееской и резонансной аномалий амплитуда соответствующей волны меняется быстро и немонотонно с изменением угла падения или длины волны.

Ключевые слова: дифракционная решетка, аномалия потока энергии, резонанс.

Introduction. Classification of anomalies.

The pioneering work on anomalies in light diffraction on metal gratings was performed by R. Wood in 1902 [1], while the first physical interpretation of some of the observed peculiarities was presented in 1907 by Lord Rayleigh [2]. The latter associated them with the transition from the outgoing wave to the evanescent (decaying) one and vice versa in different diffracted orders. However, such explanation was insufficient and other possibility was proposed by U. Fano [3] who attributed some of Wood anomalies to the resonance excitation of the surface electromagnetic waves (surface plasmon polaritons, SPP, [4].) at the metal-air interface. Also, Wood discovered one more anomaly related to the unexpectedly high intensity of the grazing outgoing wave [5]. Below the anomalies attributed to the grazing propagating waves are referred to as GA (Grazing Anomaly), see [6–8]. Up to now, Wood anomalies are widely discussed due to their perspective role in nanophysics and, particularly, nanophotonics.

Existing for an arbitrary interface and light polarization, the Rayleigh anomaly is much more pronounced for the high-dielectric contrast interface, for TM (transverse magnetic) polarization and nonmagnetic media. Below, we restrict the consideration to the nonmagnetic case only. The results for the magnetic case can be obtained by replacing the dielectric permittivity, ε , with the magnetic permeability, μ , and the TM polarization by the TE one and vice versa. It worth mentioning that the resonance anomaly can exist only for such interfaces that support surface electromagnetic waves (SEW) and that GA anomaly is rather universal and is well expressed for high contrast interfaces for TM polarization [6].

Consider briefly the main properties of these anomalies. The branch (Rayleigh) point anomaly is of general type, its position can be easily obtained from the Bragg diffraction conditions and it exists for arbitrary polarization and interfaces. However, it is more pronounced for metals under TM polarization. At the Rayleigh point the derivative of the diffracted wave intensity with respect to the wavelength or angle of incidence turns infinity. The resonance anomaly is less general because it is caused by existence of well-defined eigenmodes of the interface. For isotropic and nonmagnetic dissipation-free media such surface-localized electromagnetic waves do exist under the

conditions $\varepsilon < 0, \varepsilon_d > 0, \varepsilon_d + \varepsilon < 0$, where ε and ε_d denote dielectric permittivity of the metal and the adjacent dielectric, respectively. The SPP in-plane wavenumber, $Q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon \varepsilon_d / (\varepsilon + \varepsilon_d)} > 0$, where ω is the (angular) frequency of the incident wave, exceeds the wavenumber of the adjacent dielectric volume wave with the same frequency, $k = \omega \sqrt{\varepsilon_d} / c, Q > k$. The square root symbol stays for the main branch, so that $\sqrt{Z} = \sqrt{|Z|} \exp(i\phi/2)$ for $Z = |Z| \exp(i\phi)$ with $\phi \in [0, 2\pi)$. The SPP is orthogonally **H** polarized, i.e., if it propagates along the interface $z=0$ in Ox direction then its magnetic field, **H**, is directed along Oy direction, $\mathbf{H} = (0, H, 0)$, and the electric field, **E**, lies in the xOz plane, $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$. The space dependence of the SPP fields in the dielectric halfspace, $z \leq 0$, is given by the ansatz $\exp[iQx - ip(Q)z]$, where the function $p(\mathbf{q})$ is defined for arbitrary two-dimensional vector $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$ so that,

$$p(\mathbf{q}) = \sqrt{k^2 - \mathbf{q}^2}, \quad k = \sqrt{\varepsilon_d} \omega / c, \quad \text{Re}, \text{Im } p(\mathbf{q}) \geq 0. \quad (1)$$

In the specific case of SPP, the quantity $p(Q)$ is z -component of the wavevector in the dielectric and for dissipation-free media it is pure imaginary under the condition $\varepsilon + \varepsilon_d < 0, p(Q) = i|p(Q)|$, so that the field amplitude decays exponentially with increasing distance from the interface $z=0$.

Recall, if the plane monochromatic electromagnetic wave with space dependence,

$$\mathbf{E}, \mathbf{H} \propto \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + ip(\mathbf{q})z], \quad \mathbf{q} = (q_x, q_y), \quad (2)$$

(here and further the time dependence is supposed to be of the form $\exp(-i\omega t)$ and is omitted) is incident on the interface from the dielectric medium located at negative z values, $-\infty < z < \zeta(x)$, where the surface profile, $z = \zeta(x)$, presents periodic function with period d , $\zeta(x+d) = \zeta(x)$, then the electromagnetic field within the dielectric medium is the sum of spatial harmonics of the form,

$$\mathbf{E}_n, \mathbf{H}_n \propto \exp[i(\mathbf{q}_n \cdot \mathbf{r}) - ip(\mathbf{q}_n)z],$$

$$\mathbf{q}_n = \mathbf{q} + n\mathbf{g}, \quad \mathbf{g} = \mathbf{e}_x 2\pi/d, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (3)$$

where \mathbf{e}_x is the unit vector directed along the Ox axis. In other words, the diffracted field is given by the Floquet-Fourier expansion, [9, 11]. In (3) the sign minus before $p(\mathbf{q}_n)$ stays to satisfy the radiation boundary conditions at $z = -\infty$. Restriction of the outgoing waves (and evanescent decaying ones) within the whole halfspace $z \leq \zeta(x)$ corresponds to use of the Rayleigh hypothesis, [2], and is not restrictive even for rather deep gratings, see recent discussion in [9, 11, 12].

If for some specific integer n the condition $|\mathbf{q}_n| \approx Q$ holds true, then for the appropriate polarization of this diffracted wave the resonance excitation of SPP takes place. SPP is an evanescent wave so the magnitude of the corresponding diffracted order can exceed that of the incident wave. Specifically, in the simplest geometry, when \mathbf{q} is orthogonal to the grating grooves, only TM component of the incident wave can excite the SPP.

We would like to underline that the Rayleigh and the resonance anomalies are related to the specific and rather sharp dependence of the field amplitudes on the wavelength and angle of incidence. They can be considered on the basis of simple qualitative treatment. The treatment of the third mentioned Wood anomaly cannot be accomplished without a thorough theoretical investigation. This obstacle is caused by the fact that the field amplitude changes monotonically within the anomaly. It can be shown that the corresponding quiresonance behavior is characteristic for the intensity, not for the field amplitude. The method for considering this and other diffraction anomalies analytically was presented in [8], see also a more detailed consideration in [13-15].

2. Grazing incidence anomaly.

Consider the case of the simplest geometry for TM polarized waves with magnetic field orthogonal to the plane of incidence, so that for the incident wave, \mathbf{H}^i , and for the Fourier-Floquet expansion of the diffracted field, \mathbf{H}^D , we have,

$$\mathbf{H}^i = \mathbf{e}_y H \exp[iqx + ip(q)z],$$

$$\mathbf{H}^D = \mathbf{e}_y \sum_{n=-\infty}^{\infty} H_n \exp[iq_n x - ip(q_n)z], \quad z \leq \zeta(x), \quad (4)$$

where $q_n = q + ng$. Note, the diffracted field in (4) and below in (5) includes only outgoing (and evanescent) waves, i.e., here we use the Rayleigh hypothesis, [2], restricting the expansion to the terms with z -dependence

of the form $\exp[-ip(q_n)z]$ only, and omitting those with z -dependence of the alternative form, $\exp[ip(q_n)z]$. This guarantees fulfillment of the boundary (radiation) conditions at $z = -\infty$.

The electric field, $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$, and can be easily obtained from (3) and Maxwell equation. Specifically, the electric component of the diffracted field can be presented in the series of the form coinciding with that of \mathbf{H}^D ,

$$\mathbf{E}^D = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathbf{E}_n \exp[iq_n x - ip(q_n)z], \quad z \leq \zeta(x). \quad (5)$$

At the interface the total fields, $\mathbf{H} = \mathbf{H}^i + \mathbf{H}^D$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}^i + \mathbf{E}^D$, are to satisfy the impedance boundary conditions, [16],

$$\mathbf{E}_t = \xi [\mathbf{n} \times \mathbf{H}] \quad \text{for } z = \zeta(x), \quad (6)$$

where the subindex t denotes tangential to the interface component of the corresponding vector, ξ denotes the surface impedance, and \mathbf{n} stays for the unit vector normal to the interface directed into the dielectric. We use Gauss units so that the surface impedance ξ is dimensionless, and for nonmagnetic media $\xi = \sqrt{\epsilon_d / \epsilon}$.

The profile Fourier series expansion is

$$\zeta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \zeta_n \exp(ingx), \quad g = 2\pi/d > 0, \quad (7)$$

$$\zeta_{-n} = \zeta_n^*, \quad \zeta_0 = 0$$

The condition $\zeta_0 = 0$ corresponds to the specific choice of Oz axis origin. The Fourier series coefficients of the interface normal, $\mathbf{n} = \mathbf{n}(x)$, can be expressed in terms of ζ_n .

Substituting into Eq. (6) the fields representations given in Eqs. (4), (5), expressing the electric field Fourier amplitudes, \mathbf{E}_n , in terms of the magnetic ones, H_n , and equating terms with equal space dependence, we arrive at the infinite system of linear algebraic equations for the transformation coefficients (TCs), $h_n = H_n / H$,

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} D_{nm} h_m = V_n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (8)$$

where the matrix of the system, $\hat{D} = \|D_{nm}\|$, and the right-hand side column vector, $\hat{V} = \text{col}\{V_n\}$, represent functionals depending on the problem parameters, specifically, the interface profile $\zeta(x)$. The coefficients of the system allow infinite series expansions with respect

to ζ_n . It is essential that strong diffraction anomalies take place for rather shallow gratings such that $k|\zeta|, |d\zeta/dx| \ll 1$, see [11-13] and below, so the expansions are very useful. For shallow gratings under discussion, we can restrict the series expansions of the coefficients to the main (linear) terms only, so that

$$D_{nm} = (\beta_n + \xi) \delta_{nm} - i(1 - \alpha_n \alpha_m) \mu_{n-m}, \quad (9)$$

$$n, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$V_n = (\beta_n - \xi) \delta_{n0} + i(1 - \alpha_n \alpha_0) \mu_n, \quad (10)$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Here δ_{nm} stays for the Kronecker delta-symbol, and

$$\mu_n = k\zeta_n, \quad \alpha_n = \alpha + n\kappa, \quad \kappa = g/k, \quad (11)$$

$$\beta_n = \sqrt{1 - \alpha_n^2}, \quad \text{Re}, \text{Im} \beta_n \geq 0,$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad n \in \mathbb{Z}$$

where $\alpha = \sin \theta$, θ denotes the incidence angle, \mathbb{Z} stays for the set of integers.

Consider here the simplest (but of high interest) case of the grazing incidence, $0 < \beta \ll 1$ ($0 < 1 - \alpha \ll 1$). That is the specular reflected wave with necessity is the grazing one. The simplest geometry of the problem is such, when only one of the diffracted waves except the specular wave is outgoing from the interface, all other diffraction orders correspond to evanescent waves. This geometry is presented in Fig. 1.

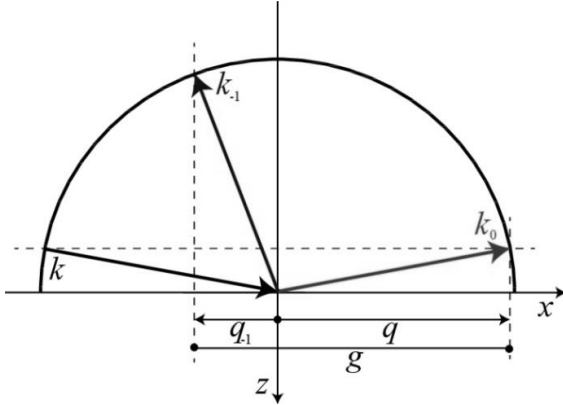


Fig. 1. Grazing incidence diffraction. The grating spacing, d , is supposed to be such that except the specular wave only the minus first diffraction order presents propagating wave, other diffraction orders correspond to evanescent ones, i.e., at $q = k$, $q_1 = q + g > k$, $|q_{-1}| = |q - g| < k$, and $|q_n| > k$ for all $n \neq -1, 0$.

It should be emphasized, that among diffracted waves only the specular reflected one is close to the corresponding Rayleigh point, $\beta = \beta_0 \ll 1$, and all other waves are far enough from their branch points. That is,

the only one diagonal element of the matrix $\hat{D} = \|D_{nm}\|$, where N and M are nonzero iterger numbers ($N, M \neq 0$). The submatrix \hat{D} is diagonally dominat due to the fact that all nondiagonal elements are small as compared with unity and all diagonal ones are of order unity or greater. Thus, it can be easily inverted by means of the regular series expansion. So, one can obtain the solution in the form

$$h_0 = \frac{\beta - \xi_{eff}}{\beta + \xi_{eff}}, \quad (12)$$

$$h_M = \frac{2i\beta}{\beta + \xi_{eff}} U_M, \quad M = \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (13)$$

where

$$\xi_{eff} = \xi + \Gamma, \quad (14)$$

$$\Gamma = \sum_{M, L \neq 0} \left[\hat{D}^{-1} \right]_{ML} (1 - \alpha_0 \alpha_M) (1 - \alpha_L \alpha_0) \mu_L \mu_{-M}, \quad (15)$$

$$U_M = \sum_{L \neq 0} \left[\hat{D}^{-1} \right]_{ML} (1 - \alpha_L \alpha_0) \mu_L, \quad M = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (16)$$

It is essential that the coefficients U_M experience only slow dependence on the parameters of interest in the vicinity of the point $\beta = 0$, as well as the functions Γ and ξ_{eff} .

In what follows we are dealing with rather smooth and shallow gratings. Under this condition we can restrict the U_M series expansion by the two first terms only,

$$U_M \approx b_M^{-1} \left[(1 - \alpha_M \alpha_0) \mu_M + \right. \\ \left. + i \sum_{L \neq 0} b_L^{-1} (1 - \alpha_L \alpha_0) (1 - \alpha_L \alpha_M) \mu_L \mu_{M-L} \right], \quad (17)$$

$$M = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Noteworthy, here the second-order terms are essential if the corresponding Fourier amplitude of the grating, μ_M , vanishes or is anomalously small. Under this condition, the anomalous effects in M -th diffraction order are small and thus of low interest. Therefore, below we restrict our consideration to the linear term of U_M expansion.

The main term of the quantity Γ expansion is the square one,

$$\Gamma = \sum_{M \neq 0} b_M^{-1} (1 - \alpha_0 \alpha_M)^2 |\mu_M|^2. \quad (18)$$

Emphasize here that the results obtained are actually valid for the arbitrary angle of incidence for which all

nonspecular reflected waves are far from their Rayleigh and resonance points, i.e., the inequality $|\beta_n - \xi| \gg |\xi|$ holds for the integers $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Only the specular reflected wave can be arbitrary close to the grazing propagation.

3. Energy flux extremes. Brewster angle analogy.

Expressions (14), (18) describe the fast dependence of the TCs on the angle of incidence through the quantity $\beta = \cos \theta$ for $\beta \ll 1$. Other functions entering the solution, U_N , ξ_{eff} , etc., under the condition $\beta \ll 1$ are slow ones and thereby can be approximated by constant values related to the point $\beta = 0$. This fact allows performing a thorough analytical investigation of the problem. Starting with the specular reflectivity, $\rho(\beta)$,

$$\rho(\beta) = |h_0|^2 = \frac{(\beta - \xi'_{eff})^2 + \xi_{eff}''^2}{(\beta + \xi'_{eff})^2 + \xi_{eff}''^2}, \quad (19)$$

one can see that it possesses specific minimal value at the point, $\beta = \beta_{extr}$, such that,

$$\beta_{extr} = |\xi_{eff}'|. \quad (20)$$

Here and below the prime (double prime) denotes the real (imaginary) part of the corresponding quantity. In Fig. 2 the specular reflectivity dependence on β is presented for harmonic gratings in the vicinity of the point $\beta = 0$.

At the extreme point, $\beta = \beta_{extr}$, ρ exceeds its minimal value,

$$\rho_{min} \equiv \rho(\beta_{extr}) = \frac{|\xi_{eff}'| - \xi_{eff}''}{|\xi_{eff}'| + \xi_{eff}''}. \quad (21)$$

The specular TC field at this point is as follows,

$$h_0(\beta_{extr}) = \frac{|\xi_{eff}'| - \xi_{eff}''}{|\xi_{eff}'| + \xi_{eff}''}. \quad (22)$$

The ρ dependence on the angle of incidence in terms of the variable β is illustrated in Fig. 2. As it strictly follows from Eqs. (18), (20), (14), and is easy to see from Fig. 2 and Fig. 3, the point of the ρ minimum shifts toward greater β values with the grating depth increase, while the minimum widens and deepens.

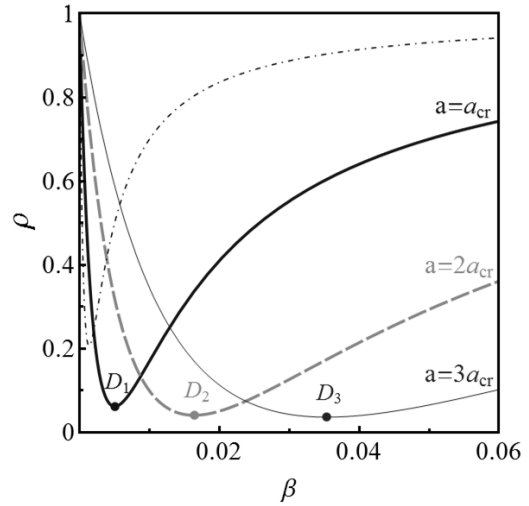


Fig. 2. The specular intensity ρ dependence on the $\beta = \cos \theta$ is presented for three Cu harmonic gratings of equal period $d = 200$ mkm and different depths a indicated near the curves, and for the plane interface (dash-and-dot curve). The calculations were performed for the wavelength $\lambda = 300$ mkm ($\xi = 0.0009 - 0.001i$, [17]) so that the characteristic grating dimensionless parameters are $\kappa = 1.5$ and $a_{cr} = 0.037$. The points D_n , correspond to the ρ minimal values for gratings of height $a = a_n \equiv n \cdot a_{cr}$, $n = 1, 2, 3$, where $a_{cr} = 0.037$ is the characteristic value of the dimensionless grating height, and are as follows: $D_1 = (0.005, 0.063)$, $D_2 = (0.016, 0.041)$, $D_3 = (0.035, 0.037)$.

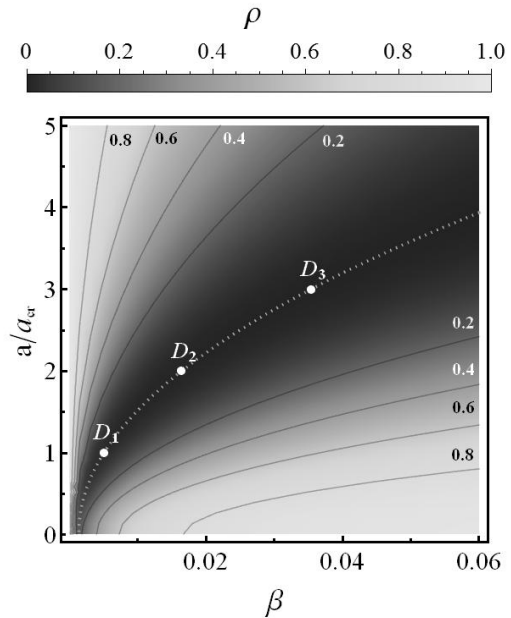


Fig. 3. The ρ dependence on the grating depth and β for Cu grating at $\lambda = 300$ mkm, $\xi = (0.0009 - 0.001i)$, $a_{cr} = 0.037$. The dotted line corresponds to ρ minimal values; ρ contour curves are shown by solid lines. The points D_n , $n = 1, 2, 3$, are indicated the same as in Fig. 2 caption.

Note that reflectivity minimum is of rather general character and exists even for TM polarized wave incidence on unmodulated interfaces, $\Gamma = 0$, $\xi_{eff} \Rightarrow \xi$ (when h_0 coincides with the corresponding Fresnel reflection coefficient $R = (\beta - \xi)/(\beta + \xi)$), cf. [16]. These properties present strict analogy to the reflectivity minimum from dielectric media existing under Brewster angle incidence [16]. In view of the fact that for $|\varepsilon| \gg 1$ (which is typical for good metals up to the frequencies of the visible range), the normal to the interface component of the wavevector in the metal half-space prevails essentially the tangential one, so the wave in the metal region can be formally considered as orthogonal to the interface. Consequently, under grazing incidence the reflected from the metal wave is approximately orthogonal to the “transmitted” one as it holds under Brewster angle incidence.

The specular reflectivity minimum, Eq. (21), becomes deep for relatively high effective losses, i.e., for ξ'_{eff} comparable to $|\xi_{eff}|$ (see Fig. 2). On the contrary, it approaches unity for vanishing losses, $\xi'_{eff} \rightarrow 0$. Therefore, the effect of the specular reflection suppression under consideration is attributed to the cumulative (both active and radiative) losses maximum, cf. [8, 18]. However, as it is shown below, the point $\beta = \beta_{extr}$ corresponds not only to the specular reflection minimum but results in well expressed maximal nonspecular efficiencies along with the active losses maximum. Evidently, if the only propagating diffracted wave is the specular one, then the grazing minimum is with necessity accompanied by maximal absorption.

It is of interest that normalized intensities of the propagating diffraction orders,

$$\rho_N = |h_N|^2 \frac{\text{Re}(\beta_N)}{\beta} = 4W |U_N|^2 \text{Re}(\beta_N), \quad (23)$$

present strongly nonmonotonic β functions in accordance with the fast dependence of the subsidiary function, $W = W(\beta)$,

$$W(\beta) = \frac{\beta}{(\beta + \xi'_{eff})^2 + (\xi''_{eff})^2}. \quad (24)$$

It is easy to see that $W(\beta)$ achieves its maximal value, W_{max} , strictly at the point $\beta = \beta_{extr}$,

$$W_{max} = W(\beta_{extr}) = \frac{1}{2(|\xi_{eff}| + \xi'_{eff})} \gg 1. \quad (25)$$

Respectively, intensities of all propagating waves (except the specular one) simultaneously achieve their maximal values at the point $\beta = \beta_{extr}$,

$$\rho_{N,max} = \rho_N(\beta_{extr}) = \frac{2|U_N|^2}{|\xi_{eff}| + \xi'_{eff}} \text{Re}(\beta_N), \quad (26)$$

$$N = \pm 1, \pm 2, \dots$$

This property is illustrated in Fig. 4, where the incident angle dependence of the minus first diffraction order intensity, ρ_{-1} , is shown for the geometry of Fig. 1.

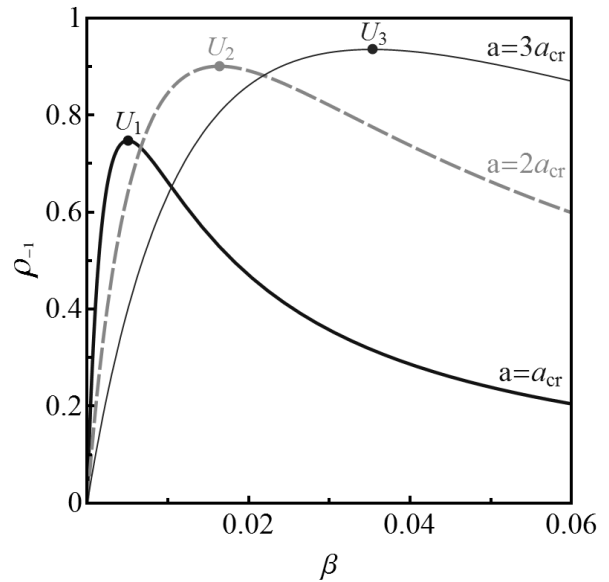


Fig. 4. The ρ_{-1} plot versus β for three harmonic gratings differing by depth with parameters indicated in Fig. 2. The points U_n correspond to the maxima related to gratings with $a = n \cdot a_{cr}$, $n = 1, 2, 3$, respectively, and are as follows: $U_1 = (0.005, 0.749)$, $U_2 = (0.016, 0.902)$, $U_3 = (0.035, 0.937)$.

In Fig. 5 the ρ_{-1} dependence on β and the grating height is demonstrated for the conditions coinciding with those of Fig. 3. It illustrates not only the anomaly shift to greater β and widening with the grating height increase, but also the ρ_{-1} value in a wide range of the crucial parameters.

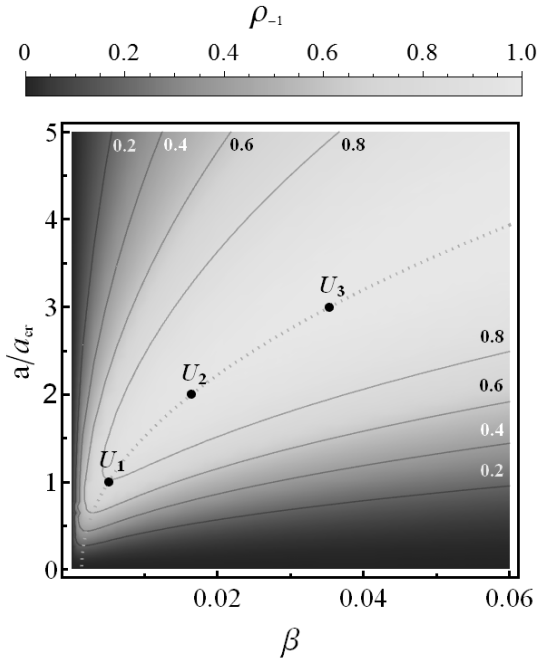


Fig. 5. The ρ_{-1} dependence on the grating depth and β for Cu gratings at $\lambda=300$ mkm, $\xi=(0.0009-0.001i)$, $a_{cr}=0.037$. The dotted line corresponds to maximal values, solid lines depict ρ_{-1} contour curves with levels attached.

One can see from Fig. 6 as well as from Fig. 2 and Fig. 4 that the positions of the ρ_{-1} maxima coincide with high accuracy with those of ρ minima. In addition, this point corresponds to the maximum of the absorption A discussed in detail below.

The total energy flux outgoing with the propagating waves does not exceed that of the incident wave, i.e.,

$$\sum_N \rho_N \leq 1, \tag{27}$$

where ρ_0 stays for ρ . The difference between the sum and unity, $A=1-\sum_N \rho_N$, is the active losses per unit area.

The inequality for the solution presented is to be true under rather general conditions, specifically for such β and κ values that are far from anomalies related to all diffraction orders except the specular one. If the active losses are absent, then the inequality transforms into the equality. In the specific case of short-period gratings, such that $\kappa > 2$, all diffracted orders except zeroth one with necessity correspond to evanescent waves. Under such conditions the strong specular reflectivity suppression is accompanied by maximal absorption. The energy redistribution between outgoing waves and the dissipation strongly depends on the parameters of the problem, as one can see from the explicit solution.

Here abovementioned is illustrated for the simplest case when, in addition to the specular wave, only one diffracted order corresponds to the propagating (outgoing) wave. It can be realized if $1+\alpha > \kappa > 1$, when the minus first order presents propagating wave, $\beta_{-1} > 0$, and β_n with $n \neq -1, 0$ are pure imaginary. Specifically, under such condition, illustrated in Fig. 1, the absorption, $A=1-(\rho+\rho_{-1})$ for harmonic grating can be presented explicitly as

$$A = \frac{4\xi'\beta}{(\beta + \xi'_{eff})^2 + \xi''_{eff}{}^2}. \tag{28}$$

It can be easily checked that A possesses single maximum. Neglecting slow ξ_{eff} dependence on β one can make sure that the maximum is at the point $\beta = \beta_{extr}$, and is

$$A_{max} = \frac{2\xi'}{|\xi_{eff}| + \xi'_{eff}}, \tag{29}$$

cf. point L in Fig. 6. Evidently, the absorption vanishes if the medium is dissipation free, $\xi' = 0$. Under rather specific conditions A_{max} can be of order unity, that does not describe general case contrary to the statement in [18].

