ПЕРСОНАЛІЇ, ХРОНІКА, БІБЛІОГРАФІЯ
PERSONALIA, MEETINGS, BIBLIOGRAPHY

DOI: https://doi.org/10.30970/jps.23.2998

"ФІЗИКА НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМ"
(Львів, 16 жовтня 2018 року)

"PHYSICS OF DISORDERED SYSTEMS"
(Lviv, October 16, 2018)

ЯРОСЛАВ ДУТЧАК: ТАЛАНТ, ПРАЦЯ ТА ІНТУЇЦІЯ

Степан Мудрий
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів

Ярослав Йосипович Дутчак був надзвичайно талановитою людиною і мав велике бажання працювати. Він міг стати не тільки фізиком, а й математиком чи хіміком, міг бути добрим митцем чи кваліфікованим лікарем. Маючи добре розвинуте почуття гумору, він швидко знаходив контакт з людьми, що давало йому добрі шанси успішно працювати в різних професійних колективах. Він 1956 року успішно закінчив Львівський університет і скерований на роботу на фізичний факультет університету.

Так сталося, що серед наявних на ту пору наукових напрямків Ярослава Йосиповича найбільше зацікавив рідкий стан речовини. Теоретичне вивчення структури рідин було предметом досліджень і професора Ґлаубермана А. Ю., декана фізичного факультету, який був ініціатором створення нових наукових напрямків. У межах квазікристалічної теорії рідких металів був розроблений метод "розмиття" кристалічної ґратки для розрахунку функції атомного розподілу, відомий як метод Принса–Ґлаубермана. Ярослав Йосипович застосував цей метод до інтерпретації своїх результатів із розсіяння Х-променів рідкими металами.

Основні наукові результати, отримані на кафедрі рентґенометалофізики під керівництвом проф. Дутчака Я. Й. дістали світове визнання, про що свідчать численні цитування в багатьох періодичних виданнях та монографіях відомих учених. Також додатковим свідченням є те, що в Ярослава Йосиповича учнями були крім наших аспірантів, й аспіранти з інших країн. Його запрошували на закордонні конференції не лише для виступу з доповіддю, але також як члена оргкомітету.

Найбільше уваги проф. Дутчак Я. Й. приділяв вивченню структури та фізичних властивостей рідких металів і багатокомпонентних металевих розплавів. Результати дифракційних досліджень таких розплавів були отримані в той час, коли фізика рідкого стану починала бурхливо розвиватися як у теоретичному, так і практичному напрямках. Саме тоді узагальнення зі структури рідких металів з різним типом кристалічної будови, які Ярослав Йосипович репрезентував, були використані для встановлення закономірностей формування структури і прогнозування особливостей атомного впорядкування за зміни термодинамічних параметрів (тиск, температура, зовнішні впливи).

Іншою важливою ділянкою в цьому науковому напрямку було вивчення структури подвійних і потрійних евтектик.

Систематичні дослідження такого типу розплавів були вперше проведені у Львівському університеті, що дало змогу говорити про створення наукової школи з вивчення евтектичних систем. Ця школа має значний доробок і продовжує успішно розвиватися й досі. Актуальність досліджень, проведених протягом 60-80 рр. минулого століття, посилилась в наші дні. Зокрема, поняття кластера як структурної одиниці розплаву стало важливим елементом структури сучасної нанофізики та технологій. Результати з вивчення легкоплавких подвійних та потрійних евтектичних розплавів почали використовуватися під час створення нових сплавів для паяння, плавких запобіжників, матриць для рідинних нанокомпозитів, магнітних рідин, нових ливарних сплавів тощо.

Також відзначимо намагання проф. Дутчака Я. Й. застосувати комп'ютерні методи для вивчення структури розплавів, незважаючи на те, що в ті часи фактично не було широкого використання потужних комп'ютерів. Зазначимо його високу інтуїцію в застосуванні комп'ютерних методів (молекулярна динаміка, метод Монте Карло, обернений метод Монте Карло) до вивчення структури рідин. Результати,, отримані завдяки використанню цих методів, широко застосовують тепер, зокрема і науковці кафедри фізики металів.