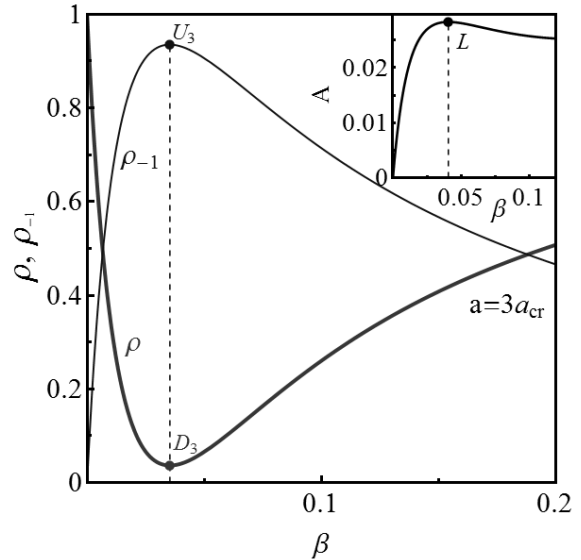


Fig. 6. The dependencies of the absorption, $A=1-(\rho+\rho_{-1})$, and the intensities ρ , ρ_{-1} , on β for Cu grating at $\lambda=300$ mkm, $\xi=0.0009-0.001i$, and the grating depth $a=3a_{cr}$, $a_{cr}=0.037$, $\kappa=1.5$. The D_3 and U_3 values are the same as indicated in Fig. 2 and Fig. 4. The absorption maximum, L , is very low, $L=(0.04, 0.02)$, approximately all energy of the incident wave is outgoing with the minus first diffraction order.

4. Harmonic grating

For the case shown in Fig. 1 only two diffraction orders correspond to the propagating waves – the specular and the minus first ones. Consider this specific subcase in more detail. Suppose additionally that the grating is harmonic one, i.e.,

$$\begin{aligned} \mu(x) = 2a \cos(gx); \quad \mu_1 = \mu_{-1} = a > 0, \\ \mu_n = 0 \text{ for } |n| \geq 2 \end{aligned} \quad (30)$$

Then, approximating $b_{\pm 1}$ by $\beta_{\pm 1}$, and taking into account that $\beta_{\pm 1}^2 \simeq -\kappa^2 \mp 2\kappa$ at the point $\beta = 0$, we find

$$\Gamma \simeq \kappa^2 a^2 \left[\frac{1}{\sqrt{\kappa(2-\kappa)}} - i \frac{1}{\sqrt{\kappa(2+\kappa)}} \right]. \quad (31)$$

Since specular reflectivity possesses rather expressed minimum, for relatively low active losses the incoming energy is redirected into other propagating waves. The most interesting case that allows obtaining rather strong grazing anomalies presents such one that,

$$|\Gamma| \gg |\xi|, \quad (32)$$

but $|\Gamma| \ll 1$, i.e., the case when the effective impedance is mostly caused by the diffraction rather than by the medium properties. It is of the essence that the supposition presented in Eq. (32) does not contradict the shallow character of the grating, $|\Gamma| \sim a^2 \ll 1$, in view of the surface impedance smallness, $|\xi| \ll 1$. The characteristic value of the dimensionless grating height, a_{cr} , defined so that for $a = a_{cr}$ $|\Gamma| \sim |\xi|$, is small, $a_{cr} = \sqrt{|\xi|} \ll 1$. Under Eq. (32) condition (equivalent to $1 \gg a \gg a_{cr}$) $\rho_{-1, \max}$ and ρ_{\min} can be rewritten as

$$\rho_{-1, \max} \simeq \frac{2\Gamma'}{\beta_{-1}^2 (|\Gamma| + \Gamma')}, \quad \rho_{\min} \simeq \frac{|\Gamma| - \Gamma'}{|\Gamma| + \Gamma'}, \quad (33)$$

or, in view of Eq. (33),

$$\begin{aligned} \rho_{-1, \max} &\simeq \frac{2\sqrt{2+\kappa}}{2+\sqrt{2+\kappa}} \equiv \rho_{-1, \lim}, \\ \rho_{\min} &\simeq \frac{2-\sqrt{2+\kappa}}{2+\sqrt{2+\kappa}} \equiv \rho_{-1, \lim}, \quad \rho_{-1, \lim} + \rho_{\lim} \simeq 1 \end{aligned} \quad (34)$$

So, for rather deep gratings, such that $a \gg a_{cr}$ (but still $a \ll 1$), the energy redistribution does not depend on

the grating height, the quantities $\rho_{-1, \max}$ and ρ_{\min} achieve their asymptotic values depending on the geometrical parameters and the wavelength through the dimensionless combination $\kappa = \lambda/d$ only.

5. Anomalous diffraction points.

We illustrate position of other points corresponding to diffraction anomalies related to the interface of metal and isotropic lossless dielectric (vacuum, for simplicity). It is convenient to consider them in terms of the dimensionless normal component β of the corresponding diffraction order. The point $\beta = -\xi_{eff}$ in the β plane, Fig. 2, shows corresponding diffraction order pole caused by the surface plasmon polariton (SPP) mode. Note, the specific value of ξ_{eff} for a given grating depends on the ‘‘resonance’’ diffraction order, see Eqs. (14), (15). In Fig. 7, only the vicinity of the corresponding Rayleigh point (that is of main interest in view of the diffraction anomalies), $|\beta| \ll 1$, is shown. With the change of the parameters of the problem, the β value for each diffraction order can be either pure real positive (propagating wave) or pure imaginary (evanescent wave). The exception here presents the case when β corresponds to the incident wave, so that β is pure real, $0 < \beta \leq 1$. These cases are separated by the Rayleigh (branch) point, R, $\beta = 0$. Other characteristic points, $\beta_{SPP} = -i \text{Im}(\xi_{eff})$ and $\beta_{GA} = |\xi_{eff}|$ related to the SPP resonance and to the grazing anomaly (GA), respectively, are shown by circles. If β corresponds to the incident wave, then it is pure real and only GA point is actually of interest.

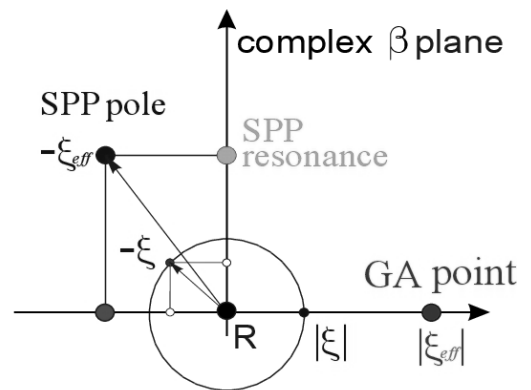


Fig. 7. Beta plane for some diffraction order.

Conclusion

1. The detailed analytical approach to the theoretical analysis of the diffraction anomalies is presented.

2. It is shown that the diffraction of TM polarized wave at the high reflecting gratings under grazing incidence can result in deep suppression of the specular reflection accompanied by considerable redirection of the incoming energy to other propagating diffracted waves.

3. It is proved that the suppression of the specular reflection for TM polarization at grazing incidence is analogous to that at the Brewster angle.

4. In the case of arbitrary polarized incident wave, only TM component can experience the anomalous properties discussed. Due to the grating shallowness the TE radiation is not affected by the grating and thereby is nearly totally reflected. Thus, strong polarization transformation of specular reflection can occur.

5. It is worth noticing that essential enhancement of the grazing wave for nongrazing incidence is related to the problem under consideration by the reciprocity theorem, [19, 20]. For instance, reversing the propagation direction of the minus first order diffracted wave in Fig. 1 we arrive at the reciprocal diffraction problem. In the latter the corresponding minus first order is related to the grazing wave propagating in the opposite direction to the incident wave in the primordial problem.

References

1. R. W. Wood, XLII., Philos. Mag. **4**, 396 (1902)
2. Lord Rayleigh, III. Philos. Mag. **14**, 60 (1907);, Proc. Roy. Soc. A **79**, 399 (1907)
3. U. Fano, JOSA **31**, 213 (1941)
4. A. Hessel and A. A. Oliner, Appl. Opt. **4**, 1275 (1965)
5. R. W. Wood, Phys. Rev. **48**, 928 (1935)
6. G. M. Gandelman, P. S. Kondratenko, JETP Lett., **38**, 246 (1983).
7. G. Korn, S. Poize, R. Giither, L. Schaefer, and L. Tesch, , Sov. J. Quantum Electron. **15** (1), Jan. 1985
8. A. M. Tymchenko, V.K. Gavrikov, I.S. Spevak, A. Kuzmenko, A. V. Kats, Applied Physics Letters **106**, 261602 (2015); doi: 10.1063/1.4923419
9. R. Petit, M. Neviere, Light propagation in periodic media. Differential Theory and Design, Marcel Dekker publisher, New York (2003).
10. Osamu Takayama et al, Electromagnetics, **28**, Issue 3 (2008). dx.doi.org/10.1080/02726340801921403
11. A. V. Kats, V. V. Maslov, JETP, **62**, No. 2, 496 (1972).
12. Alexandre V. Tishchenko, 14 September 2009, **17**, No. 19, Optics Express 17102 (2009).
13. A. V. Kats, P. D. Pavitskii, I. S. Spevak, Radiophysics and Quantum Electronics, **35**, No. 3–4 (1992).
14. A. V. Kats, P. D. Pavitskii, I. S. Spevak, JETP, **78**, No. 1, p.79 (1994).
15. A. V. Kats and I. S. Spevak, Phys. Rev. B **65**, 195406 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.65.195406.
16. L. D. Landau and E. M. Lifshits, Electrodynamics of continuous media. (Pergamon, Oxford, 1977).
17. E. D. Palik ed., Handbook of Optical Constants of Solids, Academic, Orlando, 1985.
18. Eugene K. Popov, Lyuben B. Mashev, and Erwin G. Loewen, APPLIED OPTICS **28**, No. 5 (1989).
19. R. J. Potton, Rep. Prog. Phys., **67**, No. 7, pp. 717–754 (2004).
20. A. A. Kuzmenko, A. V. Kats, International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015).

PACS: 62.20.Dc

UDC: 539.3

Elastic properties of ceramics based on Ti_3AlC_2 MAX phase

Yu.I. Boyko¹, V.V. Bogdanov¹, R.V. Vovk^{1,2}, E.S. Gevorkyan², V.F. Korshak¹

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

2 Ukrainian State University of Railway Transport, Feurbach sq., 7, Kharkiv 61050, Ukraine

E-mail: bogdanov@karazin.ua

ORCID: 0000-0002-9008-6252

DOI:10.26565/2222-5617-2019-30-05

The unique mechanical properties of ceramics based on MAX phases (high hardness, thermal and crack resistance combined with the possibility of plastic deformation) make it a widely used multifunctional material. Therefore, the study of its elastic properties, i.e., obtaining information about the value of elastic constants: Young's modulus and Poisson's ratio, is very actual. The values of these constants in a ceramic material substantially depend on the stoichiometry and chemical composition of its phases, as well as on the structure of the material. In particular, in the process of its synthesis by isostatic pressing, crystalline grains of the main phase are formed, inclusions of the initial or secondary phases appear, and a certain number of different voids are formed: isolated pores, their clusters (capillaries), microcracks, etc. These structural elements cause a significant heterogeneity of ceramics, which leads to a change in many physical properties of this material, including elasticity. As a result, the numerical values of the elastic constants of the ceramic material differ distinctly from the values of similar constants characterizing the initial components from which the MAX phase is formed.

The paper presents the results of the effective elastic constants characterizing ceramics based on the Ti_3AlC_2 MAX phase study. It is shown that the elastic modulus of the ceramic material is characterized by the value exceeding $\approx 2,5$ times the elastic modulus value of the studied phase material itself and reaches the value of ≈ 320 GPa. The observed change in the elastic modulus is due to the heterogeneity of the ceramic material structure and is caused by the presence of hard TiC phase inclusions in it. This conclusion is confirmed by varying the content of TiC phase inclusions in the composition of the MAX phase Ti_3AlC_2 .

Keywords: ceramics, MAX phases, mechanical properties, elastic modulus.

Пружні властивості кераміки на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2

Ю.І. Бойко¹, В.В. Богданов¹, Р.В. Вовк^{1,2}, Є.С. Геворкян², В.Ф. Коршак¹

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

2 Український державний університет залізничного транспорту, пл. Фейєрбаха, 7, Харків 61050, Україна

Унікальні механічні властивості кераміки на основі МАХ-фаз (висока твердість, термо- і тріщиностійкість в поєднанні з можливістю пластичної деформації) роблять її широко використовуваним багатофункціональним матеріалом. Тому дослідження її пружних властивостей, тобто отримання інформації про величину пружних констант: модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона, є дуже актуальним. Значення цих констант в керамічному матеріалі істотно залежать від стехіометрії та хімічного складу фаз, що утворюються, а також від структури матеріалу. Зокрема, в процесі його синтезу методом ізостатичного пресування під тиском формуються кристалічні зерна основної фази, виникають включення вихідних або другорядних фаз, а також утворюється певна кількість різних порожнеч: ізольованих пор, їх скупчень (капілярів), мікротріщин та ін. Ці структурні елементи обумовлюють істотну неоднорідність кераміки, що призводить до зміни багатьох фізичних властивостей цього матеріалу, в тому числі пружності. Як наслідок, числові значення пружних констант керамічного матеріалу помітно відрізняються від значень аналогічних констант, що характеризують вихідні компоненти, з яких формується МАХ-фаза.

В роботі представлені результати дослідження ефективних пружних констант, що характеризують кераміку на основі МАХ-фази Ti_3AlC_2 . Показано, що пружний модуль керамічного матеріалу характеризується значенням, що перевищує у $\approx 2,5$ рази значення модуля пружності власне речовини досліджуваної фази і досягає величини ≈ 320 GPa. Виявлену зміну модуля пружності пов'язано з неоднорідністю структури керамічного матеріалу і обумовлено наявністю в ньому жорстких включень фази TiC. Цей висновок підтверджується при варіюванні вмісту включень фази TiC в складі МАХ-фази Ti_3AlC_2 .

Ключові слова: кераміка, МАХ-фази, механічні властивості, пружний модуль.

Упругие свойства керамики на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Ю.И. Бойко¹, В.В. Богданов¹, Р.В. Вовк^{1,2}, Э.С. Геворкян², В.Ф. Коршак¹

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

2 Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, Фейербаха пл., 7, Харьков 61050, Украина

Уникальные механические свойства керамики на основе МАХ-фаз (высокая твердость, термо- и трещиностойкость в сочетании с возможностью пластической деформации) делают ее широко используемым многофункциональным материалом. Поэтому исследование ее упругих свойств, т. е. получение информации о величине упругих констант: модуле

© Boyko Yu.I., Bogdanov V.V., Vovk R.V., Gevorkyan E.S., Korshak V.F., 2019

Юнга и коэффициенте Пуассона, является весьма актуальным. Значения этих констант в керамическом материале существенно зависят от стехиометрии и химического состава образующихся его фаз, а также от структуры материала. В частности, в процессе его синтеза методом изостатического прессования под давлением формируются кристаллические зерна основной фазы, возникают включения исходных или второстепенных фаз, а также образуется определенное количество различных пустот: изолированных пор, их скоплений (капилляров), микротрещин и др. Эти структурные элементы обуславливают существенную неоднородность керамики, что приводит к изменению многих физических свойств этого материала, в том числе и упругости. Как следствие, численные значения упругих констант керамического материала заметно отличаются от значений аналогичных констант, характеризующих исходные компоненты, из которых формируется МАХ-фаза.

В работе представлены результаты исследования эффективных упругих констант, характеризующих керамику на основе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Показано, что упругий модуль керамического материала характеризуется значением, превышающим в $\approx 2,5$ раза значение модуля упругости собственно вещества изучаемой фазы и достигает величины ≈ 320 ГПа. Обнаруженное изменение модуля упругости связано с неоднородностью структуры керамического материала и обусловлено наличием в нем жестких включений фазы TiC. Этот вывод подтверждается при варьировании содержания включений фазы TiC в составе МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

Ключевые слова: керамика, МАХ-фазы, механические свойства, упругий модуль.

1. Introduction

МАХ-based ceramics is a widely used multifunctional material [1] – [4]. This material belongs to the class of ternary refractory compounds with variable stoichiometry, which are described by the general chemical formula: $M_{n+1}AX_n$. Here M is the 3d transition metal (for example, Ti, Zr, etc.), A is the p-element of the 3A or 4A subgroup of the periodic system (for example, Al, Si, etc.), X is carbon (C) or nitrogen (N). Intensive studies of properties, as well as study of practical use possibility of ceramic materials based on these phases, began in the early 2000s and are very relevant to the present (see [5] – [7], etc.). Interest in these materials, in particular, in the Ti_2AlC_3 compound, is due to the specific physical properties of this class of matter: on the one hand, they are characterized by high hardness, by increased thermal and crack resistance, and on the other hand, under certain conditions, they are easily amenable to plastic deformation. The latter fact greatly simplifies the process of machining this material in the making of products of complex geometric shape. In addition, these materials have significant thermal and electrical conductivity, which is not characteristic of traditional ceramic materials [8].

An important aspect of these materials properties studying is the study of their elastic properties, that is, information obtaining about the magnitude of elastic constants: Young's modulus and Poisson's ratio. The values of these constants in the considered compounds substantially depend on the stoichiometry and chemical composition of the resulting phases, as well as on the structure of the material. In particular, in the process of ceramic materials synthesis, crystalline grains of the main phase are formed, in certain conditions there are inclusions of initial or secondary phases, and some voids are formed (isolated pores, their aggregations (capillaries), microcracks, etc.). These structural elements cause a significant heterogeneity of ceramics, which leads to a change in many physical properties of this material,

including its elasticity. As a result, the values of the elastic constants of the ceramic material are distinctly different from the values of the analogous constants characterizing the initial components of which the МАХ phase is formed. The elastic properties of ceramics are described by the effective values of the corresponding constants. [9] – [11].

This paper presents the results of the effective elastic constants study characterizing ceramics based on the Ti_3AlC_2 МАХ phase. In recent years, this material, as an alternative to metals (Ti), (Ni) and their alloys, has been used for medical and biological purposes for the various types of endoprostheses and bone implants production. In this regard, the study of the elastic properties of this material is an actual problem not only from a scientific, but also from a practical point of view.

2. Experiment and Results

Investigated Ti_3AlC_2 МАХ phase samples were obtained by isostatic pressing under 30 MPa at the temperature of 1350°C of titanium carbide (TiC) and aluminum (Al) powders mixture with the corresponding molar ratio of the components. The size of the powders in the initial state was characterized by a range of values $\approx 2 \div 10$ mkm. The exposure time under pressure in the process of the samples pressing was 30 minutes. The samples prepared for the study had the shape of parallelepipeds with the sizes of 6×4×4 mm. The phase composition of the samples was controlled using x-ray analysis, and their structural state was studied by optical and electron microscopy (see Fig. 1 and Fig. 2). To measure the values characterizing the elastic properties of the studied material, we used the method of measuring the longitudinal and transverse elastic (reversible) deformation of the sample (ϵ) under conditions of uniaxial compressive stress (σ). The load was controlled using a pre-calibrated dial gauge, and the deformation was measured using a special electronic device that allows you

to record the change in the relative sample size with an accuracy of $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ [12].

The quantitative values of the effective elastic constants of the material under study, measured at room temperature, were as follows: the elastic modulus $E \approx 200$ GPa (with uniaxial load of 250 mN), and the Poisson's ratio $\nu \approx 0,2$. The X-ray analysis of studied samples chemical composition showed that they consist of the following phases (weight %): $89Ti_3AlC_2 + 11TiC$. The density of the ceramic material under study (ρ), measured by weighing the sample and then normalizing its mass to a unit volume, turned out to be $\approx 3,98$ g/cm³.

Note that according to the literature data, the x-ray density (density of the substance itself) of the MAX phase (Ti_3AlC_2) and titanium carbide (TiC) are characterized respectively by the values: $\approx 4,2$ g/cm³, $\approx 4,92$ g/cm³, and the elastic constants of the same substances are characterized by the following values: MAX-phase: $E_0 \approx 140$ GPa, $\nu \approx 0,2$; titanium carbide: $E_0 \approx 450$ GPa, $\nu \approx$

0,18 [13].

Let us discuss the results obtained and try to find out the reasons for the effective values of the elastic constants of the material under study observed in the experiment.

3. The calculated values of the effective elastic constants of the material under study and their comparison with experimental data

In the general case, the real structure of polycomponent ceramics, including ceramics based on MAX phases, is characterized by the presence of microcrystals (grains) of the main phase, as well as by formation of a certain number of inclusions of accompanying (minor) phases. In addition, the presence of free volume in the form of individual pores or their aggregations (hollow channels), microcracks, etc. is characteristic of a ceramic material. The theoretical analysis and calculation of the effective elastic constants of the medium containing various kinds of

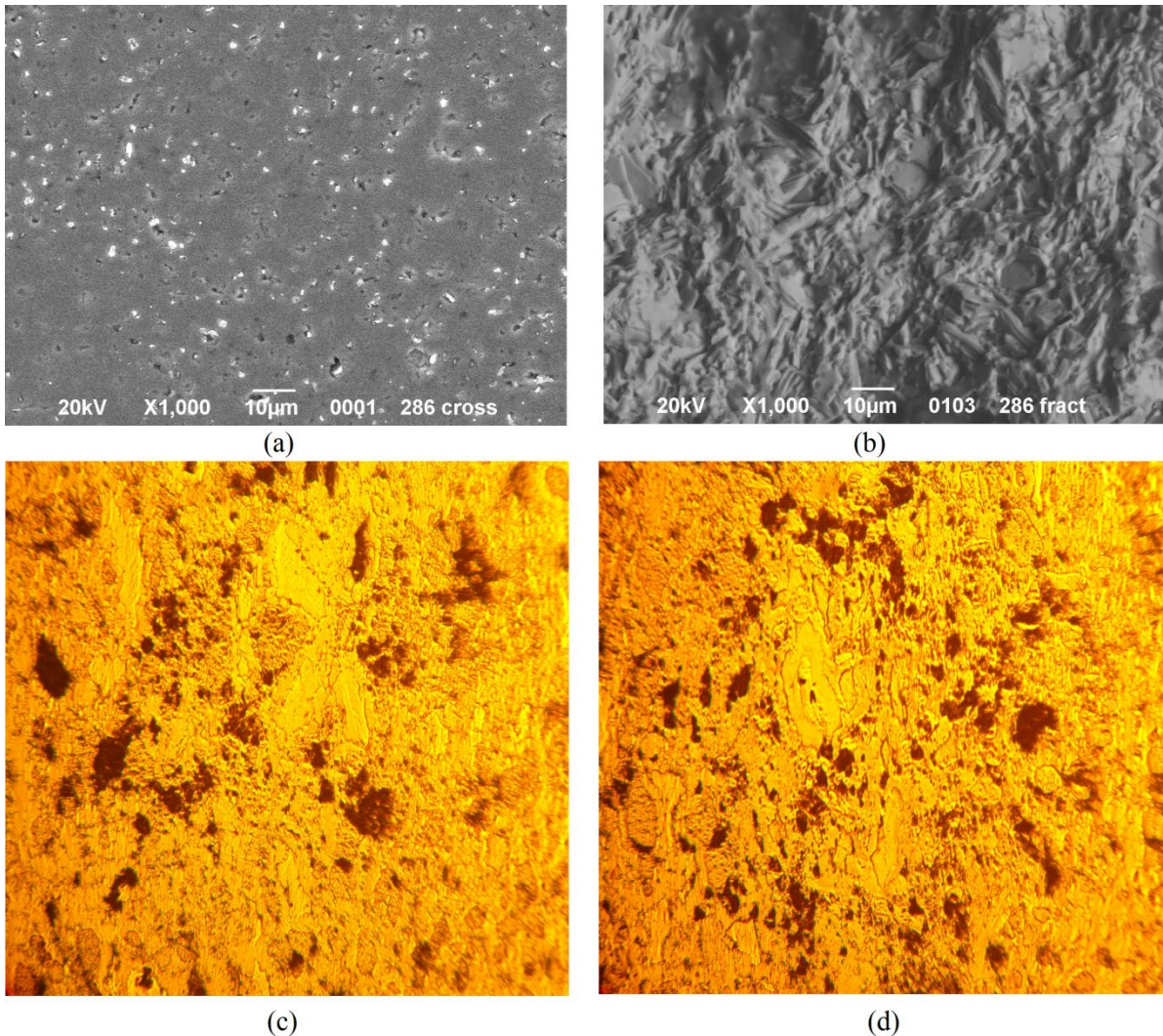


Fig. 1. The typical structures of the studied ceramic Ti_3AlC_2 MAX-phase material a) and б) – SEM snapshots, c) and d) – optical images.

inhomogeneities was carried out in the works [9] – [11]. So, for a porous medium in the case of a uniaxial load, according to the calculations made in [9], the value of the effective modulus of elasticity E is described by the following relation:

$$E = E_0 (1 - \varphi). \quad (1)$$

Here E_0 is the elastic modulus of matter without voids, φ is the porosity, i.e. a parameter characterizing the fraction of the volume of the medium occupied by voids:

$$\varphi = (V_K - V_M) / V_K. \quad (2)$$

V_K is the ceramics volume (medium containing voids), V_M is the actual material volume without voids. Easy to make sure that $\varphi = (1 - \rho/\rho_0)$, where ρ and ρ_0 are respectively, the real and x-ray density of the substance of the ceramic material.

Thus, from (1) and (2) it follows that the effective modulus of elasticity of the medium containing voids should be described by the following relation: $E = E_0(\rho/\rho_0)$. At the same time, according to the calculations, the change in Poisson's ratio in the interval of $\nu_0 \approx (0,1 \div 0,3)$

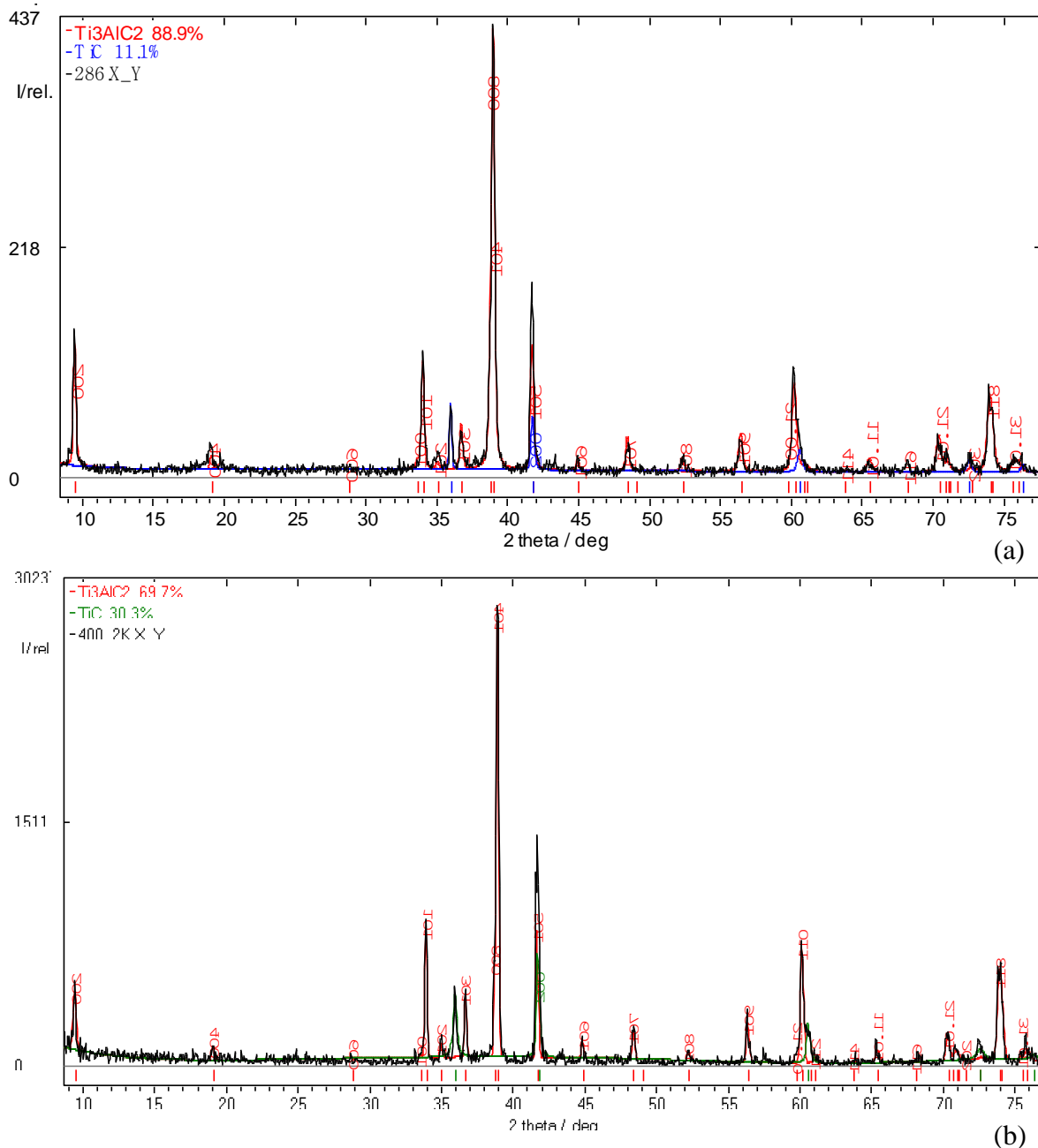


Fig. 2. X-ray diffractograms of the material under study: a) – Ti_3AlC_2 89 mass%, TiC 11 mass%; b) – Ti_3AlC_2 69 mass%, TiC 31 mass%.

practically does not affect the value of E [9]. In addition, the Poisson's ratio of the porous medium practically does not change with increasing porosity of the medium up to $\varphi \approx 0,5$.

In the case when the ceramic material is characterized by the presence of hard inclusions, i.e., inclusions that have a significantly larger elastic modulus compared to the main phase, the effective elastic modulus is described by the ratio:

$$E = E_0 \exp(2,5\Omega). \quad (3)$$

Here $\Omega = (4\pi/3) \cdot N \cdot r^3$, where r is average radius of hard spherical inclusions, N is number of inclusions per unit volume of medium. The Ω parameter characterizes the fraction of the volume occupied by hard inclusions in an inhomogeneous medium. [11].

Thus, from the above relations (1) and (3), it follows that the elastic modulus of the medium containing voids and hard inclusions should decrease with increasing porosity and increase with increasing volume of hard inclusions. The presence of these structural elements (voids and hard inclusions), practically does not lead to a change in the Poisson's ratio [9] – [11].

In our studies, the experimentally measured quantity $\rho/\rho_0 \approx 0,94$ and, therefore, the calculated value of the effective elastic modulus E , taking into account the presence of voids in the material under study, in accordance with (1), should be characterized by ≈ 130 GPa. In reality, the experiment observed the value: $E \approx 200$ GPa. This result indicates that in the material under study, the change in the value of E is primarily due to the presence of a certain number of hard inclusions. To confirm the correctness of the conclusion we made the following control experiment. By slightly changing the molar ratio of the initial components and the sintering regime, we prepared a ceramic sample based on the Ti_3AlC_2 MAX phase with the same porosity as the original samples ($\varphi \approx 0,16$), however, it contained a significantly larger amount of titanium carbide inclusions.: 69 mass % Ti_3AlC_2 + 31 mass % TiC (see. Fig. 2b). Measurements have shown that for this ceramic material the Poisson's ratio has not changed much ($\nu \approx 0,2$), and the magnitude of the elastic modulus increased to $E \approx 320$ GPa. If we now take into account the correction related to the effect of porosity on the elastic modulus of the sample under study (ratio 1), then the effective value of E should be characterized by the value ≈ 340 GPa, i.e. $E/E_0 \approx 2,4$. Accordingly, if only the presence of hard inclusions is taken into account, then from the relation (2) it follows that the parameter ($2\pi\Omega$) ≈ 1 , i.e. the fraction of the hard inclusions volume Ω in the sample under study is $\approx 0,15$. The values obtained in our

control experiment E/E_0 and Ω correspond to the values of these parameters, observed in special model experiments, in which the elastic properties of an inhomogeneous medium containing hard inclusions were studied [11]. Thus, the results of our control experiment indicate that in the material under study the change in the elastic modulus is mainly due to the presence of hard inclusions.

Conclusions

Our studies suggest that the elastic modulus of a ceramic material based on the Ti_3AlC_2 MAX phase characterized by a value exceeding in $\approx 2,5$ times the value of the elastic modulus of the studied phase substance and reaches ≈ 320 GPa.

This change in the modulus of elasticity is due to the heterogeneity of the ceramic material structure, which is caused by the presence of hard inclusions of the TiC phase.

The presence of voids and hard inclusions has almost no effect on the value of the Poisson's ratio of the material under study. $\nu \approx 0,2$.

References

1. M. A. Hadi, R.V. Vovk and Chroneos, J. Mater. Electron, **27**, 11925, (2016).
2. E. N. Sgourou, Y. Panayiotatos, R. V. Vovk, A. Chroneos, Appl. Sci., **7**, 674, (2017).
3. M. A. Hadi, M. Roknuzzaman, A. Chroneos, S. H. Naqib, A.K. Islam, R. V. Vovk, K. Ostrikov, Computational Materials Science, **137**, 318, (2017).
4. T. A. Prikhna, A.V. Starostina, D. Litzkendorf et al., Sverchverdye Materialy, **1**, 14, (2014).
5. M. Barsoum, Progr. Solid Chem., **28**, 201, (2000).
6. M. Barsoum, M. Ali, T. El - Raghy, Metal. and Mater. Transact. A, **31**, 1857, (2000).
7. A. A. Smetkin, Yu. K. Majorova, Vestnik PNIPU, **17**, 120, (2015).
8. G. Ya. Khadzhai, R.V. Vovk, T. A. Prikhna, E. S. Gevorkyan, M. V. Kislitsa, A. L. Solovyov, Low Temperature Physics, **44**, 451, (2018).
9. V. M. Apalkov, Y. I. Boyko, V. V. Slesov, M. J. Hoffman, Science of Sintering, **33**, 21, (2001).
10. A. S. Vavakin, R. L. Salganik, Mehanika Tverdogo Tela, **3**, 65, (1975).
11. A. S. Vavakin, R. L. Salganik, Mehanika Tverdogo Tela, **2**, 95, (1978).
12. Y. I. Boyko, T. G. Garbovitskaya, Vestnik HNU, Physics, **783**, 62, (2007).
13. A. V. Starostina, T. A. Prikhna, M. V. Karpez et al., Sverchverdye Materialy, **5**, 32, (2011).

PACS: 52.35.Mw, 73.20.Mf, 74.72.-h

UDC: 535.42, 537.8

Кристалохімічна структура і електрична провідність ВТНП – купратів в умовах варіювання дефектного складу і впливу високоенергетичного опромінення (літературний огляд)

Г.Я. Хаджай, Ю.В. Литвинов, Р.В. Вовк, Н.М. Завгородня, В.Ю. Гресь,
К.А. Котвицька, І.М. Чурсіна, О.В. Боцула, К.Г. Приходько, С.М. Камчатна

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна
ruslan.v.vovk@univer.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0002-9008-6252

DOI:10.26565/2222-5617-2019-30-06

В огляді розглянуті особливості кристалохімічної структури ВТНП – купратів і сучасні уявлення про природу їх електричної провідності. Проведено аналіз факторів, що впливають на електричні властивості ВТНП-купратів. Обговорено причини формування специфічних хімічних зв'язків між різними іонами, що призводять до утворення кластерів з негативних U – центрів у цій сполуці, а також експериментальні факти, що свідчать про тісний взаємозв'язок кристалохімічної структури метал – оксидних сполук і їх аномальної електричної провідності. З особливостями кристалохімічної структури монокристалічних зразків ВТНП – купратів, у свою чергу, пов'язана анізотропія їх фізичних властивостей, зокрема й анізотропія електропровідності. Дослідження впливу дефектів різної природи на електричну провідність в різних кристалографічних напрямках, в умовах варіювання температури є важливим джерелом експериментальних даних для побудови теоретичних моделей шаруватих ВТНП. Показано, що поряд зі ступенем відхилення від кисневої стехіометрії, ізовалентним і неізовалентним заміщенням, важливим методом модифікації електричних властивостей купратів є їх опромінення електронами високих енергій. З урахуванням сучасних уявлень про взаємодію високоенергетичного випромінювання з твердими тілами, розглянуто ймовірні механізми впливу високоенергетичного опромінення на їх електротранспортні характеристики. На основі експериментальних даних, наведених в літературних джерелах, оцінено ступінь впливу різних методів обробки ВТНП-купратів на їх електричну провідність. На підставі проведеного аналізу сформульовані умови вибору елементів для синтезу сполук, що характеризуються більш високою температурою переходу в надпровідний стан і виділені питання, які не отримали свого експериментального і теоретичного вирішення.

Ключові слова: ВТНП-купрати, дефекти кристалічної решітки, електрична провідність, високоенергетичне опромінення.

Crystal-chemical structure and electrical conductivity of HTSC – cuprates under conditions of variation of defective composition and exposure to high-energy irradiation (literature review)

G.Ya Khadzhai, Yu.V. Litvinov, R.V.Vovk, N.M. Zavgorodnaja, V.Yu. Grec,
K.A. Kotvitskaya, I.M. Chursina, O.V. Botsula, K.I. Prikhod'ko, S.N. Kamchatna

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

The review considers the features of the crystal chemical structure of HTSC cuprates and modern ideas about the nature of their electrical conductivity. The analysis of factors affecting the electrical properties of HTSC cuprates is carried out. The reasons for the formation of specific chemical bonds between various ions, leading to the formation of clusters of negative U centers in this compound, as well as experimental facts indicating a close relationship between the crystal chemical structure of metal oxide compounds and their anomalous electrical conductivity are discussed. The anisotropy of their physical properties, in particular, the anisotropy of their electrical conductivity, is associated with the peculiarities of the crystallochemical structure of single-crystal HTSC cuprates. The study of the influence of defects of various nature on the electrical conductivity in various crystallographic directions, under conditions of temperature variation is an important source of experimental data for constructing theoretical models of layered HTSCs. It is shown that, along with the degree of deviation from oxygen stoichiometry, isovalent and non-isovalent substitution, an important method for modifying the electrical properties of cuprates is their irradiation with high-energy electrons. Taking into account modern ideas about the interaction of high-energy radiation with solids, the possible mechanisms of the influence of high-energy radiation on their electrical characteristics are considered. Based on the experimental data presented in the

© Хаджай Г.Я., Литвинов Ю.В., Вовк Р.В., Завгородня Н.М., Гресь В.Ю.,
Котвицька К.А., Чурсіна І.М., Боцула О.В., Приходько К.Г., Камчатна С.М., 2019

literature, the degree of influence of various processing methods of HTSC cuprates on their electrical conductivity is estimated. Based on the analysis, the conditions for the selection of elements for the synthesis of compounds characterized by a higher temperature of transition to the superconducting state are formulated and issues that have not received their experimental and theoretical solutions are highlighted.

Keywords: HTSC - cuprates, defects of the cystic lattice, electrical conductivity, high-energy irradiation.

Кристаллохимическая структура и электрическая проводимость ВТСП – купратов в условиях варьирования дефектного состава и влияния высокоэнергетического облучения (литературный обзор)

Г.Я. Хаджай, Ю.В. Литвинов, Р.В. Вовк, Н.Н. Завгородняя, В.Ю. Гресь,
К.А. Котвицкая, И.М. Чурсина, О.В. Боцула, К.Г. Приходько, С.Н. Камчатная

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

В обзоре рассмотрены особенности кристаллохимической структуры ВТСП- купратов и современные представления о природе их электрической проводимости. Проведен анализ факторов, влияющих на электрические свойства ВТСП-купратов. Обсуждены причины формирования специфических химических связей между различными ионами, приводящие к образованию кластеров негативных U – центров в этом соединении, а также экспериментальные факты, свидетельствующие о тесной взаимосвязи кристаллохимической структуры металл - оксидных соединений и их аномальной электрической проводимости. С особенностями кристаллохимической структуры монокристаллических образцов ВТСП - купратов, в свою очередь, связана анизотропия их физических свойств, в частности и анизотропия их электропроводности. Исследование влияния дефектов различной природы на электрическую проводимость в различных кристаллографических направлениях, в условиях варьирования температуры является важным источником экспериментальных данных для построения теоретических моделей слоистых ВТСП. Показано, что наряду со степенью отклонения от кислородной стехиометрии, изовалентным и неизовалентным замещением, важным методом модификации электрических свойств купратов является их облучения электронами высоких энергий. С учетом современных представлений о взаимодействии высокоэнергетического излучения с твердыми телами, рассмотрены возможные механизмы влияния высокоэнергетического излучения на их электрические характеристики. На основе экспериментальных данных, приведенных в литературных источниках, оценена степень влияния различных методов обработки ВТСП-купратов на их электрическую проводимость. На основании проведенного анализа сформулированы условия выбора элементов для синтеза соединений, характеризующихся более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние и выделены вопросы, которые не получили своего экспериментального и теоретического решения.

Ключевые слова: ВТСП – купраты, дефекты кристаллической решетки, электрическая проводимость, высокоэнергетичное облучение.

Вступ

Встановлення впливу дефектів кристалічної решітки на магніторезистивні характеристики високотемпературних надпровідних купратів (ВТНП) є важливим експериментальним матеріалом для визначення механізму високотемпературної надпровідності та поліпшення функціональних характеристик існуючих ВТНП – сполук. Надпровідні високотемпературні монокристали є технологічною основою для фундаментальних досліджень взаємодії ВТНП з випромінюванням. Опромінювання електронами дає можливість, без зміни складу зразків, створювати в них дефекти різної концентрації та морфології. Створення ансамблю дефектів заданої концентрації та природи відкриває можливості керування, зокрема, транспортними властивостями зразка як у нормальному, так і в надпровідному станах. Враховуючи перспективу використання високотемпературних надпровідників в якості надчутливих датчиків та ліній передачі електричного струму з малими втратами енергії, що працюють в області температур кипіння рідкого азоту, створення керованої дефектної структури у надпровіднику має

значну фундаментальну та практичну привабливість. Внаслідок складності будови ВТНП визначення розподілу дефектів по об'єму зразка, стабільності дефектного ансамблю та залежності транспортних параметрів від спектру дефектів у широкому діапазоні температур потребує великих, у першу чергу експериментальних, зусиль.

Незважаючи на досить велику кількість робіт, присвячених вивченню різного роду експериментальних впливів на електротранспорт в системі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ у науковій літературі майже відсутні роботи з експериментальних досліджень впливу опромінення на анізотропію процесів розсіювання носіїв заряду як у нормальному стані, так і поблизу надпровідного переходу, псевдощільнину і флуктуаційну аномалію, а також некогерентний електротранспорт. У той же час, відповідно до сучасних уявлень, саме ці незвичайні фізичні явища, що спостерігаються у ВТНП–сполуках у нормальному (не надпровідному), стані є ключем для досягнення розуміння мікроскопічної природи ВТНП, яка залишається нез'ясованою незважаючи на більш ніж

30 – річну історію інтенсивних теоретичних і експериментальних досліджень.

1. Кристалохімічна структура і основні

характеристики ВТНП – сполуки – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Відкриття в 1986 – 1987 роках «високотемпературної» надпровідності (ВТНП) полікомпонентних метал – оксидних сполук (аномальна електрична провідність в області температур, що перевищують температуру кипіння рідкого азоту 77 К) викликало величезний інтерес до дослідження властивостей цього класу речовин [1, 2]. До цих речовин відноситься ціла низка сполук, що можуть бути описані загальною хімічною формулою, $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, де $\text{Re} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

Найбільш вивченою є сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, що характеризується температурою переходу в надпровідний стан $T_c \approx 90$ К. Це на порядок величини вище за температури переходу T_c , що спостерігаються у металевих надпровідників. Крім зазначених вище сполук, до групи метал – оксидних високотемпературних надпровідників відносяться також сполуки $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ і $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, що характеризуються максимальними на сьогоднішній день температурами переходу $T_c = 110$ і 125 К відповідно.

Найважливішим завданням досліджень, що проводяться після відкриття ВТНП, є пошук нових сполук, що характеризуються надпровідністю за ще більш «високої» температури. Однак до теперішнього часу зазначене завдання не вирішене, і основною причиною невдач численних спроб отримати такі сполуки, є відсутність розуміння мікроскопічного механізму унікальної електричної провідності ВТНП оксидів. Спроба пояснити це явище за допомогою теорії BCS («фононне» спарювання електронів, що обумовлює «низькотемпературну» надпровідність простих металів та їх сплавів [3]), виявилася неприйнятною. До такого висновку прийшли після опублікування результатів дослідження так званого «ізоотопічного» ефекту [4]. У цій роботі в з'єднанні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 75% іонів кисню ^{16}O було замінено іонами «важкого» ізотопу кисню ^{17}O . Така заміна суттєво вплинула на фононний спектр кристала, проте, не привела до помітної зміни температури переходу T_c . При цьому детальне вивчення природи елементарних носіїв електричного заряду в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показало, що надпровідність в цій сполуці реалізується спареними електронами, як і в разі «низькотемпературної» надпровідності металів.

Таким чином, фізична природа механізму, який зумовлює спарювання електронів, а також причина стійкості цих пар аж до температури ≈ 100 К залишаються до теперішнього часу не з'ясованими. Було запропоновано велику кількість різних моделей для отримання відповіді на зазначені вище питання. Зокрема, обговорювалася можлива роль електронних збуджень: плазмонів, екситонів, спінових флуктуацій і ін. В процесі формування спарених носіїв заряду [5, 6]. Крім цього, можливість спарювання електронів також пов'язувалося з формуванням специфічних структур – так званих «надрешіток», що характеризуються параметрами, що значно перевищують параметри решітки основної речовини [7, 8]. Однак жодна з перерахованих вище моделей не була підтверджена адекватним експериментом, що однозначно свідчило б на її користь.

У цьому плані найбільш обгрунтованою і такою, що узгоджується з великою кількістю експериментальних фактів є концепція, запропонована авторами робіт [9, 10]. Згідно з ідеєю що запропонована в цих роботах, спарювання електронів в «високотемпературних» надпровідниках обумовлено утворенням в них особливих елементів структури – кластерів, що складаються з сукупності «негативних U-центрів». При досягненні певного розміру кластерів і їх кількості, формується особливий енергетичний спектр електронів, що допускає двохелектронні переходи з іонів кисню на сусідні пари іонів міді, що й обумовлює в кінцевому підсумку надпровідність метал–оксидних сполук.

В даному огляді на прикладі сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ проведено аналіз кристалічної структури і обговорені причини формування специфічних хімічних зв'язків між різними іонами, що призводять до утворення кластерів з негативних U-центрів в цій речовині. Обговорено також експериментальні факти, що свідчать про тісний взаємозв'язок кристалохімічної структури метал – оксидних сполук і їх аномальної електричної провідності.

З точки зору кристалохімії, полікомпонентний металевий оксид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ відноситься до складних ізодемічних речовин з іонно – ковалентним типом зв'язку [11]. Саме в даній сполуці іон кисню O (аніон) формує хімічні зв'язки з трьома різними іонами металів – Y, Ba, Cu (катіонами). Особливістю структур зазначеного типу є те, що в той час, як іони металів за потребою пов'язані тільки з киснем, кожен іон кисню пов'язаний з трьома різними катіонами. Для досягнення стійкої (термодинамічно рівноважної) структури цього з'єднання, електричний заряд аніона повинен бути локально нейтралізований. Для виконання цієї умови необхідно, щоб сума електростатичних валентностей окремих зв'язків

аніона з усіма катіонами, повинна дорівнювати величині його негативного заряду. У свою чергу, електростатична валентність кожного катіона визначається його зарядом, зменшеним в n разів, де n – координаційне число (число іонів, що оточують безпосередньо даний катіон). Відповідно до цього, при формуванні ізодефіцитної структури, число іонів навколо кожного катіона має завжди перевищувати його індивідуальну валентність. Наявність трьох різних катіонів і одного аніона в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і вимога стійкості цього з'єднання обумовлюють формування специфічної дефектної по кисню «перовскіто – подібної» кристалічної структури [11]. При цьому, власне величина зарядів всіх іонів і їх точне розташування що формується у кристалічній решітці є другорядним фактором. Вимога виконання умови електричної нейтральності з'єднання призводить до того, що частина іонів може змінювати свою валентність, а деякі з них можуть взагалі бути відсутніми, порушуючи стехіометрію з'єднання, однак, при цьому, зберігаючи необхідну відповідність між електричними зарядами.

Зазначені особливості процесу формування кристалохімічної структури сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ призводять до того, що його кристалічна решітка у відсутності дефіциту кисню, тобто при значенні параметра $\delta \approx 0$, характеризується специфічним взаємним розташуванням іонів, яке з точки зору кристалографії, описується орторомбічною елементарною коміркою (рис.1а). Відмінною особливістю цієї комірки є те, що вона є шаруватою і містить дві конфігурації кисневого оточення іонів міді: чотиригранна піраміда в площинах CuO_2 і ромб у вигляді ланцюжків CuO в базисній площині (ab) [12]. При цьому іони Cu в базисній площині сусідять з іонами O тільки уздовж осі (b), а вздовж осі (a) в цій площині іони O взагалі відсутні, що і обумовлює в кінцевому підсумку орторомбічну симетрію формування елементарної кристалічної комірки. Іони Cu , розташовані уздовж осі (c) в просторі між площинами іонів Ba і Y , оточені п'ятьма іонами O , утворюючи площину CuO_2 . Зі зменшенням вмісту кисню, тобто при збільшенні параметра $\delta > 0$, кисневі вакансії виникають переважно в базисній площині, тому що саме ланцюжки CuO характеризуються мінімальною енергією хімічного зв'язку. При досягненні значення $\delta \approx 0,5$ іони O і кисневі вакансії приблизно в однаковій пропорції розподіляються уздовж осей (a) і (b) в площині (ab), а при $\delta \approx 1$ базисна площина взагалі залишається без іонів O , що призводить до перетворення орторомбічної решітки в тетрагональну.

Формування саме такої специфічної кристалохімічної структури, наявність різних

конфігурацій іонів Cu і O , а також зазначеного фазового перетворення в з'єднанні $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ експериментально підтверджено в багатьох роботах і, зокрема, в роботах [13, 14]. При цьому, слід звернути увагу на те, що кристалохімічний стан і електрична провідність цієї речовини виявляються тісно взаємопов'язаними і суттєво залежать від концентрації іонів кисню в ньому, тобто від величини параметра δ . При великому дефіциті іонів кисню ($\delta > 0,5$), коли реалізується тетрагональна кристалічна структура, надпровідність не виявляється. У міру збільшення концентрації кисню і при досягненні величини параметра $\delta \approx 0,4$ спостерігається фазове перетворення: тетрагональна кристалічна гратка перетворюється в орторомбічну. Одночасно з фазовим перетворенням в сполучі $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з'являється надпровідність при температурі $T_c \approx 50$ К, а при $\delta \approx 0$ надпровідний стан реалізується при максимальному значенні температури переходу для цієї речовини – $T_c \approx 92$ К (див. рис.2 і рис.3).

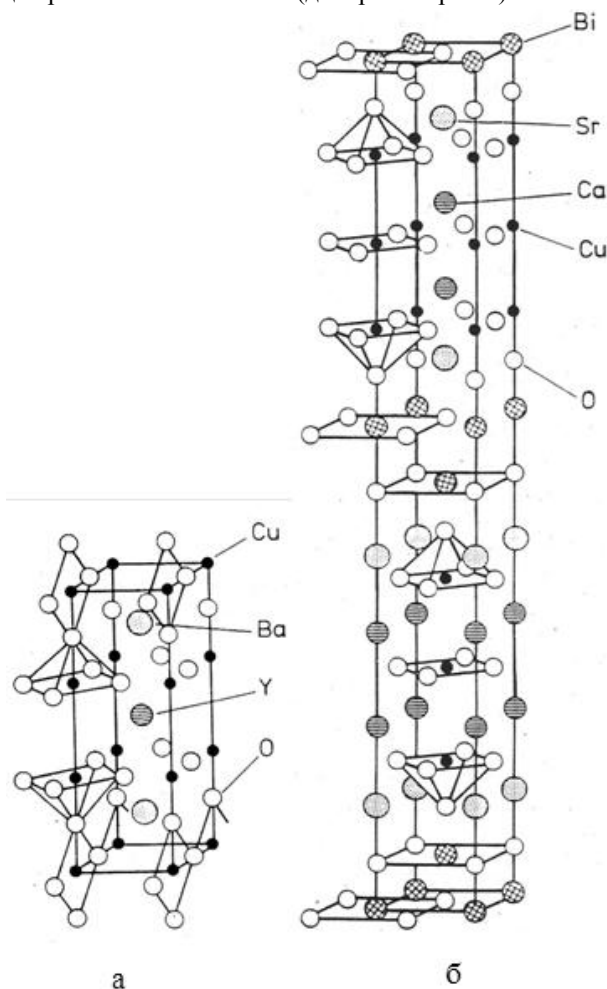


Fig. 1. Кристалічні структури елементарних осередків ВТНП метал – оксидних сполук: а) $YBa_2Cu_3O_7$, б) $Bi_2Cr_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$

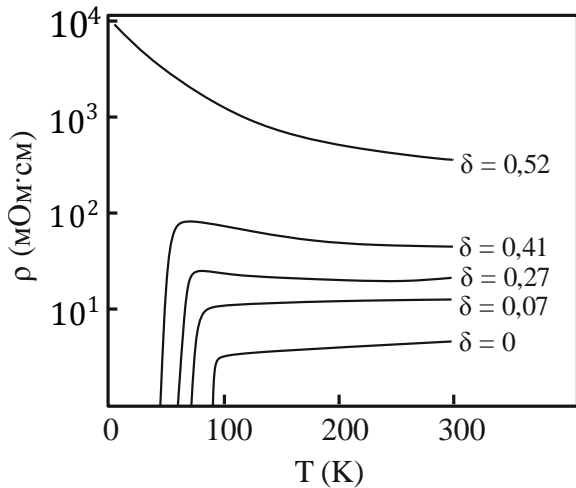


Fig. 2. Залежність поперечного електричного опору $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ від температури при варіації параметра δ [16].

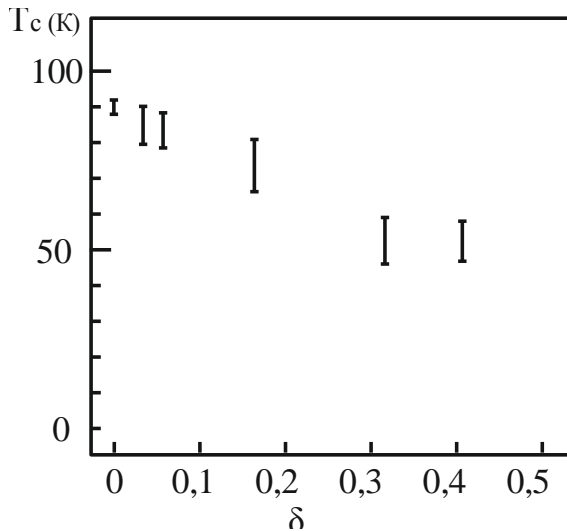


Fig. 3. Залежність температури переходу T_c з'єднання $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ від параметра δ [16].

Таким чином, на підставі проведеного вище аналізу, можна зробити висновок, що саме специфічна кристалохімічна структура є визначальним фактором, який обумовлює аномальну електричну провідність полікомпонентних металоксидних сполук.

Як вже зазначалося, згідно з концепцією, запропонованою в роботах [8, 9], основними елементами структури, відповідальними за генерування пар електронів, що обумовлюють аномальну провідність метал – оксидних з'єднань, є скупчення (кластери), що формуються з негативних U – центрів.

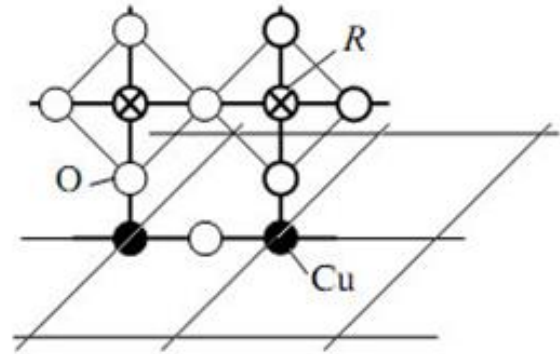


Fig. 4. Схема негативного U – центру в з'єднанні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [10].