СПОГАДИ ПРО ЯРОСЛАВА ЙОСИПОВИЧА ДУТЧАКА

Богдан Ціж
Львівський національний університет ветеринарної медицини імені С. З. Ґжицького

Є люди, які запам'ятовуються на все життя. Такою особистістю для мене був Ярослав Йосипович Дутчак. І не тільки для мене, а й для багатьох, із ким він працював, спілкувався, кого навчав.

Професор Я. Й. Дутчак читав нашому курсу фізиків у 1975 р. "Молекулярну фізику", а пізніше низку спецкурсів для студентів спеціальності рентґенометалофізика. Ярослав Йосипович був талановитою, творчою, різносторонньою людиною, знаходив спільну мову зі студентами. А от із чим йому важко було змиритися, так це із фальшивою радянщиною у всіх сферах тодішнього життя. Можливо, тому так нелегко було йому в багатьох випадках.

На своїх лекціях Ярослав Йосипович розповідав також про найновіші наукові пошуки. Від нього ще на другому курсі ми вперше почули про цікаві дослідження рідкокристалічного стану, перспективи використання рідких кристалів та інші захопливі речі.

Професор Дутчак Я. Й. володів справжньою науковою інтуїцією, умів робити наукові передбачення, шукав нових шляхів наукових досліджень. Так було з тонкоплівковою технологією. Тепер не можливо уявити собі наше життя без електронної техніки — комп'ютерів, ґаджетів та інших пристроїв електроніки, виробництво яких базується на тонкоплівкових технологіях. Півстоліття тому про це ще не знали, а от Ярослав Йосипович сприяв якнайширшому розвитку досліджень властивостей тонких плівок різних матеріалів як на кафедрі рентґенометалофізики під керівництвом Олексія Гордійовича Миколайчука, так і за її межами, зокрема, в лабораторії свого учня Дмитра Михайловича Фреїка (Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника).

Подібна ситуація була із започаткуванням у Західній Україні досліджень рідких кристалів. Ще тільки появилися перші відомості про вивчення рідкокристалічного стану, а професор Дутчак Я. Й. уже створив наукову лабораторію дослідження кристалічної структури і властивостей мезофази й започаткував таку потужну сьогодні Львівську наукову школу дослідження рідких кристалів. У цій лабораторії, виконуючи свою дипломну роботу, я мав честь проводити перші у своєму житті наукові дослідження і вивчати за допомогою приладу Пельтьє фазові переходи в нематико-холестеричних та нематико-нематичних сумішах різних рідких кристалів. Ще в далекі 70-ті роки минулого століття професор Дутчак Я. Й. розповідав нам про великі перспективи якнайширшого використання рідких кристалів у житті людини, ніби бачачи, як нас сьогодні оточуватимуть рідкокристалічні телевізійні екрани, комп'ютерні монітори, планшети, мобільні телефони тощо.

Усі наукові напрямки, які започаткував професор Дутчак Я. Й., продовжують розвиватися. Відрадно, що на теперішній кафедрі фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка шанують пам'ять про нашого Вчителя, а зустрічі та спогади про нього допомагають нам і сьогодні в житті та праці.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE $AgInSe_2$ AND $AgIn_2Se_3Br$ COMPOUNDS DETERMINED BY THE EMF METHOD

M. Moroz[1], *F. Tesfaye*[2], *M. Prokhorenko*[3], *D. Lindberg*[4], *L. Solyak*[1], *O. Mykolaychuk*[5], *O. Reshetnyak*[6], *L. Hupa*[2]
[1]Department of Chemistry and Physics, National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, Ukraine
[2]Laboratory of Inorganic Chemistry, Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademi University, Turku, Finland
[3]Department of Cartography and Geospatial Modeling, Lviv Polytechnic National University, Ukraine
[4]Department of Chemical and Metallurgical Engineering, Aalto University, Finland
[5]Department of Metal Physics, Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine
[6]Department of Physical and Colloid Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