Кожен окремий U – центр складається з двох сусідніх катіонів Cu, вбудованих в площину CuO_2 і оточуючих їх іонів O (рис.4). Існування такої конфігурації іонів Cu і O в сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ було підтверджено в роботах [13, 14]. У цих роботах методами рентгенівської спектроскопії і внутрішнього тертя виявили, що іони міді і кисню беруть участь в процесі утворення специфічних хімічних зв'язків, що характеризуються різними валентностями іонів. Цей результат є додатковим доказом утворення негативних U – центрів в сполуці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Формування скупчень U – центрів (кластерів) зумовлює появу в енергетичному спектрі електронів рівня, що допускає локальний парний перехід з іона кисню на два сусідніх іона міді (рис.5) [9]. При цьому окремі (не пов'язані в кластери) U – центри обумовлюють деяку «надлишкову» незначну електричну провідність при температурі $T^* \gg T_c$ (виникає так звана флуктуаційна провідність). Відхилення від «нормальної» провідності при температурі T^* є «передвісником» переходу в надпровідний стан, а сама температура T^* отримала назву температури відкриття «псевдощільни». Фактично, при цій температурі з'являються перші парні носії заряду.

Мінімальний розмір кластера, що обумовлює можливість парного переходу електронів, визначається довжиною когерентності в площині CuO_2 і становить $\approx 10 \text{ \AA}$. У міру збільшення концентрації іонів кисню в метал – оксиді, тобто при $\delta \rightarrow 0$, середній розмір кластерів збільшується, а температура T^* при цьому поступово наближається до температури T_c (рис.6) [9].

Важливим експериментальним фактом, що також свідчить на користь наведеної вище схеми, є результат роботи [15], в якій процес збільшення

розмірів кластерів з U – центрів був активований (прискорений) шляхом застосування зовнішнього гідростатичного тиску $p \approx 7 \text{ GPa}$.

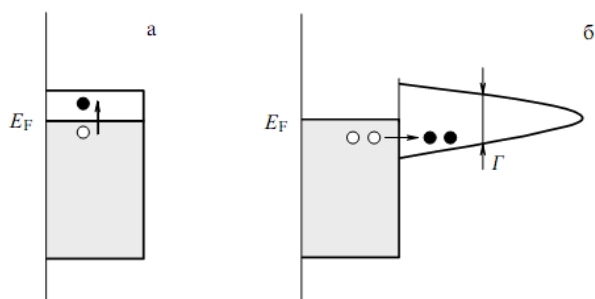


Fig. 5. Схема зонної структури енергетичного спектра а) звичайного металу, б) ВТНП метал – оксидного з'єднання [10].

Як показано в цій роботі в зразках сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з неповною стехіометрією ($\delta \approx 0,4$) тиск інтенсифікує процес зростання розмірів кластерів за рахунок їх дифузійної коалесценції. Власне процес коалесценції реалізується в результаті перерозподілу іонів кисню і зменшення концентрації вакансій в аніонній підґратці, що супроводжується зменшенням параметра $\delta \rightarrow 0$. Відповідно до описаної вище схеми, зазначений процес повинен супроводжуватися збільшенням температури T_c , наближаючи її до максимального значення $T_c \approx 90 \text{ K}$, що і спостерігалось в експерименті.

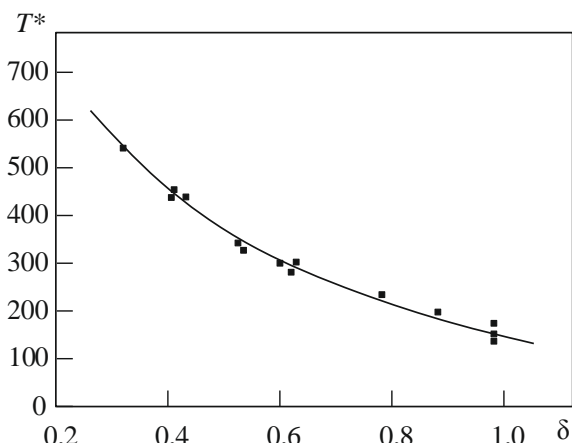


Fig. 6. Залежність температури відкриття «псевдощілини» T^* в з'єднанні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ від параметра δ [10].

Крім наведеної вище інформації, слід звернути увагу на такий важливий факт. Як уже зазначалося, сполуки $\text{Bi}_2\text{Cr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ і $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ також відносяться до металоксидних надпровідних речовин. При цьому вони характеризуються максимальними температурами надпровідного

переходу зареєстрованими до теперішнього часу: $T_c \approx 110$ і $\approx 125 \text{ K}$, відповідно. Як і сполука $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ці оксиди теж характеризуються ромбічною кристалічною коміркою і наявністю декількох «перовскітоподібних» структурних блоків, що містять площини CuO_2 (рис. 16). При цьому, зазначені сполуки не мають ланцюжків CuO в базисних площинах (ab), проте, в їх структурі є відокремлені мідь – кисневі площини CuO , розділені площинами іонів Ca. Цей факт, ще раз свідчить про важливу роль кристалохімічної структури в процесі формування парних носіїв заряду в метал – оксидних надпровідниках: площини CuO_2 що забезпечують утворення негативних U – центрів відповідальних за появу парних носіїв заряду. Наявність же площин CuO забезпечує аномальну провідність спареними електронами в усіх обговорюваних сполуках. При цьому саме «шаруватість» відокремлених площин CuO площинами, утвореними додатково введеними іонами, збільшує до певної межі значення температури переходу в надпровідний стан. Отже, збільшення числа самотніх площин CuO з металевою провідністю є для полікомпонентних метал – оксидних «високотемпературних» надпровідників важливим фактором, що сприяє підвищенню T_c . Роль інших іонів фактично зводиться до збереження необхідної кристалічної структури.

2. Дефекти кристалічної структури і їх вплив на електротранспорт у ВТНП – сполуках системи 1 – 2 – 3

Зміна ступеня відхилення від кисневої стехіометрії [17, 18] і проведення ізовалентних і неізовалентних замішень [19, 20] продовжують залишатися одними з основних методів модифікації електротранспортних характеристик ВТНП – сполук, так званої системи 1 – 2 – 3 – $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}$ і лантаноїди). Такі методики дозволяють не тільки окреслити емпіричні шляхи пошуку поліпшення критичних характеристик ВТНП – сполук [21, 22], а й перевірити адекватність численних теоретичних моделей [23, 24]. Останнє є особливо важливим, зважаючи на відсутність мікроскопічної теорії високотемпературної надпровідності, незважаючи на більш ніж 30 – річну історію інтенсивних теоретичних і експериментальних досліджень. Відповідно до сучасних уявлень [25], ключем до розуміння природи ВТНП є незвичайні явища, які спостерігаються в цих з'єднаннях в нормальному (ненадпровідному) стані. До числа таких явищ, зокрема, можна віднести виникнення широкої температурної області флуктуаційної парапровідності (ФП) [26, 27], так звану псевдощільну аномалію (ПЩ) [28 – 30],

некогерентне перенесення заряду [31, 32], переходи виду метал – ізолятор [33, 34] і т.д. Найважливіше значення для розуміння природи цих явищ має точне визначення механізмів розсіювання носіїв [35, 36].

Як добре відомо [37 – 39], заміна ітрію на інші рідкоземельні елементи надає досить слабкий вплив на електротранспортні параметри сполуки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Виняток становить повна або часткова заміна ітрію на празеодім – так звана «аномалія празеодіма» [40, 41].

Відомо [42], що при введенні празеодіма в систему $Y - Ba - Cu - O$, Pr заміщає не тільки Y, але й Ba, а також породжує вакансії на позиціях Cu. У цих матеріалах надпровідність може бути зруйнована: 1) великим ($\approx 0,5$) рівнем заміщення Ba празеодимом, 2) надлишком дефектів на позиціях Cu (1), 3), як зазвичай, з допомогою дефіциту кисню і 4) за допомогою заповнення гібридизованих зон мідь – кисень 4f – електронами Pr.

В [43] було встановлено, що в $Pr_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ вплив заміщення ітрію на празеодім і зміна кисневого дефіциту є адитивними, принаймні, за малих y і δ .

В цьому огляді ми наводимо дані для опору $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ уздовж шарів в широкому інтервалі температур при різних значеннях дефіциту кисню, δ , і порівнюємо ці дані з даними про вплив Pr [42]. В останньому випадку ми позначаємо склад системи як $Pr_yY_{1-y}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, бажаючи підкреслити той факт, що змінюється тільки зміст празеодіма, y , в той час як вміст кисню в цій системі, $7 - \delta$, залишається незмінним.

На рис. 7 наведені температурні залежності питомого опору, $\rho(T)$ в площині шарів для різних значень кисневого дефіциту в зразку – δ (зростання номера кривої відповідає зростанню δ).

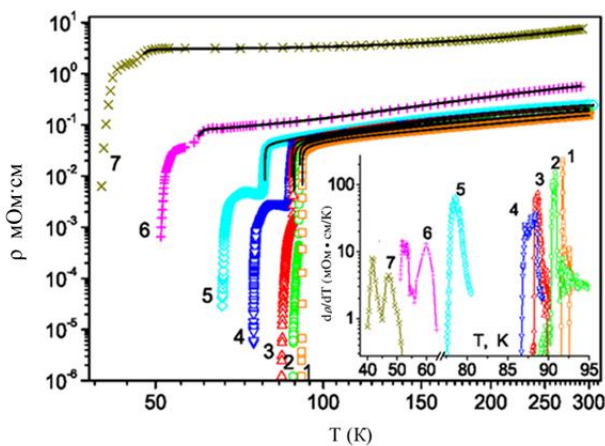


Fig. 7. Температурні залежності питомого опору, $\rho(T)$ в площині шарів для різних значень кисневого дефіциту, δ (зростання номера кривої відповідає зростанню δ). На вставці: температурні залежності похідних, $d\rho(T)/dT$, в області надпровідного переходу.

На вставці до рис. 7 зображені температурні залежності похідних, $d\rho(T)/dT$, в області переходу в надпровідний стан. Температури переходів в надпровідний стан, T_c , ми ототожнювали з температурами максимумів $d\rho(T)/dT$.

Видно, що поблизу T_c характер залежностей $\rho(T)$ і $d\rho(T)/dT$ вказує на наявність в зразку принаймні двох надпровідних фаз. Для зразків 1–5 значення T_c цих фаз дуже близькі ($d\rho(T)/dT$ має один асиметричний максимум), а опір фази з низькою T_c в $100 \div 10$ разів менше опору фази з високою T_c . Для зразків 6 – 7 T_c цих фаз відрізняються на декілька градусів (див. вставку до рис. 1), а опір фази з низькою T_c менше опору фази з високою T_c приблизно в 2 рази.

Таким чином, по мірі збільшення дефіциту кисню збільшуються як відмінності між T_c різних фаз, так і внесок в загальний опір зразка фази з низькою T_c . Відзначимо, що для всіх досліджених δ перколяція відбувається по фазі з низькою T_c . Збільшення ширини сходинок зі зростанням температури відпалу також вказує на той факт, що різниця в критичних температурах низькотемпературної і високотемпературної надпровідних фаз зростає з пониженням вмісту кисню.

Однією з можливих причин відмінності форми надпровідних переходів при вимірюванні поздовжнього і поперечного електроопору може служити зародження низькотемпературної фази на границях двійників. Дійсно, ДГ – площини орієнтовані уздовж осі c монокристала і під кутом 45° по відношенню до осей a і b [44], тобто під кутом 45° по відношенню до вектора транспортного струму при вимірюванні електроопору уздовж ab – площини. Тому, якщо припустити, що низькотемпературна надпровідна фаза зароджується на ДГ, то при вимірах електроопору уздовж ab – площини, перколяційні шляхи протікання струму по високотемпературній надпровідній фазі, відсутні. При вимірі ж електроопору уздовж c – осі перколяційні шляхи протікання струму по високотемпературній фазі, ймовірно, існують, оскільки площини ДГ орієнтовані уздовж осі c .

Припущення про те, що ДГ є центрами зародження низькотемпературної фази, видається цілком правдоподібним. Дійсно, експерименти з декорування вихрової структури [45] і резистивним дослідженням піннінга магнітного потоку показали [46], що щільність вихорів на ДГ підвищена в порівнянні з їх щільністю в об'ємі надпровідника, що свідчить про пригнічення на ДГ параметра порядку. Це, в свою чергу, може бути обумовлено зниженням вмістом кисню в площині ДГ, що можуть служити

ефективними центрами стоку кисневих вакансій [47]. Припущення про пригнічення параметра порядку на ДГ також підтверджується результатами мікроконтактної спектроскопії [48] в монокристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Необхідно відзначити, що остаточний висновок про характер розподілу високотемпературної і низькотемпературної фаз, а також впливу ДГ на анізотропію надпровідних властивостей в монокристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ вимагає додаткових експериментальних досліджень. Видається логічним проведення додаткових вимірювань надпровідних переходів в нездвійникованих і здвійникованих монокристаллах зі специфічним розподілом ДГ – площин: в одній з частин кристала вектор транспортного струму повинен бути орієнтований паралельно, а в іншій – перпендикулярно площині ДГ. В останньому випадку транспортний струм неминуче перетинає площини ДГ в одній з частин монокристалла (коли $I \perp$ ДГ) і може протікати в об'ємі надпровідника, минаючи площини ДГ в іншій частині монокристалла (коли $I \parallel$ ДГ). Вимірювання ж на нездвійникованих кристалах дадуть інформацію про існування (чи відсутність) ступінчастої форми надпровідного переходу у відсутності пласких дефектів у зразку.

На рис. 8 зображено залежність $T_C(\delta)$ – крива 1, побудована за даними [23], і залежність T_C від концентрації празеодима, y , для монокристалів $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ [41] – крива 2.

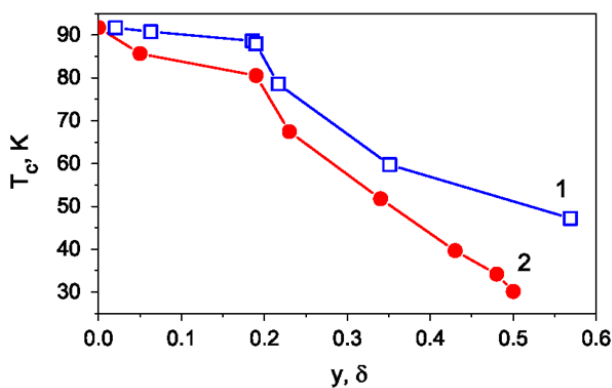


Fig. 8. Залежності T_C від дефіциту кисню, δ , для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) і від концентрації празеодима, y , для $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1] – (2).

Видно, що ці залежності подібні, принаймні, при $y, \delta < 0,2$. Залежність $T_C(y)$ може бути апроксимована універсальним рівнянням Абрикосова – Горькова, що описує пригнічення T_C немагнітними дефектами в разі d – спарювання [4, 49 – 51]. Для залежності $T_C(\delta)$

одна з моделей [52] передбачає випадковий розподіл вакансій по ланцюжках Cu (1) – O (1).

Вище T_C всі залежності $\rho(T)$ демонструють металеву поведінку. Ми описали отримані температурні залежності опору в інтервалі $T_C - 300$ К виразом, що враховує розсіювання електронів на фонах [53], дефектах, а також флуктуаційну провідність, причому найменшу похибку дає використання для останньої 3D – моделі Асламазова – Ларкіна [54, 55]. Загальний вираз для провідності має вигляд:

$$\sigma = \rho_n^{-1} + \Delta\sigma_{AL}; \rho_n = (\rho_0 + \rho_{ph}) \cdot (1 + b_0 T^2);$$

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

Тут ρ_0 – залишковий опір, що характеризує розсіювання на дефектах; ρ_3 – внесок в опір за рахунок розсіювання на фонах; $C_3 \propto N(\epsilon_F)$ ($N(\epsilon_F)$ – щільність електронних станів на рівні Фермі); θ – температура Дебая; $b_0 \propto 3N_1^2 - N_2 + p$,

$N_1 = \frac{1}{N(\epsilon)} \cdot \frac{dN}{d\epsilon}$, $N_2 = \frac{1}{N(\epsilon)} \cdot \frac{d^2N}{d\epsilon^2}$; p – лінійна функція N_l з коефіцієнтами, що містять ефективні маси носіїв заряду і енергії рівня Фермі, відраховані від дна або стелі зони для електронів або дірок, відповідно [56, 57] (тобто b_0 залежить від форми кривої щільності електронних станів, ефективних мас носіїв струму і енергії Фермі).

Такий вираз для флуктуаційної провідності вибрано для обмеження області її впливу [58], $\epsilon = \ln[(T - T_C)/T_C]$ – приведена температура, T_C – критична температура, $T > T_C$, ξ_0 – довжина когерентності, ϵ_0 визначає температурний інтервал надпровідних флуктуацій – $\epsilon_0 = \ln(T^* - T_C / T_C)$, T^* – характеристична температура, яка визначає колапс надпровідних флуктуацій. Оптимальний набір підгінних параметрів, що забезпечує середню по інтервалу $T_C - 300$ К похибку близько 1%, наведено в таблиці 1 разом з даними про T_C і дефіциті кисню, δ , величина якого визначена за даними [13].

Залежності параметрів, що характеризують розсіювання носіїв заряду – ρ_0 , C_3 , θ і b_0 – для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ від δ наведені на рис. 9 разом з аналогічними залежностями від y для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [41].

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16h\xi_c(0)\sqrt{2\epsilon_0} \sinh\left(\frac{2\epsilon/\epsilon_0}{\epsilon_0}\right)} \quad (2)$$

Видно (рис. 9, а, с), що залежності ρ_0 , C_3 та θ подібні – при малих y , δ зміни цих параметрів досить малі, і тільки при $y, \delta > 0,2$ для C_3 і θ , і $y, \delta > 0,3$, для ρ_0 спостерігається помітне зростання зазначених параметрів при збільшенні кисневого дефіциту або концентрації празеодима, причому для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ цей ефект відчутно більше, ніж для $Pt_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Такий характер зміни зазначених параметрів свідчить про те, що при малих y або δ важлива, в першу чергу, наявність дефектів, а не їх специфіка. В [41] виявили, що Pt в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ заміщає не тільки Y, а й Ba, а також викликає вакансії на позиціях Cu. Тому ми вважаємо, що при малих y, δ зміни параметрів ρ_0 , C_3 і θ обумовлені, в першу чергу, дефектами в шарах CuO_2 . Однак при подальшому збільшенні y, δ позначається та обставина, що частина празеодима заміщає Y і Ba – y характеризує загальну концентрацію Pt, в той час як δ характеризує тільки кисневий дефіцит, тобто на параметри розсіювання в першу чергу впливає стан шарів CuO_2 .

Таблиця 1.

Оптимальний набір параметрів апроксимації по (1) – (2).

Зр. №	1	2	3	4	5	6	7
T_C (K)	91,73	90,75	88,66	87,94	78,60	59,74	47,23
δ_{calc}	0,021	0,063	0,186	0,190	0,217	0,351	0,569
$\rho_0 \times 10^5$ (Ом см)	2	1	3	0,06	1,4	6,46	294,8
$C_3 \times 10^4$ (Ом см)	3,315	4,285	2,725	4,715	8,1	24,75	123
θ (K)	350	316	246	268	398	613	784
$b_0 \times 10^6$ (K^{-2})	0	-1	0,1	-1,8	-2,1	0,4	7,05
$\xi_c(0)$ ($\frac{\text{Å}}{\text{Å}}$)	0,37	0,51	0,23	0,61	0,54	0,28	0,47
ΔT^k (K)	8	7	19	13	16	1	1

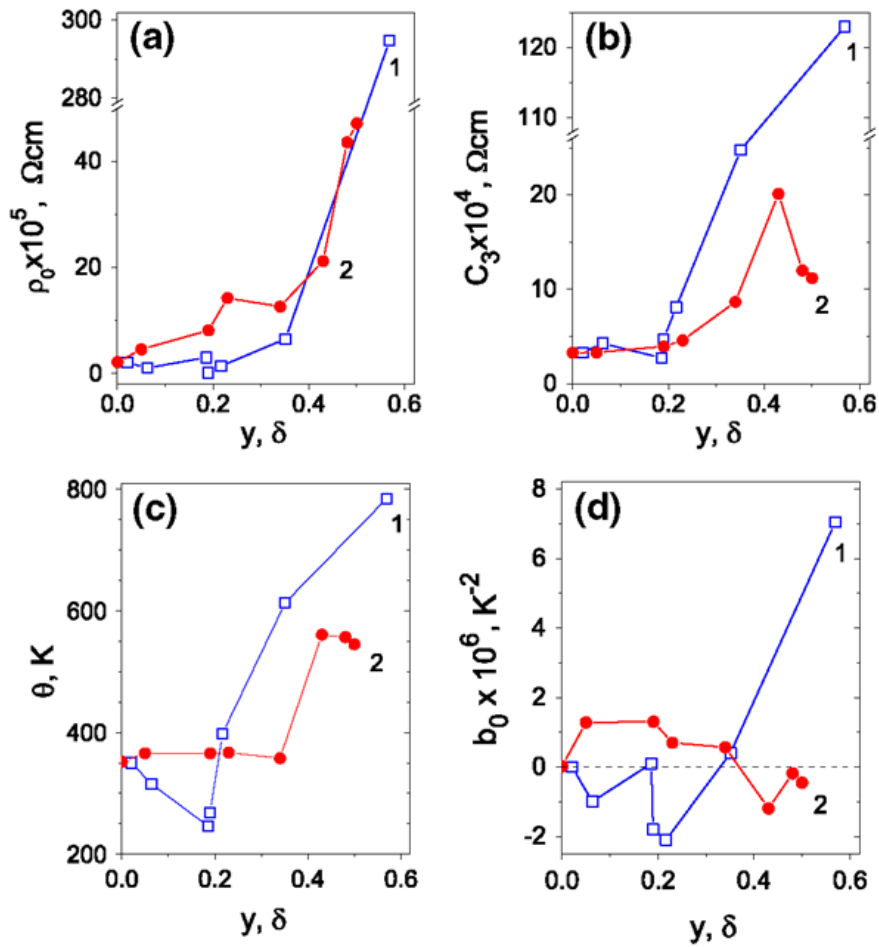


Fig. 9. Залежності параметрів розсіювання від δ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) і від y для $Pt_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [1] (2): а – ρ_0 , б – C_3 , с – θ , д – b_0 .

Значення температури Дебая, θ , відповідають літературним даним (див., напр., [59]). Залежність $\theta(\delta)$ проходить через неглибокий мінімум в області $\delta \approx 0,20$. Оскільки $\Delta\theta(\delta)/\theta \approx -\alpha\Delta V/V + \beta\Delta f/f$ (ΔV – зміна об'єму елементарної комірки, Δf – зміна силових констант при зміні δ), то очевидно, що при малих δ головну роль відіграє зміна об'єму елементарної комірки (доданок $-\alpha\Delta V/V$), але при $\delta > 0,2$ вже позначається збільшення міжатомної взаємодії (доданок $\beta\Delta f/f$). Мінімум $\theta(\delta)$ обумовлений, таким чином, конкуренцією цих доданків.

Поведінка параметра b_0 (рис. 9 d) для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ протилежна його поведінці для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. У першому випадку цей параметр проходить мінімум в негативній області своїх значень і швидко зростає при $\delta > 0,2$, переходячи при $\delta > 0,3$ в область позитивних значень. У другому випадку параметр b_0 проходить максимум в негативній області своїх значень і демонструє тенденцію до переходу в область негативних значень. Така поведінка параметра b_0 може бути пов'язана з тією обставиною, що при зміні y або δ рівень Фермі проходить через мінімум щільності електронних станів.

Кореляція між T_c і θ у випадку сильного зв'язку описується формулою Макміллана,

$$T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{-\mu^*(1+0.62\lambda)} \right], \lambda - \text{константа електрон}$$

– фононної взаємодії, μ^* – кулонівський псевдопотенціал ($\lambda, \mu > 0$) [60]. Φ – ла Макміллана

цілком коректна тільки при $\lambda \leq 1,5$ [60]. Значення $\lambda \leq 1,5$ можна отримати, якщо величина $\ln(1,45*T_c/\theta)$ буде знаходитися в межах від -10 до -2 . Для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ це реалізується в області $y, \delta > 0,3$. В [60] наводяться дані про кореляцію між T_c і λ (λ обчислена за формулою Макміллана для $\mu^* = 0,13$) для 12 перехідних металів.

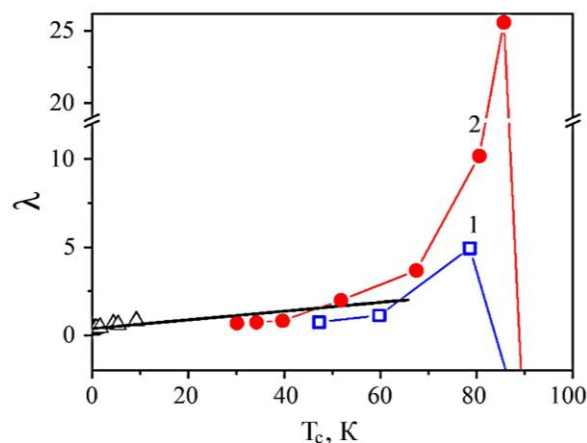


Fig. 10. Кореляція між T_c і λ , обчислена за формулою Макміллана: 1 – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; 2 – $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; Δ – 12 перехідних металів [9].

На рис. 10 наведені ці дані разом з аналогічними даними для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (див. таблицю 1) і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [41]. Видно, що тільки для $T_c \leq 65$ К дані для перехідних металів узгоджуються з даними для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і свідчать про сильну електрон – фононну взаємодію в цих

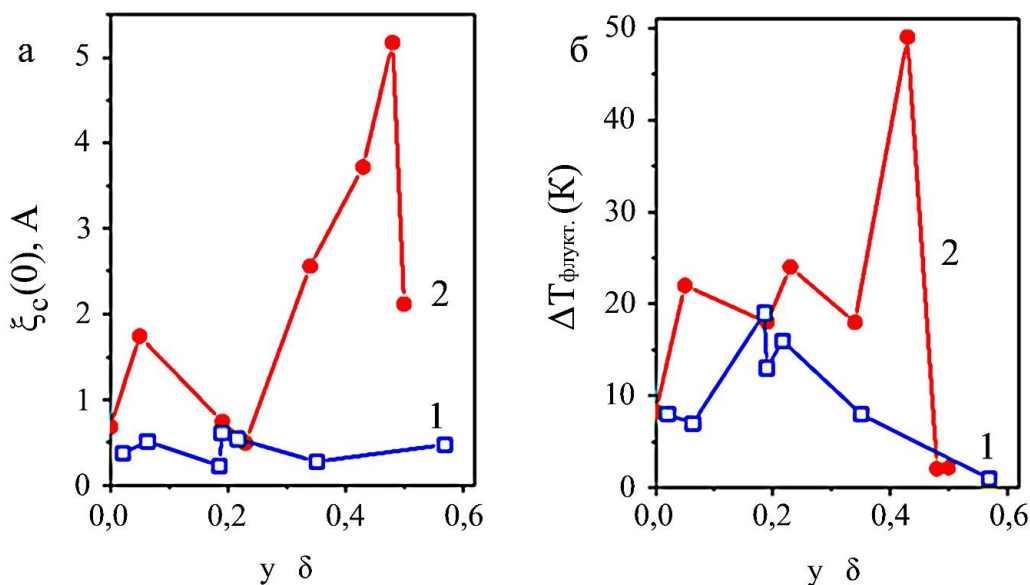


Fig. 11. Залежності параметрів флуктуаційної провідності від δ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (1) і від y для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (2): а - $\xi_{sc}(0)$; б - $\Delta T_{флукт.}$

речовинах. Для $T_c \geq 65$ К ($y, \delta < 0,3$), λ різко зростає (в [60] $\lambda \geq 10$ називають надсильним зв'язком), а потім переходить в негативну область. Таким чином, ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ можна назвати надпровідниками з сильним зв'язком тільки після $y, \delta > 0,3$, при менших значеннях y або δ формула Макміллана очевидно непридатна.

На рис. 11 наведено залежності параметрів, що характеризують флуктуаційну провідність, від δ для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ і від y для $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Та обставина, що довжина когерентності, $\xi_c(0)$, виявилася меншою міжшарової відстані, відповідає літературним даним [61, 62]. Відзначимо, що значення T_c , яке ми використовували для обчислення величин ϵ і ϵ_0 , відповідає першому (високотемпературному) максимуму $d\rho(T)/dT$, тому число експериментальних точок, використаних для визначення флуктуаційних параметрів, порівняно невелика і, отже, похибка визначення цих параметрів більша, ніж інших.

Проте, з рис. 11 видно, що в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ величини $\xi_c(0)$ і ΔT_{fluct} менші і їх температурна залежність виражена слабше, ніж в $Pr_{1-y}YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Оскільки у характеризує загальну концентрацію Pr, який заміщає Y і Ba і викликає виникнення вакансій на позиціях Cu [41], а δ – тільки кисневий дефіцит, можна припустити, що флуктуаційні параметри більш чутливі до загальної концентрації дефектів, ніж до кисневого дефіциту, тобто до дефектів в шарах CuO_2 .

Проведення вимірювань поперек провідних шарів дозволяє мінімізувати розсіювання носіїв заряду на границях двійників (ДГ). Останні, як відомо [44, 63], виникають в ВТНП в результаті сегнетоеластичного тетра – орто переходу в процесі насичення зразків киснем. ДГ розташовуються в кристалі поперек Cu – O площин, що проводять електричний струм (уздовж осі c) [63], що сприяє перколяції носіїв заряду при вимірюванні поперечного електротранспорту. Це, в свою чергу, дозволяє проаналізувати механізми розсіювання в найбільш «чистому» вигляді.

В [41, 64] було показано, що температурна залежність електричного опору як в площині шарів, так і вздовж осі c, монокристалів $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в інтервалі $T_c - 300$ К є результатом розсіювання електронів фононами і дефектами, флуктуаційної провідності, а також переходу до «напівпровідникового» типу опору при збільшенні вмісту празеодіма, y . Цей перехід пов'язаний з переходом від режиму, де опір змінюється через зміну середньої довжини вільного пробігу, до режиму, де опір змінюється завдяки зміні електронної структури матеріалу.

Ясно, що при такій складній поведінці слід аналізувати в першу чергу анізотропію механізмів провідності і розсіювання носіїв заряду. Саме така анізотропія і призводить до анізотропії загального опору, що і було показано в [64, 65] для $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. В [66, 67] показано, що всі зазначені механізми провідності і розсіювання носіїв заряду визначають також і опір монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в площині шарів при зміні δ .

На рис.12 наведено опір уздовж осі c в інтервалі температур $T_c - 300$ К семи монокристалічних зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різними значеннями δ ($0,02 < \delta < 0,57$ [67]), що забезпечують зміну T_c від 93 К до 33 К. Оскільки температурні залежності опору, ρ (Т), для всіх зразків якісно подібні, то на рис 12 наведені ρ (Т) тільки для частини зразків.

Аналіз експериментальних залежностей $\rho(T)$ показав, що ці залежності можуть бути апроксимовані емпіричним співвідношенням, що описує «напівпровідниковий» хід опору і виникнення флуктуаційної провідності при наближенні до T_c [32]: $\sigma_c(T) = \rho_n^{-1} + \Delta\sigma_c^{AL}$;

$$\rho_n = \frac{\rho_0(1+BT^2)}{1-n\left[1-\exp(-(\Delta E/kT)^m)\right]} \quad (3)$$

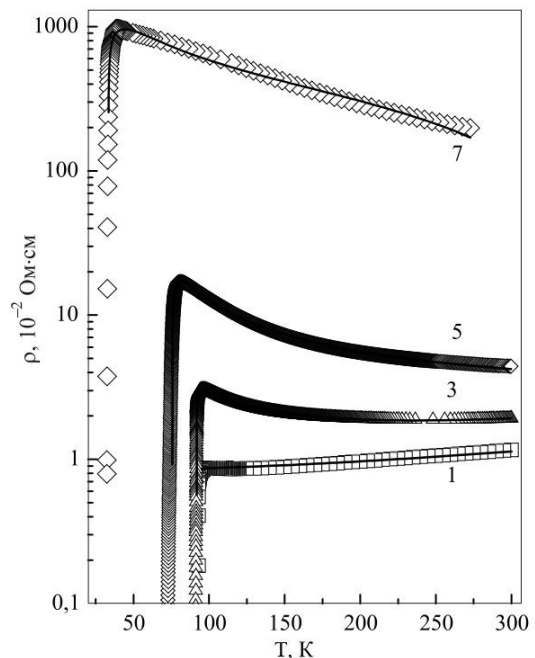


Fig. 12. Поперечний опір монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Точки – експеримент; лінії – підгонка відповідно до (1) – (2). Нумерація зразків відповідає таблиці. Залежності для частини зразків опущені для спрощення.

Постійний вклад в опір, $\rho_0 = \text{const.}$, ми пов'язуємо з дефектами; n – «частка напівпровідникової» фази; наявність показника m пов'язано з тією обставиною, що в [32] для цієї системи була виявлена провідність зі змінною довжиною стрибка – закон « $1/2$ »; ΔE – енергія активації. При $n = 1$ – існує тільки «напівпровідникова» фаза $= 1/\sigma = 1/e n_0 \mu$ [68]. n_0 – концентрація електронів провідності,

$\mu = \frac{1}{\rho_0(1+BT^2)}$ – рухливість. Для флуктуаційної

$\rho_n = \rho_0(1+BT^2) \exp(-(\Delta E/kT)^m)$ провідності ми використовували 3D – модель Асламазова – Ларкіна [54]:

$$\Delta\sigma_c^{AL} = \frac{se^2}{32h\xi_{ab}^2(0)\sqrt{2\varepsilon_0} \sinh(2\varepsilon/\varepsilon_0)} \quad (4)$$

Гіперболічний синус в (4) введено для обмеження області впливу флуктуаційної провідності [58]; $\varepsilon = \ln(T/T_c)$ – приведена температура; T_c – критична температура ($T > T_c$); $\xi_{ab}(0)$ – довжина когерентності в ab – площині при $T \rightarrow 0$; s – міжшарова відстань ($s = 11.7 \text{ \AA}$ [39]), $\varepsilon_0 = \ln(T_{\text{fluct}}/T_c)$, T_{fluct} характеристична температура, яка визначає появу надпровідних флуктуацій.

Відзначимо, що, згідно з [69], виникнення флуктуаційних куперівських пар вище T_c викликає зменшення щільності одноелектронних станів на рівні Фермі, тобто виникнення псевдощільни при $T \approx T_{\text{fluct}}$. Однак врахувати відповідну зміну нормального опору важко, так як паралельно діє набагато більш сингулярна флуктуаційна провідність, яка і визначає $\rho(T)$ поблизу T_c .

У таблиці 1 наведені значення параметрів, які забезпечують мінімальну похибку апроксимації. Порівняння з [66, 67] показує, що опір в площині ab обмежений в першу чергу розсіюванням носіїв заряду на фонах і дефектах решітки, в той час як уздовж осі c опір демонструє тільки «напівпровідникову» температурну залежність

На рис. 13 зображені температурні залежності похідних, $d\rho/dT$, уздовж осі c в області надпровідного переходу, відповідні до рис. 12.

Видно, що із зростанням кисневого дефіциту, δ , максимумами $d\rho/dT$ уздовж осі c зміщуються в область низьких температур і розширюються. Максимуми 6 і 7 розщеплюються, що свідчить про розпад зразка на дві надпровідні фази при відповідних величинах δ ($T_c < 60 \text{ K}$).

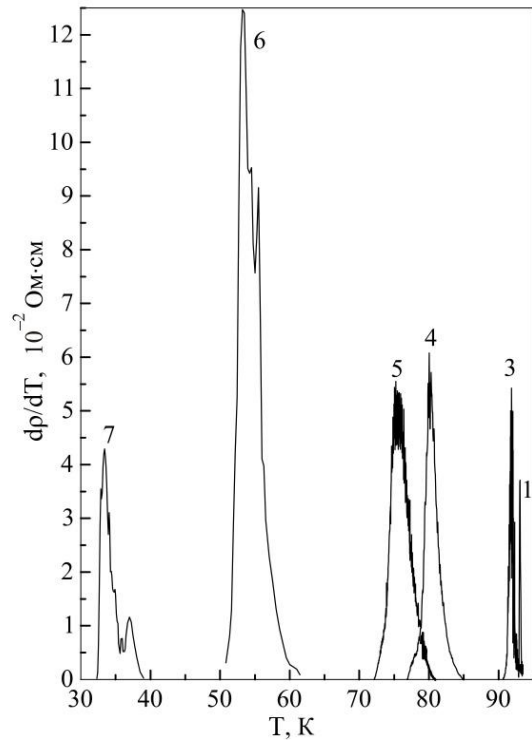


Fig. 13. Похідні $d\rho/dT$ уздовж осі c в області надпровідного переходу. Нумерація кривих відповідає рис. 12 і таблиці 1. Криву 2 не відображено для спрощення.

У площині шарів [67] тільки зразок № 1 є досить однорідним, а всі інші зразки, починаючи з $\delta \approx 0,06$, демонструють наявність принаймні двох надпровідних фаз. Для багатофазних зразків T_c визначали за положенням більшого максимуму температурної похідної.

Та обставина, що в області надпровідного переходу похідні, $d\rho/dT$, уздовж осі c показують розпад на фази при більших значеннях δ (менших T_c), ніж в площині ab , свідчить про наявність переважної орієнтації зародження областей нової фази. Така переважна орієнтація може бути викликана тим, що нова фаза зароджується на двійниках, що орієнтовані вздовж осі c монокристала і під кутом 45° по відношенню до a і b осей [39]. При вимірюванні електроопору уздовж осі c існують, ймовірно, перколяційні шляхи протікання струму високотемпературною фазою.

Оскільки електричний опір багатофазного провідника обумовлений головним чином об'ємними частками фаз і їх опорами, а також явищами перколяції, то використаний нами спосіб визначення T_c дає значення, що залежать від фазового складу і будови зразка, але досить близькі до реальних. Неоднорідність зразка може призводити до анізотропії T_c [64, 70]. На рис. 14 ця анізотропія T_c

зображена в координатах $T_c^c - T_c^{ab}$. Природно, що анізотропія T_c збільшується з ростом кисневого дефіциту, тобто з ростом неоднорідності зразка.

Параметри апроксимації температурної залежності поперечного опору монокристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ відповідно до (1) – (2) наведені табл. 1. На рис. 14 показано зв'язок між залежностями T_c^c і T_c^{ab} . Для порівняння на рис. 15 приведені залежності ρ_0 вздовж осей c і ab за даними [67]

Значне зростання ρ_0 при збільшенні δ (зниженні T_c) як уздовж осі c , так і в площині ab (рис. 15) може бути пов'язано з неоднорідністю зразків. Анізотропія ρ_0 велика – $\rho_0^c / \rho_0^{ab} \propto 10^2 \div 10^3$, але демонструє тенденцію до зменшення при збільшенні δ (зниженні T_c).

Температурна залежність опору зразка 1 не містить експоненти ($n = 0$, див. табл.1), тобто ця залежність є перехідною від «металевої» до «напівпровідникової». В цьому випадку вище T_c $\rho(T) \sim T^2$ відповідно до (1). З ростом δ (зразки 2 – 7) $n \rightarrow 1$, тобто опір набуває повністю «напівпровідниковий» характер.

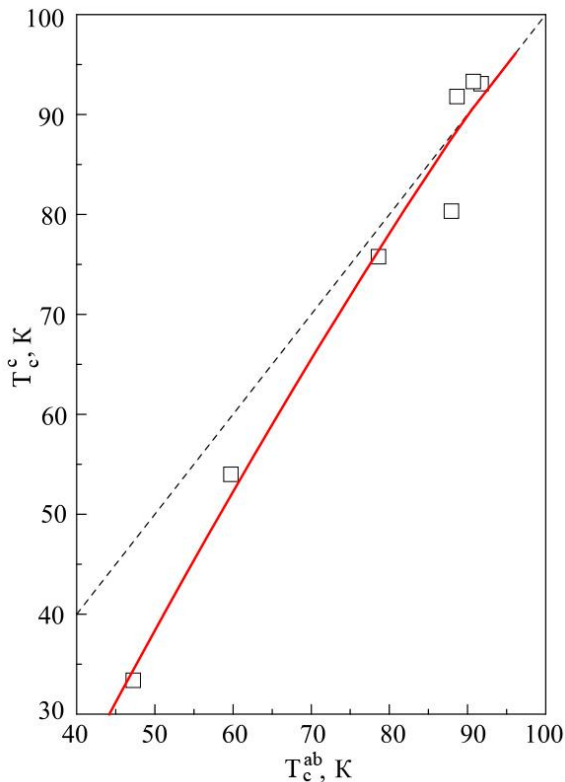


Fig. 14. Анізотропія T_c . Штрихова лінія – випадок відсутності анізотропії – $T_c^c = T_c^{ab}$.

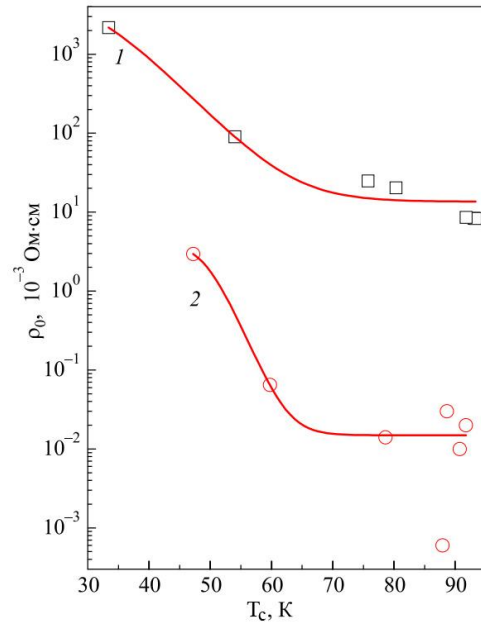


Fig. 15. Температурні залежності – ρ_0 . 1 – опір уздовж осі c ; 2 – опір в площині ab [67].

При великих δ (див. табл. 1) показник m наближається до значення $m \approx 1/2$. В [71] показано, що «закон $1/2$ » є наслідком тунелювання носіїв заряду між фазовими областями різних розмірів, що існують в реальних системах. Можна припустити, за аналогією з [64], що причиною зменшення m є посилення неоднорідності зразка.

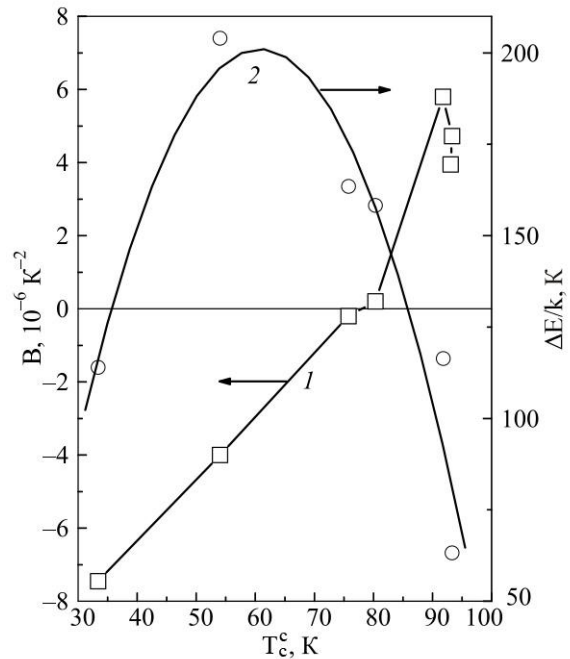


Fig. 16. Зміна «напівпровідникових» параметрів V і енергії активації, ΔE , в залежності від $T_c^c(\delta)$.

Поведінка параметрів B і ΔE при зміні кисневого дефіциту показано на рис. 16. B характеризує температурну залежність рухливості, μ , обумовлену різними процесами розсіювання носіїв заряду [68]. Якщо μ збільшується зі зростанням температури ($B < 0$), то переважає розсіювання на іонізованих домішках [68], в нашому випадку – на іонах кисню; якщо μ зменшується із зростанням температури ($B > 0$), то переважає розсіювання на фононах [68].

Таким чином зміна параметра B показує, що при великих δ (низькі T_c), носії заряду розсіюються на дефектах, а при малих δ (високі T_c) переважає розсіювання на фононах. Зміна енергії активації, ΔE , пов'язана, ймовірно, з неоднорідністю зразків.

Залежності довжини когерентності від $T_c(\delta)$ і температурної області існування флуктуаційних пар, $\Delta T_{\text{флукт}}$, показані на рис 17 а, б.

За даними рис. 17 а і табл. видно, що $\xi_c(0)$ зростає при збільшенні δ (зниженні T_c). $\xi_c(0) \ll s$ (s – міжшарова відстань) а $\xi_{ab}(0)$ від δ практично не залежить. Ці результати свідчать про значну анізотропію довжини когерентності ($\xi_{ab}(0)/\xi_c(0) \sim 10^2$), а також про те, що рух флуктуаційних пар є тривимірним.

Відзначимо, що, як було показано в [66], для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ кореляція між T_c і температурою Дебая, θ , описується формулою Макміллана

$$T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{-\mu^*(1+0.62\lambda)} \right], \quad (5)$$

(λ – константа електрон – фононої взаємодії, μ^* – кулонівський псевдопотенціал), цілком коректна тільки для $T_c^{\text{аб}} \leq 65$ К ($\delta > 0.3$). У цій області величина λ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ близька до такої для звичайного надпровідника з сильним зв'язком.

Параметр $\Delta T_{\text{флукт}}$, характеризує, згідно [58], область існування флуктуаційних пар і, отже [69], область існування псевдощільни. Криві $\Delta T_{\text{флукт}} = f(T_c(\delta))$ мають максимум, походження якого пов'язане з тим, що при високих T_c (низькі δ) утворенню флуктуаційних пар перешкоджає висока температура, а високі значення кисневого дефіциту, δ , що зменшують T_c аж до руйнування надпровідного стану, також перешкоджають утворенню флуктуаційних пар.

Як відомо, радіаційні дефекти виникають при опроміненні кристалів швидкими ядерними частинками: нейтронами, дейтронами, α -частинками,

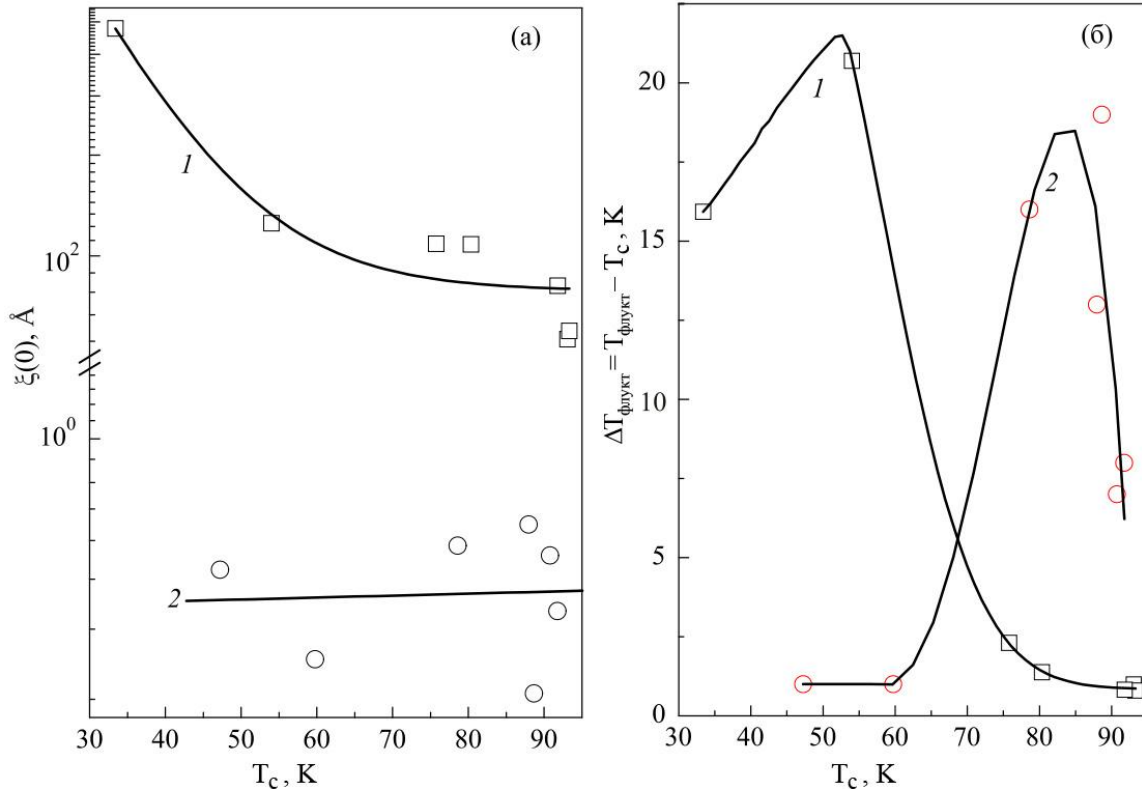


Fig. 17. Анізотропія параметрів флуктуаційної провідності монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. а – довжина когерентності, $\xi(0)$; б – $\Delta T_{\text{флукт}}$, ширина флуктуаційної області згідно [58]; 1 – уздовж осі с; 2 – в площині ab [66].

електронами, що виникають при опроміненні кристалів γ квантами. До теперішнього часу накопичено багато експериментальних даних з впливу жорстких випромінювань на ВТНП – матеріали [72–90].

Пружне розсіяння швидких частинок в кристалах, що приводить до утворення структурних дефектів, залежить від енергії частинок, зменшуючись по мірі її збільшення. Кінетичну енергію частинок, що рухаються, прийнято для зручності розрахунків висловлювати енергетичним параметром [77]:

$$\varepsilon = \frac{m}{M_1} E, \quad (6)$$

де M_1 – маса частинки, E – її кінетична енергія, m – маса електрона. Таким чином, параметр ε – енергія електрона, що має таку ж швидкість, що і важка частинка. У тому випадку, коли параметр ε досить великий, велика частина енергії рухомої частинки витрачається на процеси збудження і іонізації атомів і лише незначна частина – на пружні зіткнення. Однак це справедливо лише до тих пір, поки ε значно більше ε_i – енергії збудження електронів в неметалічних (діелектричних і напівпровідникових) кристалах. Коли ε зменшується, процеси іонізації і збудження припиняються, і мають місце лише пружні зіткнення, що призводять до виникнення пружних хвиль і радіаційних дефектів.

При пружних зіткненнях співвідношення між енергією, що витрачається частинкою на утворення структурних дефектів та створення теплових коливань кристалічної ґратки, залежить від енергії цієї частинки, а також від фізико – хімічних властивостей кристала. Так, повна втрата енергії при пружних зіткненнях рухомої частинки на одиниці шляху в кристалі може бути описана співвідношенням:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{пр}} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \ln \frac{E}{E^*} \quad (7)$$

Тут Z_1 і Z_2 – атомні номери частинок, між якими відбувається зіткнення. N_0 – концентрація атомів в кристалі, v – швидкість рухомої частинки, E – її енергія, e – заряд електрона, M_2 маса нерухомої частинки,

$$E^* = 0.618 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^2 \frac{m M_1}{4 \mu^2} R \quad (8)$$

де R – стала Рідберга ($R = 13,54$ еВ), μ – приведена маса рухомої і нерухомої частинок. У той же час віднесена до одиниці шляху енергія, що витрачається швидкою частинкою на утворення дефектів при пружних зіткненнях з атомами кристала, виражається в такий спосіб [77]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{деф}} = \frac{2\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4 N_0}{M_2 v^2} \ln \left(\frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right) \quad (9)$$

Добуток

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{деф}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{пр}}} = \frac{\ln \left(\frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right)}{\ln \frac{E}{E^*}}$$

являє собою частку енергії, що витрачається на утворення структурних дефектів при пружних зіткненнях частинки з атомами речовини. Для більшості випадків цей показник дорівнює приблизно 0,5.

Вище вже зазначалося, що граничне значення енергії швидких частинок, необхідне для утворення радіаційних дефектів, визначається фізико – хімічними властивостями кристала, в тому числі і атомною вагою атомів, що утворюють кристал.

У табл. 2 [78] наводяться порогові значення енергії, необхідної для утворення радіаційних дефектів різними частинками в кристалах, що складаються з атомів з різною атомною вагою. З цієї таблиці видно, яку енергію повинні мати різні швидкі частинки, для створення радіаційних дефектів в кристалах.

Для оцінки числа атомів N , зміщених одним первинним атомом віддачі з енергією E і масою M_1 , можна скористатися наступною наближеною формулою:

$$N = \frac{1}{U_d} \frac{M_1}{m} E_t \left(\ln \left(\frac{E}{U_d} \frac{4\mu^2}{M_1 M_2} \right) \right)^{1/2} \ln \frac{E}{E^*} \quad (10)$$

У формулі (10) ε_t – порогове значення енергії збудження валентних електронів [79].

Слід зазначити, що радіаційні дефекти в кристалах можуть виникнути також в результаті місцевого (локального) нагріву або плавлення [80 – 84]. У місцях локального плавлення виникають скупчення дефектів з 10^3 – 10^4 атомів. При локальному плавленні і подальшому охолодженні, крім точкових дефектів,

можуть також виникнути лінійні, плоскі або об'ємні дефекти відповідно у вигляді дислокації, меж зерен або мікропор.

Таблиця 2.

Граничні значення енергії швидких частинок, необхідної для утворення радіаційних дефектів в кристалах в залежності від атомної ваги атомів кристала ($U_d = 25$ eV) [78]

Частинки	Атомна маса			
	10	50	100	200
Нейтрони, протони (eV)	75	325	638	1263
Електрони, γ – випромінювання (MeV)	0,10	0,41	0,68	1,10
α – частинки (eV)	31	91	169	325
Частки – продукти розпаду атомних ядер	85	30	25	27

У порівнянні зі звичайними надпровідниками, радіаційний вплив на ВТНП – матеріали призводить, як правило, до аномального пригнічення надпровідності [72–76]. При цьому, всі види жорстких випромінювань за характером їх взаємодії з різними компонентами кристалічної ґратки можна розділити на три групи:

1. Опромінення ВТНП – матеріалів в дослідницьких каналах ядерних реакторів або в пучках прискорених іонів призводить до зміщення з вузлів решітки всіх компонент сполуки [85, 86]. Це сильно заплутує картину дефектоутворення і не дає можливості виявити роль кисневої підсистеми.

2. Випромінювання, які зміщують лише атоми кисню (наприклад, в розчинах), можливість використання γ – або рентгенівського випромінювання для створення дефектів в кисневій підґратці $YBa_2Cu_3O_7$ за рахунок іонізації показана у [87].

3. Випромінювання, які надають змішаний вплив на кристалічну решітку, з огляду на вищесказане слід зазначити теоретичні та експериментальні роботи, в яких сформульована модель еволюції точкових дефектів в кисневій підсистемі при γ – опроміненні тонких плівок $YBa_2Cu_3O_7$. Було показано, що при γ – опроміненні відбувається розбиття мікрокристалітів на фази з різним вмістом кисню. Такі фази мають, відповідно різні критичні температури T_c , за відсутності дифузійного виходу кисню на поверхню. При цьому сили стоку міжкристалічних границь ($S_\beta = 2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) і меж двійників ($S_\alpha = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) для кисню, а також енергії зв'язку кисню з

міжкристалітними межами ($\epsilon_a = 1,6$ eV) виявляються досить великими, щоб утримувати кисень в процесі відпалу при $T = 250$ °C [88 – 90].

Експерименти з низькотемпературного електронного опромінення показують зсув температури надпровідного переходу в область низьких температур і збільшенні опору вздовж напрямків (ab) і (c) [91, 92]. При цьому металевий характер провідності вздовж (ab) – площини залишається незмінним, а вздовж напрямку (c) спостерігається посилення напівпровідникової залежності $\rho(T)$. Відпал опромінених монокристалітів при температурі від 100 до 410 K призводить до відновлення НП – параметрів. При цьому напівпровідниковий характер провідності (c) зберігається.

При опроміненні плівок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ іонами He^{++} з енергією 6,7 MeV при флюенсах більше $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} T_c$ стає менше 4,2 K. при опроміненні до флюенсу $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ спостерігається збільшення об'єму елементарної комірки і зменшення кількості фази $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ більш ніж в два рази [93].

Відпал при $T = 900$ °C протягом 120 хв в атмосфері кисню призводить до відновлення критичної температури і об'єму елементарної комірки до величин відповідних вихідному стану [94].

Таким чином, значним числом авторів проводиться аналогія між погіршенням провідних властивостей в результаті радіаційного впливу і зміни складу, що супроводжуються розшаруванням системи на об'єми з різним вмістом кисню. Однак експерименти по опроміненню зразків $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ швидкими нейтронами не виявили виникнення включень тетрагональної ненадпровідної структури при частковому перерозподілі кисню з позицій O (4) в позицію O (5) [95].