Based on the results [1–4], phase equilibria of the Ag–In–Se–Br system in the Ag_2Se–In_2Se_3–Se–AgBr part below $T = 500$ K have been investigated by using DTA and EMF methods. The spatial position of the determined three-phase $AgInSe_2$–$AgIn_5Se_8$–Se and four-phase $AgInSe_2$–AgBr–Se–$AgIn_2Se_3Br$ regions regarding the figurative point of silver were used to write the potential-forming chemical reactions:

$$4Ag + AgIn_5Se_8 + 2Se = 5AgInSe_2, \tag{1}$$

$$2Ag + AgIn_2Se_3Br + Se = 2AgInSe_2 + AgBr. \tag{2}$$

The potential-forming reactions were performed by applying electrochemical cells (ECCs): C|Ag|Ag_3GeS_3Br glass|D|C, where C is grafite, D are equilibrium three-phase ($AgIn_5Se_8$, 2Se, $5AgInSe_2$) and four-phase ($AgIn_2Se_3Br$, Se, $2AgInSe_2$, AgBr) mixtures of the compounds. The linear dependences of the measured EMF values of ECCs as a function of temperature T in the range 430–480 K were approximated by equations:

$$E_1/\mathrm{mV} = (313.1 \pm 0.6) + (114.3 \pm 1.2) \cdot 10^{-3} T/\mathrm{K}, \tag{3}$$

$$E_2/\mathrm{mV} = (275.9 \pm 0.6) + (115.8 \pm 1.6) \cdot 10^{-3} T/\mathrm{K}. \tag{4}$$

The Gibbs energy, entropy, and enthalpy of the reactions (1) and (2) can be calculated from the EMF values using the fundamental thermodynamic equations: $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot E, \Delta_r S = -n \cdot F \cdot (dE/dT)$, and $\Delta_r H = -n \cdot F \cdot (E - (dE/dT)\, T)$, where n is the number of electrons involved in the reactions (1) and (2), $F = 96485.3\ \mathrm{C} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$ is the Faraday constant, and E is the EMF produced by the electrochemical cells.

Using the values of $AgIn_5Se_8$ phase $\Delta_f G/(\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}) = (-847.2 \pm 5.6) + (92.6 \pm 1.3) \cdot 10^{-3} T/\mathrm{K}$ and data [5], standard thermodynamic values of the $AgInSe_2$ and $AgIn_2Se_3Br$ compounds at T=298 K were calculated for the first time:

$\Delta_f G^\circ = (-190.7 \pm 1.7)\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ = (-193.6 \pm 1.8)\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, $S^\circ = (175.3 \pm 1.9)\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$ and $\Delta_f G^\circ = (-418.1 \pm 3.4)\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ = (-434.6 \pm 3.7)\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, $S^\circ = (307.8 \pm 4.6)\mathrm{J} \cdot \mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$, respectively. The obtained values of the thermodynamic functions of the compounds can be used in modeling the $T - x$ diagrams of the Ag – In – Se – Br system by CALPHAD methods.

[1] K.-J. Range, K. Handrich, Z. Naturforsch **43b**, 240 (1988).
[2] I. D. Olekseyuk, O. V. Krykhovets, J. Alloys Comp. **316**, 193 (2001).
[3] І. Олексеюк *та ін.*, *Халькогенідні системи* (Волин. нац. ун-т, Луцьк, 2011).
[4] S.-W. Chen *et al.*, J. Alloys Comp. **656**, 58 (2015).
[5] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substance* (VCH, Weinheim, 1995).

ELECTRON CORRELATION EFFECTS IN GENERALIZED MODEL OF 3d-METAL COMPOUND WITH DOS PECULIARITIES

L. Didukh, O. Kramar, Yu. Skorenkyy
Ternopil Ivan Puluj National Technical University, Ternopil, Ukraine

In recent years some progress has been achieved in the understanding of narrow-band compounds' properties [1, 2], in particular, magnetic and non-magnetic quantum state transitions, electronic conductivity, cohesive energy and thermo-emf in systems with narrow energy bands [3–5]. To explain the results obtained by the modern quantum-statistical methods, it is necessary to take into account the band structure and strong electron correlation inherent to these metallic and semiconducting materials [1].

In a wide temperature and current carrier concentration intervals the ratio of the energy transfer–charge transfer correlation function to the current–current correlation function is temperature-independent, therefore the temperature dependence of thermo-emf S is determined primarily by that of the chemical potential μ. The behaviour of $\mu(T)$ depends crucially on the unperturbed density of states $\rho(\epsilon)$ (DOS) form. Our studies show some differences between the behaviour of μ in systems with semi-elliptic DOS, DOS with asymmetry at band edge, sc- and bcc-lattices DOS with respect to model rectangular DOS [3,5] commonly used in theoretical research.