З цієї точки зору представляють інтерес роботи з низькотемпературного опромінення [96, 97] з'єднань $YBa_2Cu_3O_7$ з різним вмістом кисню при відсутності процесів термоупорядкування, з яких обговорюються дві альтернативні моделі розупорядкування, які відповідають різним рекомбінаційним об'ємам вакансій і міжвузлових атомів кисню:

1. При малих рекомбінаційних об'ємах ($\beta = 1$, β – число кисневих вузлів елементарної комірки, які потрапили в об'єм впливу міжвузельного атома кисню) вибиті атоми кисню рекомбінують в основному у вузли, що оточують атоми Y (вузли 06), практично порожні без опромінення. Одночасно з цим йде зростання концентрації міжвузлових атомів кисню і вакансій в вузлах 01 – 05. У цьому випадку

на деградацію критичної температури ВТНП впливає зростання загальної дефектності зразка [98].

2. У разі великих рекомбінаційних об'ємів ($\beta = 50$) атоми кисню, вибиті з усіх кисневих вузлів ґратки, переміщуються в основному в площину $Cu - O$ ланцюжків, оскільки початкове число атомів кисню на комірку велике – (7), а число структурних вакансій найбільше в площині ланцюжків (для $\delta = 0$ – принаймні одна). Відбувається "швидке перекачування" атомів кисню в площину ланцюжків, причому для заповнення цієї площини потрібно перемістити незначну частину кисню з вузлів 01, 02, 03 в незайняті ланцюжкові вузли 04 і 05. Вузлі 06 залишаються порожніми де немає міжвузельних атомів кисню [99, 100]. В цьому випадку деградацію критичної температури ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з ростом флюенса опромінення можна пов'язати із зростанням концентрації атомів кисню в площині $Cu - O$ ланцюжків. Слід зазначити, що опромінення по різному діє на ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різним вмістом кисню δ . Тобто якщо у випадку $\delta \cong 0$ відбувається монотонне зменшення критичної температури T_c ВТНП з ростом флюенса опромінення (числа зсувів на атом Cu), то для $\delta > 0$ при малих дозах опромінення може спостерігатися деяке зростання T_c , пов'язане з приходом атомів кисню в площину упорядкування (тут прийнято, що на зміну T_c впливає тільки зміна концентрації атомів кисню в площині упорядкування. Зразки з $\delta > 0$ мають більшу радіаційну стійкість, ніж зразки з $\delta = 0$, хоча і мають менші T_c . Збільшення T_c було виявлено в низці експериментів з низькотемпературного опромінення ВТНП $YBa_2Cu_3O_7$ [96, 97], хоча воно і не мало такого яскраво вираженого характеру, що можливо пов'язано з деяким розупорядкуванням атомів кисню в площині $Cu - O$ ланцюжків.

"Критична" концентрація дефектів досягається при менших флюенсах в другій моделі. Однак, для визначення застосовності тієї чи іншої моделі необхідно експериментальне визначення зміни населеності кисневих вузлів під дією низькотемпературного опромінення.

Висновки

Підводячи підсумок викладених вище міркувань, можна зробити наступні висновки.

1. Немає принципових обмежень на підвищення температури переходу T_c в надпровідний стан при використанні полікомпонентних метал – оксидних «високотемпературних» надпровідників.

2. При виборі елементів речовини, що характеризується більш високою температурою

переходу в надпровідний стан, необхідно мати на увазі виконання наступних умов:

– речовина повинна мати складну ізодесмічну кристалохімічну структуру, що характеризується ромбічною елементарною коміркою, і містить в якості складових елементів перовскіто – подібні блоки, розділені площинами, що не містять іонів кисню;

– в якості іонів, що формують перовскіто – подібний структурний блок, крім іона кисню необхідно використовувати іон металу, який з одного боку, повинен характеризуватися «нормальною» (металевою) електричною провідністю, а з іншого боку, повинен активно реагувати з киснем і формувати хімічні зв'язки різної конфігурації, тобто здатним змінювати свій валентний стан;

– зазначені в пункті 2 іони металу, разом з іонами кисню, крім участі в формуванні блоків з перовскіто – подібною структурою, повинні формувати або базисні площини (ab) або відокремлені «провідні» площини, паралельні базисним площинам;

– збільшення числа площин з металевою провідністю при введенні додаткових іонів (катионів), розташованих уздовж осі (c) елементарної комірки, сприяє підвищенню температури надпровідного переходу T_c ;

– метал – оксидна сполука, що має «високотемпературну» надпровідність з максимально можливою температурою переходу T_c , має характеризуватися повною стехіометрією по кисню.

References

1. J. G. Bednorz, K. A. Mueller, Z. Phys., B64, p. 189, 1986.
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn and all, Phys. Rev. Lett., v. 57, p. 908, 1987.
3. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., v. 108, p. 1175, 1957.
4. B. Batlog, R. G. Cava and all, Phys. Rev. Lett., v. 58 p. 2333, 1987.
5. V. L. Ginzburg, E. G. Maksimov, Phys C, v. 235 – 240, p. 193, 1994.
6. M. L. Cohen, S. A. Wolf, V. Z. Kresin, Novel Superconductivity, Plenum Press, London, p. 1095, 1987.
7. O. V. Abramov, O. M. Gradov, A. Yu. Kyrie, Physica Scripta, v. 46, p. 76, 1992.
8. O. V. Abramov, O. M. Gradov, A. Yu. Kyrie, Physica Scripta, v. 48, p. 620, 1993/
9. K. B. Micen, O. M. Ivanenko, JETP t. 118, s. 666, 2000.
10. K. B. Micen, O. M. Ivanenko, UFN, t. 1744, № 5, s. 545, 2004.
11. R. Evans, Vvedenie v kristallohimiju, 1948, s. 367.
12. K. Yvon, M. Francois, Z. Phys., v. 76, p. 413, 1989.
13. M. Weller, H. Jaeger, G. Kaiser, K. Schulze, Phys. C, v. 162, p. 953, 1989.
14. H. Jaeger, S. Hofman, G. Kaiser, G. Petzow, Phys. C,

- v.153, p. 133, 1988.
15. Yu. I. Boyko, V. V. Bogdanov, R. V. Vovk, G. Ya. Khadzhai, S. V. Savich, *Low Temperature Physic*, v. 44, № 1, p. 63, 2018.
 16. G. Fuchs, A. Gladun and all, *Journ. of the Less – Common Metals*, v. 151, p.103, 1989.
 17. S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, B.M. Veal // *Phys. Rev. B*. -2000. -V.61, №1. -P.741-749.
 18. M. A. Obolenskii, A. V. Bondarenko, R. V. Vovk, and A. A. Prodan, *Low Temp. Phys.* 23, 882 (1997).
 19. H.A.Borges and M.A.Continentino, *Solid State Commun.* 80, 197 (1991).
 20. A. Chroneos, I.L. Goulatis, R.V. Vovk, *Acta Chim. Sloven.* 54, 179 (2007)
 21. L.Mendonca Ferreira et al., *Phys. Rev. B* 69, 212505 (2004).
 22. R. V. Vovk, M. A. Obolenskii, A. A. Zavgorodniy, I. L. Goulatis, and A. I. Chroneos, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20, 858 (2009).
 23. M. V. Sadovskii, I. A. Nekrasov, E. Z. Kuchinskii, Th. Pruschke, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 72, 155105 (2005).
 24. Ruslan V. Vovk, Georgij Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy / *Appl. Phys. A*.
 25. Akhavan, *Physica B* 321(1{4), 265 (2002).
 26. R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I. L. Goulatis, A. Chroneos / *Physica B: V.* 436, (2014), P.P. 88–90.
 27. A. L. Solovjov, M. A. Tkachenko, R. V. Vovk, and A. Chroneos // *Physica C* 501 (2014) p. 24–31.
 28. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2013) Volume 24, Issue 4, pp 1146-1149.
 29. E. Babaev, H. Kleinert, *Phys. Rev. B* 59, 12083 (1999)
 30. R. V. Vovk, A. A. Zavgorodniy, M. A. Obolenskii, I. L. Goulatis, A. Chroneos and V. M. Pinto Simoes // *Modern Physics Letters B (MPLB)* V.24, Issue: 22 (2010) P. 2295-2301
 31. P.W.Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2092 (1991).
 32. R.V. Vovk, N.R. Vovk, O.V. Shekhovtsov, I.L. Goulatis and A. Chroneos. *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 085017.
 33. R. V. Vovk, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos / *Physica C* 485 (2013) p. 89-91.
 34. K. Widdera, D. Bernera, H.P. Geserich, a, W. Widderb, H.F. Braunb // *Physica C* Volume 251, Issues 3–4 (1995), Pages 274–278.
 35. Vovk R.V., Vovk N.R., Samoilov A.V., Goulatis I.L., Chroneos A. / *Solid State Communications* 170 6-9 (2013).
 36. R. V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Z. F. Nazyrov, I. L. Goulatis, A. Chroneos, *Physica B* 407, 4470 (2012).
 37. D.M. Ginsberg (ed.), *Physical properties high temperature superconductors I.* (Word Scientific, Singapore, 1989)
 38. Vovk R.V., Nazyrov Z.F., Obolenskii M.A., Goulatis I.L., Chroneos A., Pinto Simoes V.M. / *Philosophical Magazine*, 91 (17), 2291 (2011).
 39. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Chroneos A. and Pinto Simoes V.M. *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.* 2012, 23 1255–1259. ISSN 0957-4522
 40. J. Ashkenazi, *J. Supercond. Nov. Magn.* 24, 1281 (2011)
 41. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, I.L. Goulatis, A. Chroneos / *Solid State Communications*, Volume 190, July 2014, Pages 18–22 (2014)
 42. Collin G., Albouy P.A., Monod P., and Ribault M. / *J. Phys. France* 51 (1990) 1163-1177
 43. Fisher, B.; Genossar, J.; Patlagan, L.; and Ashkenazi, J., "Resistivity and Thermoelectric-Power Measurements of $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ up to 1200 K and an Electronic-Structure Analysis" (1991). *Physics Articles and Papers*. Paper 39.
 44. Vovk R.V., Obolenskii M.A., Zavgorodniy A.A., Nazyrov Z.F., Goulatis I.L., Kruglyak V.V., Chroneos A. / *Modern Physics Letters B (MPLB)* V. 25 (27), p. 2131-2136 (2011)
 45. Duran C., Gammel P.L., Wolfe R. / *Nature* 357 (1992) 474.
 46. Bondarenko A.V., Shklovskij V.A., Vovk R.V., Obolenskii M.A., Prodan A.A. / *Low Temperature Physics* (1997). 23 (12), pp. 962-967.
 47. Blatter G., Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I., Vinokur V.M. / *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 1125
 48. L. F. Rybalchenko, I.K. Janson, R. L.Bobrov I dr. / *FNT*, 16, № 1 (1990) 58
 49. Abrikosov A.A., Gorkov L. P. *JETF*, 39 (1960), 1781
 50. Kebede, C.S. Jee, J. Schwegler, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, R.E. Salomon, and P. Schlottmann, M.V. Kuric, S.H. Bloom, and R.P. Guertin. / *Phys. Rev. B* 40, № 7, 4453–4462 (1989)
 51. Sadovskij M. V., Posajennikova A. I. *Pisma v JETF*, 65, 258 (1997)
 52. Takita K., Katoh H., Akinaga H., Nishino M., Ishigaki T., Asano H. *Jap. J. Appl. Phys.* 27, 1, L57 (1988)
 53. Colquitt L. J. *Appl. Phys.* 36, 2454 (1965).
 54. Aslamazov L.G. and Larkin A.I. *Phys. Lett.* 26A, 238 (1968).
 55. Larkin A., Varlamov A. *Theory of fluctuations in superconductors.* Oxford University Press, USA (2009). 496 p.
 56. Aisaka T. and Shimizu M.J. *Phys. Soc. Jpn.* 28, 646 (1970).
 57. Juravskij E. A. Nemchenko V.F. *Kineticheskiye svojstva i elektronnaja struktura faz vnedrenija*, Naukova dumka, Kiev (1989).
 58. Leridon B., Défossez A., Dumont J., Lesueur J., Contour J.P. *Phys. Rev. Lett.* 87, 197007-1 (2001).
 59. Alekseevskij N. E., Gusev A. V., Devjatyh G. G., Kabanov A. V. i dr. *Pisma v JETF*, 47, 139 (1988).
 60. Vonsovskiy S. V., Izumov Y. A., Kurmajev E. Z. *Sverhprovodimost perehodnyh metallov, ih splavov i sojedenenij.* Nauka, Moskva (1977).
 61. B. Oh, K. Char, A.D. Kent, M. Naito et. al. *Phys. Rev. B* 37, 7861 (1988).
 62. T.A. Friedmann, J.P. Rice, Jon Giapintzakis, and D.M.Ginsberg. *Phys. Rev. B* 39, 4258 (1989).
 63. M. Sarikaya, R. Kikuchi, *Physica C* 152 (2), 161 (1988).
 64. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, *Appl.*

- Phys. A, 117, 997 (2014).
65. R.V. Vovk, G.Ya. Khadzhai, O.V. Dobrovolskiy, *Physica B* 451, 84 (2014).
 66. R.V. Vovk, N.R. Vovk, G.Ya. Khadzhai, Oleksandr V. Dobrovolskiy, Z.F. Nazarov / Effect of defects on the basal-plane resistivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2015) 26: PP. 1435 - 1440 DOI 10.1007/s10854-014-2558-y
 67. M.A.Obolenskii, R.V.Vovk, A.V.Bondarenko, and N.N.Chebotaev /Localization effects and pseudogap state in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals with different oxygen content.// *Low Temp. Phys.*, v.32, №6, p.746-752 (2006).
 68. R. Smith, *Semiconductors*. Mir, Moscow, (1982)
 69. V.A. Larkin A. Varlamov. *Theory of fluctuations in superconductors*, Oxford University Press, USA (2009).
 70. V.N. Zverev, D.V. Shovkun, I.G. Naumenko, *Pisma Zh. Exp. Theor. Phys.* 68, 309 (1998).
 71. M. Z. Meiliov, *JETP Lett.* 88, 819 (1999).
 72. Stritzke B., Zander W., Dworschak F., Poppe U., Fisher K. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1988. V. 99. 491.
 73. Kirk M. A., Baker M. C., Liu J. Z., Lam D. J., Weber H. W. *High- T_c Superconductors* / Ed. H. W. Weber. Plenum Publishing Corporation, 1988. P. 59.
 74. Summers G. P., Chrisey D. B., Maisch W. G., Stauss G. H., Burke E. A., Nastasi M., Tesmer J. R. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1989. V. 36. N 6, P. 1840.
 75. Marwick A. D., Clark G. J., Yee D. S., Laibowitz R. B., Coleman G., Cuomo J. J. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 13. P. 9061.
 76. Renk K. F., Betz J., Schutzman J., Pruckl A., Brunner B., Lengfelder H. // *Appl. Phys. Lett.* V. 57. N 20. P. 2148.
 77. Meyer O., Geerk J., Kroener T., Li Q., Linker G., Strehlau B., Xi X. X. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. V. 157. P. 493.
 78. Watanabe H., Kabius B., Urban K., Roas B., Klaumunzer S., Saemann-Ischenko G. // *Physica C.* 1991. V. 179. N 1. P. 75.
 79. Chu W.-K., Liu J. R., Zhang Z. H. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* V. 59/60. P. 1447.
 80. Basu S. N., Mitchell T. N., Nastasi M. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. N 5. P. 3167.
 81. Sauerzopf F. M., Wiesinger H. P., Weber H. W. // *Supercond. Sci. Technol.* 1992. V. 5. N 2. P. 105.
 82. Frishherz M. C., Kirk M. A., Zhang G. P., Weber H. W. // *Phil. Mag. A.* 1993. V. 67. N 6. P. 1347.
 83. Sauerzopf F. M., Wiesinger H. P., Kritcha W., Weber H. W., Frischherz M. C., Gerstenberg H. // *Cryogenics* 1993. V. 33. N 1. P. 8.
 84. Baetzold R. C. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. N 1. P. 56.
 85. Fiory A. T., Gurvitch M., Cava R. J., Espinosa C. P. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 13. P. 7262.
 86. Cava R. J., Battlog B., Chen C. H., Rietman E. A., Zahurak S. M., Werder D. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. N 10. P. 5719.
 87. Jorgensen J. D., Veal B. W., Paulikas A. P., Nowicki L. J., Crabtree G. W., Claus H., Kwok W. K. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 4. P. 1863.
 88. Veal B. W., Paulikas A. P. // *Physica C.* 1991. V. 184. N 4. P. 321.
 89. Poulsen H. V., Andersen N. H., Andersen J. V., Bohr H., Mouritsen O. G. // *Nature.* 1991. V. 349. N 6310. P. 594.
 90. Klinger M. I. // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 151. N 3/4. P. 181.
 91. Hauck J. Phase relations in pseudobinary $\text{Ba}_2\text{MCu}_3\text{O}_{6.5+x}$ (M=Y,Gd) / J. Hauck, K. Bickmann, F. Zucht // *J. Mater. Research.* – 1987. – V. 2, № 6. –P. 762-764.
 92. Bondarenko A. V. Sintez monokristallov VTSP na osnove ittrija. / Bondarenko A. V., Verkin B. I., Zubareva M. O., Obolenskij M. A. // *Preprint FTINT AN USSR.* – 1988. – № 41. – S. 12.
 93. Reyers R. The Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and its Derivatives / R. Reyers, T.M. Show // *Sol. St. Physics.* – 1989. – V. 42. – P. 150-151.
 94. M. A. Obolenskij, A. V. Bondarenko, M. O. Zubareva, *FNT*, т.15, №5, s.1152-1159 (1989).
 95. Mitkevich V. V. Struktura i sverhprovodyassije svojstva monodomennogo kristalla YBaCuO / V. V. Mitkevich, S. A. Vasilchenko, A. V. Bondarenko, M. A. Obolenskij // *FNT.* – 1990. – T. 16, № 1. – S. 117-119.
 96. Schleger P. Thermodynamics of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ between 450°C and 650°C / P. Schleger, W.N. Hardy, B.X. Yang // *Physica C.* – 1991. –V. 176. – P. 261-273.
 97. Hong D.J.L. Effect of the temperature annealing on the oxygen content in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor / D.J.L. Hong, D.M. Smith // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – V. 74, № 5. – P. 1751-1759.
 98. Akhavan M. Angular dependence of switching field of magnetic recording particles / M. Akhavan, A. Sebt // *Physica B.* – 2002. – V. 321, № 1-4. –P. 120-123.
 99. R. V. Vovk, A. I. Solovjov / *Elektrotransport i pseudossel v VTSP – sojedenenijah sistemy 1-2-3 v uslovijah vsestoronnego sjatija* // (Obzor) *FNT* (2018) т.44, №2, s.111-153.
 100. S.I. Bondarenko et al. / *Low Temperature Physics* 43, 1125 (2017).

PACS: 95.30.Sf, 98.62.Sb

UDC: 530.122, 514.823, 523.163

The number of images of a point source in an N-point gravitational lens

K.A. Kotvytska¹, E.S Bronza², L.A. Kotvytska³

1 Department of Physics, Ukrainian State University of Railway Transport, Feuerbach sq 7, 61050 Kharkiv, Ukraine

2 Faculty of Computer Science, Kharkiv National University of Radio Electronics, Nauky Ave. 14, 61166 Kharkiv, Ukraine,

*3 Department of Low-Temperature Physics, V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody sq. 4, 61022 Kharkiv, Ukraine
eugene.bronza@gmail.com, lilya18kotv@gmail.com*

ORCID: 0000-0001-6629-5102

DOI:10.26565/2222-5617-2019-30-07

An important problem of the theory of gravitational lensing is the problem of studying images of a given source in a given lens. A special case of this problem is the problem of the number of images of a point source in a planar N-point gravitational lens. On this issue, several papers have been published. Most of the works are devoted to the upper bound on the number of images. However, there is no work on the lower bound on the number of images. The present work is devoted to this question.

The article calculates what the minimum number of images of a point source in an N-point gravitational lens is equal to. Proven the theorem about infimum of a number of point source images in the N-point gravitational lens. Is proved that this limit is being reached. In particular, it is established that a point source has a minimum number of images in the lens if all point masses are equal and located on the abscissa axis. Besides, the source is also on the abscissa axis. Regular and non-regular cases are considered. Using the theorem that was proved in the paper and the previously known results, a classification theorem about the number of images of a point source in an N-point gravitational lens is formulated.

The theorem proved in this paper is illustrated by an example of point source images in a binary lens. The point masses in this lens are the same and are located on the abscissa axis symmetrically with regard to the origin of the coordinates. The minimum number of point source images, in this case, is three, and the maximum is five. A point source has a minimum number of images if it is located on the abscissa axis.

The paper used methods of mathematical analysis, theory of functions of real variables and algebraic geometry.

Keywords: gravitational lens, point source, number of images, caustic.

Кількість зображень точкового джерела в N-точковій гравітаційній лінзі

К.А. Котвицька¹, Є.С. Бронза², Л.А. Котвицька³

1 Український державний університет залізничного транспорту, пл. Фейєрбаха, 7, Харків 61050, Україна

2 Харківський національний університет радіоелектроніки, проспект Науки 14, 61166 Харків, Україна

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

Важливим завданням теорії гравітаційного лінзування є завдання вивчення зображень заданого джерела в заданій лінзі. Окремим випадком цього завдання є завдання про кількість зображень точкового джерела в плоскій N - точковій гравітаційній лінзі. З цього питання опубліковано кілька робіт. Більшість робіт присвячено верхній межі числа зображень. Однак, серед них, відсутні роботи про нижню межу числа зображень. Цьому питанню присвячена ця робота.

У роботі встановлено, чому дорівнює мінімальне число зображень точкового джерела в N - точковій гравітаційній лінзі. Доведено теорему про нижню границю кількості точкових зображень, точкового джерела, в N-точковій гравітаційній лінзі. Доведено, що ця границя досягається. Зокрема встановлено, що точкове джерело має мінімальне число зображень в лінзі, якщо все точкові маси рівні і знаходяться на осі абсцис. І, крім того, джерело також знаходиться на осі абсцис. Розглянуто регулярний і не регулярний випадки. Використовуючи доведену в роботі теорему, і раніше відомі результати, сформульована класифікаційна теорема, про кількість зображень точкового джерела в N - точковій гравітаційній лінзі.

Доведену в роботі теорему ілюструє приклад про зображення точкового джерела в бінарній лінзі. Точкові маси в цій лінзі однакові і розташовані на осі абсцис симетрично відносно початку координат. Мінімальна кількість зображень точкового джерела, в цьому випадку, дорівнює трьом, а максимальна п'яти. Точкове джерело має мінімальне число зображень, якщо воно розташовано на осі абсцис.

У роботі використані методи математичного аналізу та алгебри геометрії.

Ключові слова: гравітаційна лінза, точкове джерело, число зображень, каустика.

Количество изображений точечного источника в N-точечной гравитационной линзе

К.А. Котвицкая¹, Е.С. Бронза², Л.А. Котвицкая³

1 Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, Фейербаха пл., 7, г. Харьков 61050, Украина
 2 Харьковский национальный университет радиоэлектроники, пр. Науки 14, 61166 Харьков, Украина
 3 Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

Важной задачей теории гравитационного линзирования является задача изучения изображений заданного источника в заданной линзе. Частным случаем этой задачи есть задача о числе изображений точечного источника в плоской N - точечной гравитационной линзе. По этому вопросу опубликовано несколько работ. Большинство работ посвящены верхней границе числа изображений. Однако отсутствуют работы о нижней границе числа изображений. Этому вопросу посвящена настоящая работа.

В работе установлено, чему равно минимальное число изображений точечного источника в N - точечной гравитационной линзе. Доказана теорема о нижней границе числа точечных изображений, точечного источника, в N-точечной гравитационной линзе. Доказано, что эта граница достигается. В частности установлено, что точечный источник имеет минимальное число изображений в линзе, если все точечные массы равны и находятся на оси абсцисс. И, кроме того, источник также находится на оси абсцисс. Рассмотрен регулярный и не регулярный случаи. Используя доказанную в работе теорему, и ранее известные результаты, сформулирована классификационная теорема, о числе изображений точечного источника в N - точечной гравитационной линзе.

Доказанную в работе теорему иллюстрирует пример об изображениях точечного источника в бинарной линзе. Точечные массы в этой линзе одинаковы и расположены на оси абсцисс симметрично относительно начала координат. Минимальное число изображений точечного источника, в этом случае, равно трем, а максимальное пяти. Точечный источник имеет минимальное число изображений, если он расположен на оси абсцисс.

В работе использованы методы математического анализа и алгебраической геометрии.

Ключевые слова: гравитационная линза, точечный источник, количество изображений, каустика.

1. Statement of the problem

The equation of a flat, N - point gravitational lens in vector form is [1,2]:

$$\vec{y} = \vec{x} - \sum_n m_n \frac{\vec{x} - \vec{l}_n}{|\vec{x} - \vec{l}_n|^2}, \quad \sum_{n=1}^N m_n = 1, \quad (1)$$

where m_n , are the dimensionless point masses that enter the lens, and \vec{l}_n are their normalized radius vectors. Vector equation (1) defines a unique mapping

$$L: (R_x^2 \setminus \Lambda) \rightarrow R_y^2, \quad (2)$$

from the vector space R_x^2 to the vector space R_y^2 .

From the algebraic point of view, the problem of the number of images of a point source in an N-point gravitational lens is the problem of the number of solutions of equation (1).

For further discussion, we consider equation (1) in coordinate form:

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \sum_{n=1}^N m_n \frac{x_1 - a_n}{(x_1 - a_n)^2 + (x_2 - b_n)^2}, \\ y_2 = x_2 - \sum_{n=1}^N m_n \frac{x_2 - b_n}{(x_1 - a_n)^2 + (x_2 - b_n)^2} \end{cases}, \quad (3)$$

where (a_n, b_n) is the coordinate of the point A_n is the end of the radius vector \vec{l}_n . The set of solutions of system (2.3) can be studied by methods of algebraic geometry; see, for example, [3,4].

2. Basic research results on the number of images of a point source in a Schwarzschild lens and in other N-point gravitational lenses.

The set of solutions to the system of equations (2) can have the dimension $\dim V^0(F_1, F_2) = 0$ or $\dim V^1(F_1, F_2) = 1$. There are a number of theorems that allow us to determine whether the set $V^1(F_1, F_2)$ is empty.

Theorem 1. The only image of dimension 1 (a point source) is an infinitely thin Einstein ring. This image appears only in the Schwarzschild lens when the source, lens and observer are on the same line, see [4].

If the source, lens and observer are not on the same line, then the point source in the Schwarzschild lens has an image consisting of two points, see [2].

For the N-point gravitational lens there are theorems.

Theorem 2. The number of point images of a point source in an N-point gravitational lens is bounded above:

$$\text{card}(V^0(f_1, f_2)) \leq N^2 + 1. \quad (4)$$

Estimate (4) is achievable, see [5,6].

Theorem 3. In a general situation, the number of point images in an N-point gravitational lens has parity opposite to the parity of N, see [5].

Inequality (4) limits the number of point images of an exact source from above.

The number of point images of a point source, in a general situation, cannot be less than $N + 1$.

3. The main theorem

The following theorem holds.

Theorem 4. The number of point images, a point source, in an N-point gravitational lens is bounded below:

$$N + 1 \leq \text{card}(V^0(f_1, f_2)). \quad (5)$$

Estimate (5) is achievable.

Proof. Let in the N -point gravitational lens all point masses are equal and are on the abscissa axis, which is. Suppose, in addition, the source is also located on the abscissa axis.

The following system of equations is valid:

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_1 - a_i}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} \\ 0 = x_2 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_2}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} \end{cases}. \quad (6)$$

The second equation of system (6) splits into two equations, indeed:

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_1 - a_i}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} \\ 0 = x_2 \left(1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} \right) \end{cases}. \quad (7)$$

System (7) splits into two subsystems:

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_1 - a_i}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2}, \\ 0 = x_2 \end{cases}, \quad (8)$$

and

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_1 - a_i}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} \\ 0 = 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} \end{cases}. \quad (9)$$

The set of solutions to system (6) is the union of solutions to system (8) and solutions to system (9).

From the system (9) follows the equation (all point masses are equal and are on the abscissa axis):

$$y_1 = x_1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{x_1 - a_i}, \quad (10)$$

We denote the variable x_1 by t , i.e., $t = x_1$.

Equation (10) can be converted to the form:

$$y_1 = t - \frac{P'(t)}{P(t)}, \quad (11)$$

where $P(t) = \prod_{i=1}^N (t - a_i)$ is a polynomial of degree N

with real multiple roots of a_i . The roots of the polynomial are not multiple

Without loss of generality, we have that the inequality holds for numbers:

$$a_1 < a_2 < \dots < a_i < a_{i+1} < \dots < a_N.$$

If this is not so, renumber the roots of the polynomial $P(t)$ in ascending order.

The polynomial $P'(t)$ has $N - 1$ roots. Each segment (a_i, a_{i+1}) (Role's theorem) has at least one root of the polynomial $P'(t)$. The number of segments and the number of roots of the polynomial $P'(t)$ are equal. From here, only one root belongs to each segment. In addition, all the roots of the $P'(t)$ polynomial are real.

Let c_i be the root of the polynomial $P'(t)$ that belongs to the segment (a_i, a_{i+1}) . We have the inequality:

$$a_1 < c_1 < a_2 < c_2 < \dots < a_i < c_i < a_{i+1} < c_{i+1} < \dots < c_{N-1} < a_N.$$

Let the rational function $Q(t) = \frac{P'(t)}{P(t)}$. The function

has:

- breaks in points $a_i, i = 1, 2, \dots, N$;
- vertical asymptotes with the equation $t = a_i, i = 1, 2, \dots, N$;
- zeros at points $c_i, i = 1, 2, \dots, N - 1$;
- limits on the left $\lim_{t \rightarrow a_i - 0} Q(t) = -\infty$ at points $a_i, i = 1, 2, \dots, N$;
- limits to the right $\lim_{t \rightarrow a_i + 0} Q(t) = \infty$ at points $a_i, i = 1, 2, \dots, N$;
- continuity intervals $(-\infty, a_1), (a_1, a_2), \dots, (a_i, a_{i+1}), \dots, (a_N, \infty)$;
- intervals of monotonous decrease $(-\infty, a_1), (a_1, a_2), \dots, (a_i, a_{i+1}), \dots, (a_N, \infty)$.

To calculate the number of real roots of equation (11), we apply geometric reasoning.

The roots of equation (11) will be the abscissas of the intersection points of the graphs of two functions:

$$q = \frac{P'(t)}{P(t)} \text{ and } q = t - y_1.$$

The coordinates of the intersection points of the graphs of these functions are set of solutions to the system of equations:

$$\begin{cases} \frac{P'(t)}{P(t)} = q \\ t - y_1 = q \end{cases} \quad (12)$$

Let us prove that the system of equations (12) has exactly $N + 1$ solutions. Consider the plane R^2 with the coordinate system tOq . In this plane, the graph of the PP function is a straight line. This line crosses the graph of the rational function of $q = \frac{P'(t)}{P(t)}$, just $N + 1$ times. On each continuity interval, the function graphs intersect exactly once.

Therefore, equations (11) and (10) and system (9) have just $N + 1$ solutions.

Obviously, system (6) has at least $N + 1$ solutions.

The number of solutions to system (6) is exactly $N + 1$ if system (9) does not have real solutions.

The case when system (9) does not have real solutions is obviously realized.

Really, from the second equation of system (9) it follows:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2} = 1 \Rightarrow \frac{1}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(x_1 - a_i)^2 + x_2^2}} = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H(|x - a_1|^2, |x - a_2|^2, \dots, |x - a_N|^2) = 1 \quad (13)$$

where $H(|x - a_1|^2, |x - a_2|^2, \dots, |x - a_N|^2)$ is the harmonic mean of the squares of the distances from the origin to the point masses.

From equation (13) it follows that the harmonic mean is equal to unity.

Note that the harmonic mean is the "mean" in the sense that:

$$\text{mix}(c_1, c_2, \dots, c_N) \leq H(c_1, c_2, \dots, c_N) \leq \text{man}(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad (14)$$

It follows from equation (14) that equation (13) and system (9) obviously have no solutions if the distances between any two point masses in the lens are greater than two.

Thus, the lower limit of the number of images is achieved. The theorem is proved.

4. The Classification Theorem

There is the classification (systematizing) theorem.

Theorem 5. The number of point images of a point source in an N -point gravitational lens:

- can take all values from $N + 1$ to $N^2 + 1$;

- in a general situation, the number of images is even if N is odd, and odd if N is even;

- number of images has the same parity as the number N if the source belongs to a non-singular point in the caustic;

- in a general situation, the number of images changes by two if the source path crosses the caustic.

Comment. Using computer simulation methods, it was proved that for and the smallest number of images is 3 and 4, respectively.

5. The Example

Let a binary lens have masses $m_1 = \frac{1}{2}$ and $m_2 = \frac{1}{2}$, which are located at points $A_1(-b, 0)$ and $A_2(b, 0)$.

In this case, the system of lens equations has the form:

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{2} \left(\frac{x_1 + b}{(x_1 + b)^2 + x_2^2} + \frac{x_1 - b}{(x_1 - b)^2 + x_2^2} \right) \\ y_2 = x_2 - \frac{1}{2} \left(\frac{x_2}{(x_1 + b)^2 + x_2^2} + \frac{x_2}{(x_1 - b)^2 + x_2^2} \right) \end{cases} \quad (16)$$

Consider a special case. Let the source be a point and be on the ordinate axis.

In this case (16) splits into two subsystems.

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{2} \left(\frac{x_1 + b}{(x_1 + b)^2 + x_2^2} + \frac{x_1 - b}{(x_1 - b)^2 + x_2^2} \right) \\ 0 = x_2 \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{(x_1 + b)^2 + x_2^2} + \frac{1}{(x_1 - b)^2 + x_2^2} \right) \right) \end{cases} \quad (17)$$

The first of the subsystems has no solutions if $b > 1$. For the second subsystem we have:

$$\begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{2} \left(\frac{x_1 + b}{(x_1 + b)^2 + x_2^2} + \frac{x_1 - b}{(x_1 - b)^2 + x_2^2} \right) \\ 0 = x_2 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_1 + b} + \frac{1}{x_1 - b} \right) \\ 0 = x_2 \end{cases} \quad (18)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} y_1 = x_1 - \frac{x_1}{x_1^2 - b^2} \\ 0 = x_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} y_1 = \frac{x_1^3 - (b^2 + 1)x_1}{x_1^2 - b^2} \\ 0 = x_2 \end{cases}$$

$$x_1^3 - y_1 x_1^2 - (b^2 + 1)x_1 + b^2 y_1 = 0$$

The Equation (18) for any real values of y_1 has three real roots, and all the roots are different. Really:

$$x_1^3 - y_1 x_1^2 - (b^2 + 1)x_1 + b^2 y_1 = 0 \Rightarrow y_1 = \frac{x_1^3 - (b^2 + 1)x_1}{x_1^2 - b^2}.$$

Function graph

$$y_1 = \frac{x_1^3 - (b^2 + 1)x_1}{x_1^2 - b^2},$$

crosses the abscissa axis three times and has two vertical asymptotes, see Fig. 1.

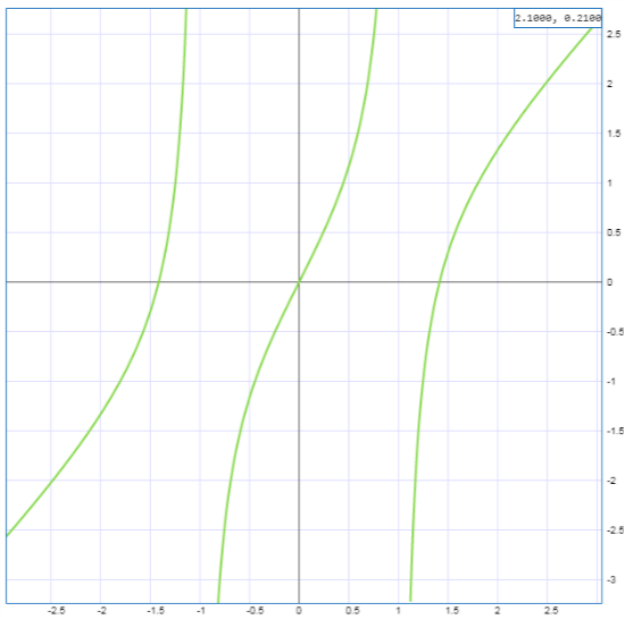


Fig. 1.

It follows from the example that for any value of the ordinate y_1 there are three values of the abscissa of x_1 , and they are different. Therefore, the minimum number of images for a binary lens is 3.

References

1. A.F. Zakharov. Gravitacionnye linzy I mikrolinzy, Janus-K, M. (1997). 328 c.
2. P. Schneider, J. Ehlers, E.E. Falco. Gravitational lenses, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1999), p. 560.
3. S.D. Bronza, A.T. Kotvytskiy. Bulletin of V.N. Karazin Kharkiv National University (Physics), 26, 1120, 6 (2017).
4. A.T. Kotvytskiy, S.D. Bronza, K.Ju. Nerushenko, V.V. Shablenko. Zbirnyk naukovykh prac VI Migregionalnoj naukovo-praktychnoj konferencii «Astronomija I sгодenna» Vinnyca (2017), s.198.

5. A.T. Kotvytskiy, S.D. Bronza, S.R. Vovk. Bulletin of V.N. Karazin Kharkiv Karazin National University (Physics), 24, 55 (2016). (arXiv:1809.05392)
6. O.A. Osmaev, K.V. Matvienko. Tezy 80 CNTK UkrDUZT, Kharkiv (2018), s. 216

PACS: 42.65.-k; 78.67.-n

UDC: 537.874; 538.915; 538.958

Nonlinear electromagnetic response of few-layer graphene: A nonperturbative description

D.V. Fil

*Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Avenue, Kharkiv 61072, Ukraine
V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody sq. 4, Kharkiv 61022, Ukraine
fil@isc.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0001-5091-1361

DOI:10.26565/2222-5617-2019-30-08

Nonperturbative approach based on exact solution of Boltzmann kinetic equation in the relaxation time approximation is developed for the study of nonlinear response of electron-doped few-layer graphene to a high-frequency electromagnetic field. It is shown that nonperturbative approach can be applied to a two-dimensional conductor with an arbitrary isotropic spectrum of carries. The cases of ABC stacked three-layer and ABC staked four-layer graphene are considered. The low-energy electron spectrum of such graphenes is characterized by the third and the fourth power in the momentum dependence, correspondingly. The transmission, reflection and absorption coefficients are calculated. It is shown that the transmission coefficient T of three- and four-layer graphene decreases under increase in the intensity of the incident wave I by the asymptotic law $T \propto I^{-1/2}$ and $T \propto I^{-2/3}$, respectively. It is found that three-layer and four-layer graphenes demonstrate power-induced reflectance, in contrast to power-induced transparency in monolayer graphene. It is found that in the four-layer graphene irradiated by a monochromatic wave the induced electrical current contains only the first and the third harmonics. The analytical expression for the efficiency of the third-harmonic generation G_{TGH} (the ratio of the intensity of third-harmonic radiation to the intensity of the incident wave) of the four-layer graphene is obtained. It is shown that only at rather small incident wave intensity the efficiency G_{TGH} is proportional to the second power of I and at large incident wave intensity the efficiency G_{TGH} approaches the constant quantity. Saturation of the efficiency of the third-order harmonic generation is caused by the increase of the reflection. In contrast, the efficiency of the third-order harmonic generation of monolayer graphene depends nonmonotonically on the intensity of the incident wave. The maximum is reached at rather small intensity I and the efficiency in the maximum is of order of 10^{-4} that is two orders of magnitude smaller than of four-layer graphene.

Keywords: graphene, power-induced reflectance, third-order generation

Нелінійний електромагнітний відгук кількешарового графену: Опис не за теорією збурень

Д.В.Філь

*Інститут монокристалів НАН України, проспект Науки 60, Харків 61072, Україна
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна*

Розвинуто непертурбативний підхід, що базується на точному розв'язку кінетичного рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації, для вивчення нелінійного відгуку допованого електронами кількешарового графену на високочастотне електромагнітне поле. Показано, що підхід може бути застосований до двовимірного провідника з довільним ізотропним спектром носіїв. Розглянуто випадки тришарового графену з ABC пакуванням і чотиришарового графену з ABC пакуванням. Низькоенергетичний електронний спектр таких графенів характеризується кубічною залежністю і залежністю четвертої степені від імпульсу, відповідно. Розраховані коефіцієнти проходження, відбиття і поглинання. Показано, що коефіцієнт проходження T для тришарового і чотиришарового графену зменшується при збільшенні інтенсивності I хвилі, що падає, по асимптотичному закону $T \propto I^{-1/2}$ і $T \propto I^{-2/3}$, відповідно. Знайдено, що тришаровий і чотиришаровий графен демонструє зростання відбиваності в потужному полі, на відміну від індукованого потужним полем зростання прозорості в моношаровому графені. Знайдено, що у випадку чотиришарового графену з ABC пакуванням шарів, який опромінюється монохроматичною хвилею, індукований електричний струм містить лише першу і третю гармоніки. Отримано аналітичний вираз для ефективності генерації третьої гармоніки G_{TGH} (відношення інтенсивності випромінювання третьої гармоніки до інтенсивності хвилі, що падає) для чотиришарового графену. Показано, що ефективність G_{TGH} пропорційна другій степені інтенсивності хвилі, що падає, тільки при достатньо малих I , а при більшій інтенсивності хвилі, що падає, ефективність G_{TGH} наближується до константи. Насичення ефективності генерації третьої гармоніки зумовлено збільшенням коефіцієнта відбиття. Ефективність генерації третьої гармоніки в моношаровому графені, на відміну від попереднього випадку, немонотонно залежить від інтенсивності хвилі, що падає. Максимум досягається при достатньо малій інтенсивності I , і ефективність в максимумі порядку 10^{-4} , що на два порядки менше, ніж у чотиришаровому графені.

Ключові слова: графен, зростання відбиваності в потужному полі, генерація третьої гармоніки

Нелинейный электромагнитный отклик многослойного графена: описание не по теории возмущений

Д.В.Филь

Институт монокристаллов НАН Украины, проспект Науки, 60, Харьков 61072, Украина
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

Развит непертурбативный подход, основанный на точном решении кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации, для изучения нелинейного отклика допированного электронами графена с несколькими слоями на высокочастотное электромагнитное поле. Показано, что подход может быть применен к двумерному проводнику с произвольным изотропным спектром носителей. Рассмотрены случаи трехслойного графена с ABC упаковкой и четырехслойного графена с ABC упаковкой. Низкоэнергетический электронный спектр таких графенов характеризуется кубической зависимостью и зависимостью четвертой степени от импульса, соответственно. Рассчитаны коэффициенты прохождения, отражения и поглощения. Показано, что коэффициент прохождения T для трехслойного и четырехслойного графена уменьшается при увеличении интенсивности падающей волны I по асимптотическому закону $T \propto I^{-1/2}$ и $T \propto I^{-2/3}$, соответственно. Найдено, что трехслойный и четырехслойный графен демонстрирует возрастание отражательной способности в мощном поле, в отличие от индуцированного мощным полем возрастания прозрачности в монослойном графене.

Найдено, что в случае четырехслойного графена с ABC упаковкой слоев, который облучается монохроматической волной, индуцированный электрический ток содержит только первую и третью гармоники. Получено аналитическое выражение для эффективности генерации третьей гармоники G_{TGH} (отношения интенсивности излучения третьей гармоники к интенсивности падающей волны) для четырехслойного графена. Показано, что эффективность G_{TGH} пропорциональна второй степени интенсивности падающей волны только при достаточно малых I , а при большой интенсивности падающей волны эффективность G_{TGH} стремится к константе. Насыщение эффективности генерации третьей гармоники обусловлено увеличением коэффициента отражения. Эффективность генерации третьей гармоники в монослойном графене, в отличие от предыдущего случая, немонотонно зависит от интенсивности падающей волны. Максимум достигается при достаточно малой интенсивности I , и эффективность в максимуме порядка 10^{-4} , что на два порядка меньше, чем в четырехслойном графене.

Ключевые слова: графен, возрастание отражательной способности в мощном поле, генерация третьей гармоники

Introduction

Linear dependence of electron spectrum on the momentum causes many unusual properties of graphene. One of them is a strong nonlinear electromagnetic response. Nonlinearity of the response can be seen from the dependence of the velocity on the momentum of charged quasiparticles with the spectrum $\varepsilon(p) = vp$. The velocity is equal to $\mathbf{v}(p) = d\varepsilon(p)/dp = vp/p$. In a very strong electric field $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \sin \omega t$ the momentum oscillates with the frequency ω : $\mathbf{p} \approx e\mathbf{E}_0\tau \sin \omega t$, where τ is the relaxation time ($\omega\tau \ll 1$). Then the electrical current contains all odd Fourier harmonics and it is independent of E_0 :

$$j(t) = (4/\pi)env[\sin \omega t + \sin(3\omega t)/3 + \dots],$$

where n is the density of carriers.

In [1, 2] nonlinear electromagnetic properties of graphene were studied within the quasiclassical approach based on the Boltzmann kinetic equation. The density matrix approach was developed in [3–6]. It was predicted in [3–6] that the third-harmonic generation (THG) intensity in electron-doped graphene has the main peak at $\hbar\omega = 2\varepsilon_F/3$, where ε_F is the Fermi energy, and two minor peaks at $\hbar\omega = \varepsilon_F$ and $\hbar\omega = 2\varepsilon_F$. Similar results were obtained within the diagrammatic approach [7].

Strong enhancement of THG in a system of two graphenes, one of which is the electron-doped, and the other, the hole-doped, was predicted in [8]. The approaches used in [1–8] are perturbative ones. In [9] a nonperturbative theory of nonlinear electromagnetic response of graphene was developed. The theory is based on the exact solution of the kinetic Boltzmann equation within the relaxation-time approximation. One of interesting results of [9] is the absence of optical bistability in graphene predicted in [10] but not confirmed in [9]. Note that in [10] the exact solution of the kinetic Boltzmann equation was also used but the answer was expanded in series in the amplitude of the electric field. The difference between the semiclassical [1,2,9,10] and quantum [3–8] approaches is that the former ones take into account only the electron band. The graphene spectrum near Dirac points contains the electron and hole bands that touch each other in Dirac points. A nonperturbative approach that takes into account two bands was developed in [11, 12]. The results of [12] are based on a heuristic solution of the time-dependent Dirac equation for the two-component wave function (graphene Bloch equation). It was found in [12] that the contribution of the hole band into the nonlinear response of electron-doped graphene is essential only at $\hbar\omega > \varepsilon_F$. While the approach [9] is not valid at high frequencies (for instance, it cannot reproduce peaks in THG intensity [3–8]), at low

frequencies it gives adequate description. In particular, in [9] the power-induced transparency in graphene and third-, fifth- and seventh-harmonic generation at large input power were described quantitatively.

The electron spectrum of bilayer graphene differs from one of monolayer graphene. The bilayer graphene has AB stacking of layers and the spectrum of the electron band can be approximated by free electron spectrum $\varepsilon(p) = p^2 / 2m$, where m is the effective mass. Therefore at $\hbar\omega \ll \varepsilon_F$ and low temperature the electron-doped bilayer graphene should not demonstrate any nonlinear electromagnetic response. In the general case nonlinear response of bilayer graphene can be comparable with one of monolayer graphene [8,13]. The spectrum of few-layer graphene depends on stacking of layers. Quite interesting situation is realized in ABC stacked N -layer graphenes. Their low-energy electron spectrum can be approximated as [14,15]

$$\varepsilon_N(p) = v_0^N p^N / t_{\perp}^{N-1}, \quad (1)$$

where $v_0 \approx 10^8$ cm/s is the Fermi velocity in the monolayer graphene, and $t_{\perp} \approx 0.4$ eV is the nearest-neighbor interlayer hopping energy. Note that Eq. (1) gives the spectrum of the monolayer and bilayer graphene as well. One can expect that the spectrum (1) with $N > 2$ reveals itself in an unusual nonlinear electromagnetic response. In this paper we study nonlinear response of graphene with the spectrum (1) using the semiclassical nonperturbative approach. The main attention is given to the four-layer graphene ($N = 4$) for which an analytical expression for the nonlinear part of the electrical current can be obtained. For $N = 4$ we calculate the dependence of the transmission, reflection and adsorption coefficients and the efficiency of the third-harmonic generation on the intensity of the incident wave. The results are compared with ones for monolayer graphene.

2. Nonperturbative expression for the electrical current

We start from the Boltzmann kinetic equation in the relaxation time approximation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + eE(t) \frac{\partial f}{\partial p_x} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2)$$

where $f_0 = f_0(p_x, p_y)$ is the equilibrium distribution function. The electric field is directed along the x -axis. The exact solution of Eq. (2) with the initial condition $f(p_x, p_y, t)|_{t=0} = f_0$ has the form [16]

$$f(\mathbf{p}, t) = e^{-\frac{t}{\tau}} f_0(p_x - p_E(t, 0), p_y) + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' e^{-\frac{t-t'}{\tau}} f_0(p_x - p_E(t, t'), p_y), \quad (3)$$

where

$$p_E(t, t') = e \int_{t'}^t dt'' E(t''). \quad (4)$$

At $t \gg \tau$ the terms proportional to $\exp(-t/\tau)$ can be neglected and Eq. (3) reduces to

$$f(\mathbf{p}, t) = \int_0^{\infty} d\xi e^{-\xi} f_0(p_x - p_E(t, t - \xi\tau), p_y). \quad (5)$$

The electrical current induced by the field $E(t)$ is calculated as

$$j(t) = \frac{g_s g_v e}{(2\pi\hbar)^2} \times \int_0^{\infty} d\xi e^{-\xi} \int d\mathbf{p} \frac{d\varepsilon(p)}{dp_x} f_0(p_x - p_E(t, t - \xi\tau), p_y), \quad (6)$$

where g_s and g_v are the spin and valley degeneracy (for graphene $g_s = g_v = 2$). We specify the case of low temperature T ($k_B T \ll \varepsilon_F$, where k_B - is the Boltzmann constant) and take f_0 in the form of a step function. Then the integration over p_x in Eq. (6) can be done analytically and we obtain

$$j(t) = \frac{g_s g_v e p_F}{2(\pi\hbar)^2} \int_0^{\infty} d\xi e^{-\xi} \int_0^1 dy [\varepsilon(p_+[t, \xi, y]) - \varepsilon(p_-[t, \xi, y])], \quad (7)$$

where

$$p_{\pm}(t, \xi, y) = p_F \sqrt{1 + \Pi_{t, \xi}^2 \pm 2\Pi_{t, \xi} \sqrt{1 - y^2}},$$

$\Pi_{t, \xi} = p_E(t, t - \xi\tau) / p_F$ and p_F is the Fermi momentum. Equation (7) gives the current for an arbitrary field $E(t)$ and for an arbitrary isotropic spectrum $\varepsilon(p)$.

For a monochromatic field $E(t) = E_0 \sin \omega t$ and small E_0 Eq. (7) reduces to the Drude formula

$$j(t) = \frac{e^2 n \tau v_F}{p_F} E_0 \frac{\sin \omega t - \omega \tau \cos \omega t}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (8)$$

where $v_F = v(p_F) = (d\varepsilon(p) / dp)|_{p=p_F}$ is the Fermi velocity, and n is a two-dimensional density of carriers

($n = g_s g_v p_F^2 / 4\pi\hbar^2$). The condition of smallness of E_0 in the pure limit $\omega\tau \gg 1$ is given by the inequality $eE_0 / \omega p_F \ll 1$, and in the dirty limit $\omega\tau \ll 1$, by the inequality $eE_0\tau / p_F \ll 1$. At large E_0 the main term in the current (7) in the system with the spectrum (1) is proportional to E_0^{N-1} . In the dirty limit it is equal to

$$j(t) = env_F (N-1)! \left(\frac{eE_0\tau}{p_F} \right)^{N-1} \sin \omega t |\sin \omega t|^{N-2}. \quad (9)$$

Up to the factor $(N-1)!$ Eq. (9) coincides with the estimate $j(t) = env_F [p(t)]$ with $p(t) = eE(t)\tau$.

3. Transmission, reflection and absorption of high-intensity incident wave in a four-layer graphene

At even N one can obtain from Eq. (7) the explicit dependence of the current on the electric field. In particular, for $N=4$

$$j(t) = env_F \int_0^\infty d\xi e^{-\xi} (\Pi_{t,\xi} + \Pi_{t,\xi}^3). \quad (10)$$

The current (10) can be presented as a sum of a linear and a cubic in E_0 terms: $j = j^{(1)} + j^{(3)}$. The linear term is equal to

$$j^{(1)}(t) = env_F \tilde{E}_\omega [A_1(\omega\tau) \sin \omega t + B_1(\omega\tau) \cos \omega t], \quad (11)$$

where $\tilde{E}_\omega = eE_0 / \omega p_F$, $A_1(x) = x / (1+x^2)$ and $B_1(x) = -x^2 / (1+x^2)$. Note that for $N=4$ the exact expression (11) coincides with the approximate one (8). The nonlinear part of the current reads

$$j^{(3)}(t) = env_F (\tilde{E}_\omega)^3 [A_{(3,1)}(\omega\tau) \sin \omega t + B_{(3,1)}(\omega\tau) \cos \omega t + A_{(3,3)}(\omega\tau) \sin(3\omega t) + B_{(3,3)}(\omega\tau) \cos(3\omega t)] \quad (12)$$

with

$$\begin{aligned} A_{(3,1)}(x) &= \frac{9}{2} \frac{x^3}{(1+x^2)(1+4x^2)}, \\ B_{(3,1)}(x) &= -\frac{9x^4}{(1+x^2)(1+4x^2)}, \\ A_{(3,3)}(x) &= -\frac{3}{2} \frac{x^3(1-11x^2)}{(1+x^2)(1+4x^2)(1+9x^2)}, \\ B_{(3,3)}(x) &= \frac{9x^4(1-x^2)}{(1+x^2)(1+4x^2)(1+9x^2)}. \end{aligned} \quad (13)$$

The obtained dependences (11) and (12) allows to calculate the transmission, reflection and absorption coefficients for a monochromatic wave as a function of the incident intensity. We consider the normal incidence. We are interested in a frequency range in which the wavelength is much larger than the thickness of four-layer graphene. In this case the graphene can be treated as a zero-thickness boundary between the upper and the lower half-spaces. We take the electric field of the transmitted wave in the form

$$E_{tr}(t) = E_{tr} \sin(\omega t + kz),$$

the field of the incident wave, in the form

$$E_{inc}^a(t) = E_{inc}^a \sin(\omega t + kz) + E_{inc}^b \cos(\omega t + kz),$$

and the field of the reflected, in the form

$$E_{ref}^a(t) = E_{ref}^a \sin(\omega t - kz) + E_{ref}^b \cos(\omega t - kz).$$

The dielectric constant of the environment is assumed to be equal to unity. The boundary conditions yield the following relations between the amplitudes

$$\begin{aligned} E_{inc}^a &= E_{tr} \left[1 + A_1 \beta_\omega + A_{(3,1)} \beta_\omega \left(\frac{eE_{tr}}{p_F \omega} \right)^2 \right], \\ E_{inc}^b &= \beta_\omega E_{tr} \left[B_1 + B_{(3,1)} \beta_\omega \left(\frac{eE_{tr}}{p_F \omega} \right)^2 \right], \\ E_{ref}^a &= E_{tr} - E_{inc}^a, \quad E_{ref}^b = -E_{inc}^b, \end{aligned} \quad (14)$$

where the coefficients $A_1, B_1, A_{(3,1)}, B_{(3,1)}$ are given by Eqs. (13) at $x = \omega\tau$ and

$$\beta_\omega = \frac{2\pi e^2 n v_F}{\omega c p_F}$$

(c is the light velocity). From Eqs. (14) we obtain the system of equations for the intensities of the incident (I_{inc}), transmitted (I_{tr}) and reflected (I_{ref}) waves:

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{inc} &= \tilde{I}_{tr} [(1 + A_1 \beta_\omega + A_{(3,1)} \beta_\omega \tilde{I}_{tr})^2 + \beta_\omega^2 (B_1 + B_{(3,1)} \tilde{I}_{tr})^2], \\ \tilde{I}_{ref} &= \tilde{I}_{tr} \beta_\omega^2 [(A_1 + A_{(3,1)} \tilde{I}_{tr})^2 + (B_1 + B_{(3,1)} \tilde{I}_{tr})^2], \end{aligned} \quad (15)$$

where the intensities are normalized to the quantity

$$I_\omega = \frac{c}{8\pi} \left(\frac{\omega p_F}{e} \right)^2$$

($\tilde{I}_{inc(ref, tr)} = I_{inc(ref, tr)} / I_\omega$). In the pure limit ($\omega\tau \gg 1$) Eqs. (15) reduce to

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{inc} &= \tilde{I}_{tr} \left[1 + \beta_\omega^2 \left(1 + \frac{9}{4} \tilde{I}_{tr} \right)^2 \right], \\ \tilde{I}_{ref} &= \tilde{I}_{inc} - \tilde{I}_{tr}. \end{aligned} \quad (16)$$

In the dirty limit ($\omega\tau \ll 1$) we introduce the variables

$$\tilde{I}_{inc(ref, tr)}^\tau = I_{inc(ref, tr)} / I_\tau, \text{ where}$$

$$I_\tau = \frac{c}{8\pi} \left(\frac{p_F}{e\tau} \right)^2$$

and reduce Eqs. (15) to the form

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{inc}^\tau &= \tilde{I}_{tr}^\tau \left(1 + \beta_\tau + \frac{9}{2} \beta_\tau \tilde{I}_{tr}^\tau \right)^2, \\ \tilde{I}_{ref}^\tau &= \tilde{I}_{tr}^\tau \beta_\tau^2 \left(1 + \frac{9}{2} \tilde{I}_{tr}^\tau \right)^2, \end{aligned} \quad (17)$$

where

$$\beta_\tau = \frac{2\pi e^2 n v_F \tau}{c p_F}.$$

Solving Eqs. (15) (or, Eqs.(16), (17) in the corresponding limiting cases) we find the coefficients of transmission $T = I_{tr} / I_{inc}$, reflection $R = I_{ref} / I_{inc}$ and adsorption $A = 1 - R - T$. We emphasize that Eqs. (15) do not take into account losses of energy caused by generation of third harmonic. We will see below that these losses are small.

At low intensities the transmission and reflection are determined by β_ω or β_τ : In the pure limit $T = 1 / (1 + \beta_\omega^2)$ and $R = \beta_\omega^2 / (1 + \beta_\omega^2)$. In the dirty limit $T = 1 / (1 + \beta_\tau)^2$, $R = \beta_\tau^2 / (1 + \beta_\tau)^2$ and $A = 2\beta_\tau / (1 + \beta_\tau)^2$. At high input intensity the transmission decreases by the law $T \propto 1 / I_{inc}^{2/3}$ and it goes to zero at infinite intensity. Using Eq. (9) one can show that in three-layer graphene the transmission coefficient decreases by the law $T \propto 1 / I_{inc}^{1/2}$ at large intensity of the incident wave.

4. Third-harmonic generation in four-layer graphene

Nonlinear response causes generation of harmonics. In systems with inversion symmetry only odd harmonics are generated. The harmonics are generated by the component the electrical current that oscillates with the corresponding frequency. Usually the intensity of the third harmonic is the largest one. To calculate the efficiency of THG (the ratio of the intensity of the third harmonic $I^{(3)}$ to the input intensity I_{inc}) we should obtain the equation for the electric field of the wave emitted at the frequency 3ω . This field is taken in the form

$$\begin{aligned} E_\pm^{(3)} &= \pm [E_g^a \sin(3\omega t \pm 3kz) \\ &+ E_g^b \cos(3\omega t \pm 3kz)], \end{aligned}$$

where the upper/lower sign corresponds to the field in the upper(lower) half-space. The boundary conditions yield

$$\begin{aligned} (1 + A_1 \beta_\omega) E_g^a - B_1 \beta_\omega E_g^b &= \\ = -A_{(3,3)} \beta_\omega E_{tr} \left(\frac{e E_{tr}}{p_F \omega} \right)^2, \\ B_1 \beta_\omega E_g^a + (1 + A_1 \beta_\omega) E_g^b &= \\ = -B_{(3,3)} \beta_\omega E_{tr} \left(\frac{e E_{tr}}{p_F \omega} \right), \end{aligned} \quad (18)$$

where $A_{(3,3)}$ and $B_{(3,3)}$ are given by Eqs. (13) at $x = \omega\tau$. In Eqs. (18) we neglect the terms of higher orders in E_{tr} and $E_g^{a,b}$. Using Eqs. (18) we find E_g^a and E_g^b and calculate the efficiency of THG:

$$G = \frac{I^{(3)}}{I_{inc}} = T^3 \left(\frac{I_{inc}}{I_\omega} \right)^2 \frac{\beta_\omega^2 (A_{(3,3)}^2 + B_{(3,3)}^2)}{(1 + A_1 \beta_\omega)^2 + \beta_\omega^2 B_1^2}. \quad (19)$$

Note that in Eq. (19) the transmission coefficient T depends on the input intensity I_{inc} . In the pure limit Eq. (19) reduces to

$$G = \frac{T^3}{16} \left(\frac{I_{inc}}{I_\omega} \right)^2 \frac{\beta_\omega^2}{1 + \beta_\omega^2}. \quad (20)$$

In the dirty limit we obtain

$$G = \frac{9T^3}{4} \left(\frac{I_{inc}}{I_\tau} \right)^2 \frac{\beta_\tau^2}{(1 + \beta_\tau)^2}. \quad (21)$$

At small input intensity the efficiency G is proportional to the second power of the intensity of the

incident wave. At high input intensity $T \propto 1/I_{inc}^{2/3}$ and G approaches the constant value. In the pure limit this value is equal to

$$G_{max}^{pure} = \frac{1}{81(1+\beta_\omega^2)}. \quad (22)$$

and in the dirty limit, to

$$G_{max}^{dirty} = \frac{1}{9(1+\beta_\tau)^2}. \quad (23)$$

One can see that even at very large intensity of the incident wave relative losses caused by THG do not exceed 0.02 in the pure limit and 0.2 in the dirty limit (we take into account the emission into the upper and the lower half-spaces).

It is instructive to compare the efficiency of THG in monolayer and four-layer graphene. Let us do it in the dirty limit. In this limit the current (7) in the monolayer graphene is given by the following Fourier series

$$j(t) = env_0 \left[f_1 \left(\frac{eE_{ir}\tau}{P_F} \right) \sin \omega t + f_3 \left(\frac{eE_{ir}\tau}{P_F} \right) \sin(3\omega t) + \dots \right], \quad (24)$$

where the functions $f_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} dy \sin(ny) g[x \sin(y)]$ are Fourier coefficients. The function g is defined as

$$g(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\xi e^{-\xi} \int_0^1 dy \left[\sqrt{1+z^2\xi^2+2z\xi\sqrt{1-y^2}} - \sqrt{1+z^2\xi^2-2z\xi\sqrt{1-y^2}} \right].$$

Using the relations (14) we obtain the equation for the intensities of the incident and transmitted waves

$$\tilde{I}_{inc}^\tau = \left[\sqrt{\tilde{I}_{tr}^\tau} + \beta_\tau f_1 \left(\sqrt{\tilde{I}_{tr}^\tau} \right) \right]^2 \quad (25)$$

from which we calculate the dependence of \tilde{I}_{tr}^τ on \tilde{I}_{inc}^τ . Then using the boundary conditions for the third harmonic we obtain the equation for $I^{(3)}$:

$$\sqrt{\tilde{I}_\tau^{(3)}} + \beta_\tau f_1 \left(\sqrt{\tilde{I}_\tau^{(3)}} \right) = \beta_\tau f_3 \left(\sqrt{\tilde{I}_{tr}^\tau} \right), \quad (26)$$

where $\tilde{I}_\tau^{(3)} = I^{(3)} / I_\tau^{(0)}$. Finally we find the dependence $I^{(3)}(\tilde{I}_{inc}^\tau)$ and calculate $G = I^{(3)} / I_{inc}$ as a function of \tilde{I}_{inc}^τ .

5. Numerical estimates and discussion

To estimate the values of the effects described we consider a four-layer graphene with the density of carries $n = 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. It corresponds to $\varepsilon_F \approx 46 \text{ meV}$. For such ε_F the spectrum (1) is a good approximation. Taking the frequency $\omega = 2\pi \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ we obtain $\beta_\omega \approx 0.65$ and $I_\omega \approx 0.28 \text{ MW/cm}^2$. Considering the dirty limit we take $\tau = 0.1 \text{ ps}$. For such τ we get $\beta_\tau \approx 0.41$ and $I_\tau \approx 0.72 \text{ MW/cm}^2$. To compare the results for four-layer and monolayer graphene we specify the density of carries in the monolayer graphene $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (the same density per layer). It corresponds to $\varepsilon_F \approx 0.12 \text{ eV}$. Taking $\tau = 0.1 \text{ ps}$ we obtain $\beta_\tau \approx 0.26$ and $I_\tau \approx 0.18 \text{ MW/cm}^2$.

In Fig.1 we present the dependence of the transmission and reflection coefficients on the intensity of the incident wave for four-layer graphene in the pure limit calculated for the parameters given above.

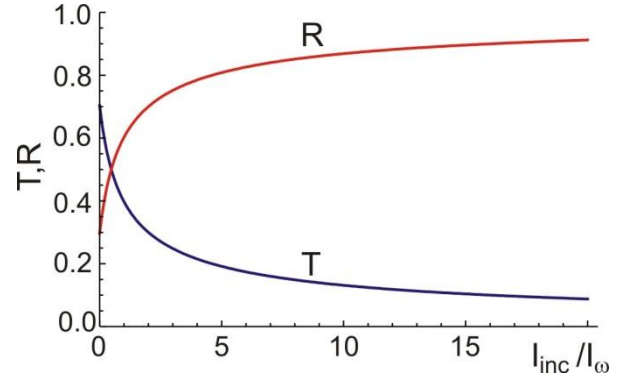


Fig. 1. Transmission and reflection coefficients in four-layer graphene in the pure limit versus the intensity of the incident wave.

In Fig.2 the transmission, reflection and absorption coefficients in a dirty four-layer graphene as functions of the intensity of the incident waves are shown. Note that in physical units (MW/cm^2) the ranges of input intensities in Fig. 1 and Fig. 2 are almost the same. One can see that the main difference between the pure and dirty limits is nonzero absorption in the latter case. The absorption coefficient depends non-monotonically on the intensity of the incident wave and decreases at large input power. The transmission decreases and the reflection increases at large input power in the pure and in the dirty limits.

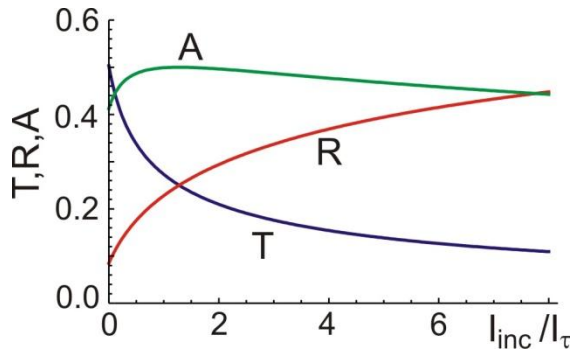


Fig. 2. Transmission, reflection and absorption coefficients in four-layer graphene in the dirty limit versus the intensity of the incident wave.

In Fig. 3 the efficiency of THG in pure and dirty four-layer graphenes is presented. One can see that quadratic dependence of the efficiency on the intensity of the incident wave survives only at very small intensities. For the parameters considered the maximum efficiency does not exceed few percents. At the same input power the efficiency of THG in a dirty graphene is larger than in a pure one. The efficiency of THG is the increase function of the intensity of the incident wave.

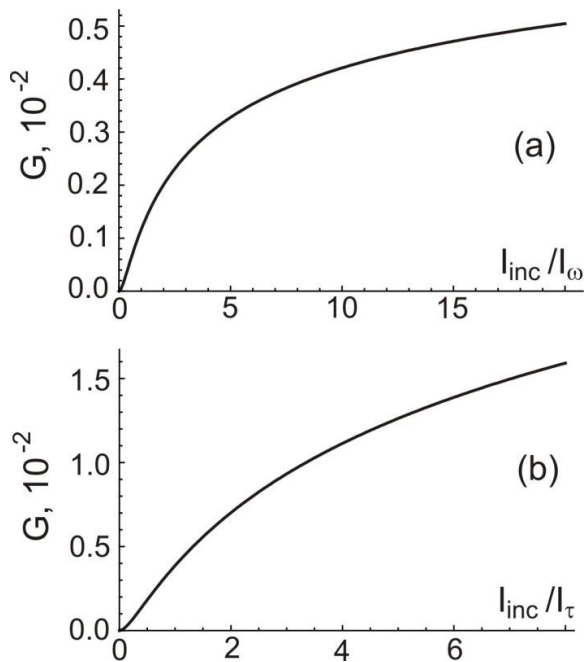


Fig. 3. The efficiency of third-harmonic generation in the pure (a) and the dirty (b) limit in four-layer graphene versus the intensity of the incident wave.

To compare the behavior of four-layer and monolayer graphene we calculate the transmission, reflection, and absorption coefficients in a dirty monolayer graphene for the same τ and for the same density of carries per layer. The result is displayed in Fig. 4. Note that for the parameters specified the reference intensity I_r for monolayer graphene is in four times smaller than for four-

layer graphene. In physical units the range of intensities in Fig. 4 is in two times smaller than in Figs. 1-3. Figs. 2 and 4 illustrate the difference in the nonlinear response of few-layer and monolayer graphene. The former one demonstrates the power-induced reflectance while the latter one, the power-induced transparency. We emphasize that this difference emerges if the frequency of the incident wave satisfies the condition $\omega < \varepsilon_F / \hbar$ that corresponds to the frequency range up to several terahertz.

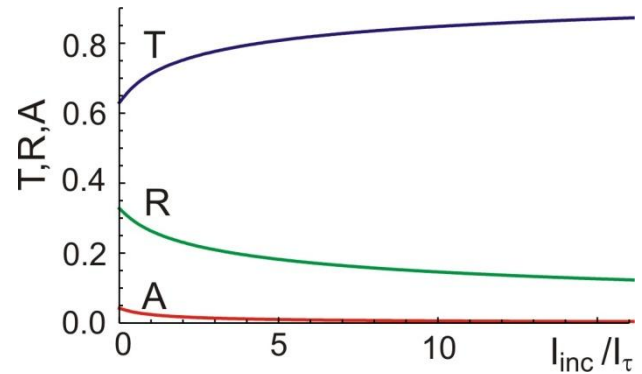


Fig. 4. Transmission, reflection and absorption coefficients in monolayer graphene in the dirty limit versus the intensity of the incident wave.

The efficiency of THG of monolayer graphene is shown in Fig. 5. One can see that it is in two orders smaller than one for the four-layer graphene (Fig. 3b). Another difference is that the efficiency Fig. 5 is a nonmonotonic function of the intensity of the incident wave with the maximum at rather small intensities. The differences are connected with that the amplitude of the third harmonic of the electrical current (24) saturates at large electric field, while the amplitude of the third harmonic of the current (12) is proportional to the third power of the electric field. The saturation of THG efficiency in Fig. 3 is solely due to decrease of the transmission T .

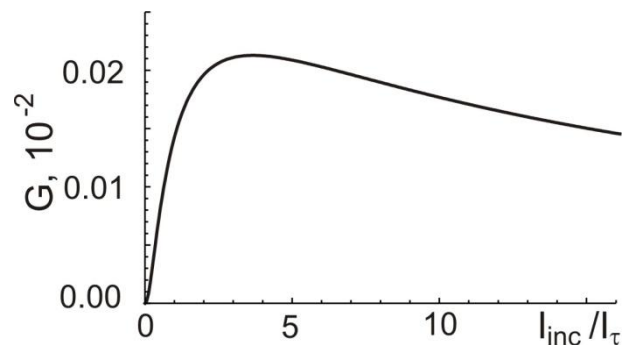


Fig. 5. The efficiency of third-harmonic generation in the dirty limit in monolayer graphene versus the intensity of the incident wave.

One should note that in this study we neglect mixing of the first harmonic with generated third harmonic. This effect results in fifth-harmonic generation, a reduction of reflection and lowering of the efficiency of third-harmonic generation at very large input intensities. In the range of I_{inc} considered two latter effects are small, less than one percent, and an error in dependences presented in Figs. 1-5 does not exceed 0.01.

6. Conclusion

In conclusion, we have shown that nonperturbative theory of nonlinear electromagnetic response developed for monolayer graphene can be generalized to the system with an arbitrary isotropic spectrum of carriers. The nonperturbative approach is applied to the study of nonlinear electromagnetic properties of few-layer graphenes with ABC stacking of layers. It is established that nonlinear behavior of electron-doped N -layer graphenes with $N > 2$ differs significantly from one of monolayer graphene. We predict that the transmission coefficient T of three- and four-layer graphene decreases under increase in the intensity of the incident wave I_{inc} by the asymptotic law $T \propto 1/I_{inc}^{(N-2)/(N-1)}$. We show that the efficiency of third-harmonic generation in four-layer graphene approaches the constant value at high I_{inc} , in contrast to the case of monolayer graphene where this quantity reaches its maximum at certain I_{inc} and then decreases under further increase of I_{inc} . The difference is connected with saturation of the amplitude of third harmonic of an electrical current induced in monolayer graphene by a monochromatic field and the absence of such saturation in few-layer graphene. The efficiency of third-harmonic generation in a four-layer graphene can reach several percents which is two orders in magnitude larger than the maximum efficiency in monolayer graphene.

References

1. S.A. Mikhailov, EPL 79, 27002 (2007).
2. S.A. Mikhailov, K. J. Ziegler, J. Phys.: Condens. Matter 20, 384204 (2008).
3. S.A. Mikhailov, Phys. Rev. B 90, 241301(R) (2014).
4. J.L. Cheng, N. Vermeulen, J. E. Sipe, New J. Phys. 16, 053014(2014).
5. J.L. Cheng, N. Vermeulen, J. E. Sipe, Phys. Rev. B 91, 235320 (2015).
6. S.A. Mikhailov, Phys. Rev. B 93, 085403 (2016).
7. H. Rostami, M. Polini, Phys. Rev. B 93, 161411(R) (2016).
8. K. V. Germash, D. V. Fil, EPL 118, 67008 (2017).
9. S. A. Mikhailov, Phys. Rev. B, 95, 085432 (2017).
10. N. M. R. Peres, Y. V. Bludov, J. E. Santos, A.-P. Jauho, M. I. Vasilevskiy, Phys. Rev. B 90, 125425 (2014).
11. K. L. Ishikawa, Phys. Rev. B 82, 201402(R) (2010).

12. A. Marini, J. D. Cox, F. J. Garcia de Abajo, Phys. Rev. B 95, 125408 (2017).
13. R. McGouran, I. Al-Naib, and M. M. Dignam, Phys. Rev. B 94, 235402 (2016).
14. H. Min and A. H. MacDonald, Phys. Rev. B 77, 155416 (2008).
15. Katsnelson, M. I. Graphene: Carbon in two dimensions. Cambridge University Press, New York (2012) 351p.
16. A. A. Ignatov, Yu. A. Romanov, Phys. Status Solidi B 78, 327 (1976).

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

журналу «Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна». Серія «Фізика»

У журналі «Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна». Серія «Фізика» друкуються статті та стислі за змістом повідомлення, в яких наведені оригінальні результати теоретичних та експериментальних досліджень, а також аналітичні огляди літературних джерел з різноманітних актуальних проблем фізики за тематикою видання.

Мова статей – українська, англійська та російська.

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛУ

1. Теоретична фізика.
2. Фізика твердого тіла.
3. Фізика низьких температур.
4. Фізика магнітних явищ.
5. Оптика та спектроскопія.
6. Загальні питання фізики і серед них: методологія та історія фізики, математичні методи фізичних досліджень, методика викладання фізики у вищій школі, техніка та методика фізичного експерименту тощо.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ СТАТЕЙ

Загальний обсяг тексту рукопису статті повинен займати не більше, ніж 15 сторінок.

Рукопис статті складається з титульної сторінки, на якій вказано: назва статті; ініціали, прізвища та ORCID всіх авторів, поштова адреса установи, в якій була виконана робота; класифікаційний індекс за системами PACS та УДК; анотації із ключовими словами на окремому аркуші з прізвищем та ініціалами авторів і назвою статті, викладені українською, російською та англійською мовами; основний текст статті; список літератури; підписи під рисунками; таблиці; рисунки: графіки, фотознімки.

Анотація українською мовою повинна бути за об'ємом не менш ніж 1800 символів. Стаття повинна бути структурована. Висновки потрібно пронумерувати та в них повинні бути висновки, а не переписана анотація.

Електронний варіант рукопису статті повинен відповідати таким вимогам: текст рукопису статті повинен бути набраний у форматі MicrosoftWord версії 2013, вирівнювання тексту повинне бути здійснене за лівим краєм, гарнітура TimesNewRoman, без прописних букв у назвах, букви звичайні рядкові, з полями ліворуч, праворуч, зверху і знизу по 2,5 см, формули повинні бути набрані в MathType (не нижче версії 6,5), у формулах кирилиця не допускається, символи з нижніми і верхніми індексами слід набирати в MicrosoftWord, ширина формули не більше 70 мм, графіки та фотографії необхідно подавати в графічному форматі, розрізнення не менше 300 dpi, поширення файлів повинно бути *.jpg, шириною в одну чи дві колонки, для однієї колонки розміри: завширшки 8 см, для двох колонок – 16 см. Масштаб на мікрофотографіях необхідно представляти у вигляді масштабної лінійки.

ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ГРАФІКІВ

Товщина ліній не більше 0,5 мм, але не менше 0,18 мм. Величина літер на підписах до рисунків не більш 14 pt, але не менше 10 pt, гарнітура Arial.

ПРИКЛАД ОФОРМЛЕННЯ СПИСКУ ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. 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», Лебедєву С.В., фізичний факультет, майдан Свободи, 4, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. тел. (057)-707-53-83.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ СТАТЕЙ

журнала «Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина». Серия «Физика»

В журнале «Вестник ХНУ имени В.Н. Каразина». Серия «Физика» печатаются статьи и короткие по содержанию сообщения, в которых приведены оригинальные результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также аналитические обзоры литературных источников по различным актуальным проблемам физики по тематике издания.

Язык статей - украинский, английский и русский.

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛА

1. Теоретическая физика.
2. Физика твердого тела.
3. Физика низких температур.
4. Физика магнитных явлений.
5. Оптика и спектроскопия.
6. Общие вопросы физики и среди них: методология и история физики, математические методы физических исследований, методика преподавания физики в высшей школе, техника и методика физического эксперимента.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ СТАТЬИ

Общий объем текста рукописи статьи должен занимать не более 15 страниц.

Рукопись статьи состоит из титульного листа, на котором указано: название статьи; инициалы, фамилии и ORCID всех авторов, почтовый адрес учреждения, в котором была выполнена работа; классификационный индекс по системам PACS и УДК; аннотации с ключевыми словами на отдельном листе с фамилией и инициалами авторов и названием статьи, изложенные на украинском, русском и английском языках; основной текст статьи; список литературы; подписи под рисунками; таблицы; рисунки: графики, фотоснимки.

Аннотация на украинском языке должна быть по объему не менее чем 1800 символов. Статья должна быть структурирована. Выводы нужно пронумеровать и в них должны быть выводы, а не переписанная аннотация.

Электронный вариант рукописи статьи должен соответствовать следующим требованиям: текст рукописи статьи должен быть набран в формате Microsoft Word версии 2013, выравнивание текста должно быть осуществлено по левому краю, гарнитура TimesNewRoman, без прописных букв в названиях, буквы обычные строчные, с полями слева, справа, сверху и снизу по 2,5 см, формулы должны быть набраны в MathType (не ниже версии 6,5), в формулах кириллица не допускается, символы с нижними и верхними индексами следует набирать в Microsoft Word, ширина формулы не более 70 мм, графики и фотографии необходимо подавать в графическом формате, разрешение не менее 300 dpi, расширение файлов должно быть *.jpg, шириной в одну или две колонки, для одной колонки размеры: ширина 8 см, для двух колонок - 16 см. Масштаб на микрофотографиях необходимо представлять в виде масштабной линейки.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ГРАФИКОВ

Толщина линий не более 0,5 мм, но не менее 0,18 мм. Размер букв на подписях к рисункам не больше 14 pt, но не менее 10 pt, гарнитура Arial.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СПИСКА ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, Наука, М. (1978), 730 с.
2. И.И. Иванов. ФТТ, 25, 7, 762 (1998).
3. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

В РЕДАКЦИЮ ПРЕДОСТАВЛЯЕТСЯ

1. Два распечатанные экземпляра рукописи статьи, подписанные ее авторами.
2. Электронная версия рукописи и контактные данные для общения с ее авторами. Для этого необходимо отправить рукопись по электронной почте, на адрес physics.journal@karazin.ua.
3. Направление от учреждения, где была выполнена работа, и акты экспертизы в двух экземплярах; адрес, фамилия, полное имя и отчество авторов; номера телефонов, E-mail, а также указать автора рукописи, ответственного за общение с редакцией журнала.

Материалы рукописи статьи необходимо направлять по адресу: Редакция журнала «Вестник Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина. Серия «Физика», Лебедеву С.В., физический факультет, площадь Свободы, 4, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина. тел. (057)-707-53-83.

INFORMATION FOR THE AUTHORS OF THE ARTICLES

The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics

The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics publishes articles and concise messages that contain original results of theoretical and experimental studies, as well as analytical reviews of literary sources on various topical issues of physics on the subject of the publication.

The language of the articles is Ukrainian, English and Russian.

TOPIC OF THE JOURNAL

1. Theoretical physics.
2. Solid state physics.
3. Physics of low temperatures.
4. Physics of magnetic phenomena.
5. Optics and spectroscopy.
6. General issues of physics and among them: methodology and history of physics, mathematical methods of physical research, methods of teaching physics in high school, technique and methods of physical experiment, etc.

REQUIREMENTS FOR ARTICLES MANUSCRIPTS

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

The manuscript of the article consists of a cover page, which states: the title of the article; the initials, surnames and ORCID of all authors, the mailing address of the institution where the work was performed; classification index for PACS and UDC systems; annotations with keywords on a separate sheet with the author's surname and initials and article title, set out in Ukrainian, Russian and English; the main text of the article; list of references; captions under figures; tables; figures: graphics, photographs.

The abstract in Ukrainian should be at least 1800 characters in length. The article should be structured. The conclusions should be numbered and should contain the conclusions, not the rewritten abstract.

The electronic version of the manuscript should meet the following requirements: the text of the manuscript should be typed in MicrosoftWord 2013. The text should be left-aligned, the TimesNewRoman font, without uppercase letters, lowercase letters, left, right, right and 2.5 cm below, formulas must be typed in MathType (not lower than 6.5), Cyrillic not allowed, characters with lower and upper indexes should be typed in MicrosoftWord, formula width is not more than 70 mm, graphics and photos need n should be given in graphical format, with a resolution of at least 300 dpi, file distribution should be *.jpg, width of one or two columns, for one column the sizes: 8 cm wide, for two columns - 16 cm wide. The scale on the micrographs should be represented as a scale bar.

REQUIREMENTS FOR THE GRAPHS

The thickness of the lines is not more than 0.5 mm, but not less than 0.18 mm. The size of the letters on the captions to the drawings is not more than 14 pt, but not less than 10 pt, the Arial headset.

EXAMPLE OF THE REFERENCES

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости, Наука, М. (1978), 730 с.
2. И.И. Иванов. ФТТ, 25, 7, 762 (1998).
3. A.D. Ashby. Phys.Rev., A19, 213 (1985).
4. D.V. Vert. In Progress in Metals, ed. by R. Speer, USA, New York (1976), v.4, p.17.

PROVIDED TO THE EDITOR

1. Two printed copies of the manuscript signed by authors.
2. Electronic version of the manuscript and contact information for communication with authors. To do this, you need to send an email only to physics.journal@karazin.ua.
3. Directions from the institution where the work was performed and expert acts in two copies; the name, full name and patronymic of the author; telephone numbers, E-mail, and indicate the author of the manuscript responsible for communicating with the journal.

The materials of the manuscript should be sent to the following address: Editorial of The The Journal of V.N. Karazin Kharkiv National University Series Physics, S.V. Lebedev, Faculty of Physics, Svobody Square, 4, V.N. Karazin Kharkiv National University. tel. (057) -707-53-83.

Наукове видання

Вісник Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

Серія “Фізика”

випуск 30

Збірник наукових праць

Англійською, українською та російською мовами.

Комп’ютерне верстання К.О.Мозуль

Підписано до друку 30.09.2019. Формат 60x84 1/8.Папір офсетний.

Друк цифровий.

Ум. друк. арк. 13,9. Обл.-вид. арк 17,4

Наклад 100 пр. Зам. № 97/19

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

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна

61022, Харків, майдан Свободи, 4. Тел.+38-057-705-24-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.09