Following papers [6–8], we take $t_{\mathbf{k}}(n) = t_{\mathbf{k}}(1 - \tau_1 n)$ for the concentration-dependent hopping parameter, where τ_1 is a dimensionless parameter describing the correlated hopping of electrons [3], n denotes the electron concentration.

Chemical potential has been calculated numerically for different DOS forms. For arbitrary DOS, the greater the deviation from half filling of the conduction band, the more μ changes with temperature, except for the low-temperature limit where the μ is nearly independent of T. This justifies using the ground state chemical potential for low-temperature estimates. The choice of the DOS form affects the result of the numerical calculation of μ greatly. The application of DOS with asymmetry [9] causes a substantial shift in the chemical potential towards the bottom of the band. High temperatures make the behaviour of μ universal for all DOS forms. The majority of thermoelectric effects occur at the contacts of materials with different electron concentration and chemical potentials. In our model, $\mu(n)$ dependence is asymmetrical

with respect to the band half-filling. The peculiarities of $\mu(n,T)$ dependence are controlled by three factors, namely the temperature, the correlation shift β of the band center and the effective exchange integral. The correlation shift has a non-monotonic dependence on n with the maximum close to the maximum of conductance whereas the exchange shift of the opposite sign depends on n linearly and is most effective in a more than half-filled band. Neglecting diffusion processes and electron dragging by phonons, we calculate the Seebeck coefficient as $S = \frac{1}{e}\frac{d\mu}{dT}$. In a less than half-filled band, the Seebeck coefficient is negative with magnitude increasing with an increase in temperature. Such dependence is peculiar to correlated metals [10,11]. For a more than half-filled band and semi-elliptic DOS, the magnitude of S is substantially larger than that for rectangular DOS. For asymmetrical DOS, an increase in the asymmetry parameter leads to a rise in S for all n values. For the sc- and bcc-lattices DOS, the obtained values of thermo-emf are close to those for rectangular DOS, however the temperature dependence is different, its effect being more pronounced for the bcc-lattice.

[1] V. Yu. Irkhin, Yu. P. Irkhin, *Electronic Structure, Correlation Effects and Physical Properties of d- and f-Metals and Their Compounds* (Cambridge International Science Publishing, 2007).
[2] I. Shcherba, *High-Energy Spectroscopy of Compounds* (Lviv University Press, Lviv, 2018).
[3] L. Didukh *et al.*, Condens. Matter Phys. **8**, 825 (2005).
[4] Yu. Skorenkyy *et al.*, Acta Phys. Pol. A **111**, 635 (2007).
[5] L. Didukh, Condens. Matter Phys. **21**, 13701 (2018).
[6] L. Didukh, O. Kramar, Condens. Matter Phys. **8**, 547 (2005).
[7] L. Didukh, O. Kramar, Fiz. Nizk. Temp. **28**, 42 (2002).
[8] Y. Skorenkyy *et al.*, in: *Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics. Vol. 210*, edited by O. Fesenko, L. Yatsenko (Springer, Cham, 2018) p. 73.
[9] J. Wahle *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 12749 (1998).
[10] F. P. Blatt *et al.*, *Thermoelectric Power of Metals* (New York, Plenum, 1976).
[11] X. Yao *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 17469 (1996).

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В СУПЕРЙОННИХ СТЕКЛАХ СИСТЕМИ Ag–As–S(Se)

О. Шпак[1], *Т. Салкус*[2], *І. Баняс*[2], *І. Студеняк*[1]
[1] *Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна,*
[2] *Вільнюський університет, Вільнюс, Литва*

Уведення до складу халькогенідних стекол системи Ag–As–S(Se) суттєво впливає на їхні властивості й дозволяє змінювати параметри, зокрема й електрофізичні, у широких межах. Леґування халькогенідних стекол Ag приводить до зміни характеру провідності з електронної на йонну, що робить цю групу матеріалів перспективною для прикладного використання в ролі твердих електролітів, йон-селективних мембран, газових сенсорів та інших електрохімічних пристроїв. Тому викликає зацікавлення дослідження електрофізичних властивостей таких матеріалів.

Температурно-частотні залежності провідності на змінному струмі досліджували в температурному інтервалі від кімнатної до температур розм'якшення стекол і діапазоні частот 10^5–10^{11} Гц.

Розгляньмо основні результати досліджень електропровідності та структури ближнього порядку стекол у системах Ag–As–S(Se) з великим умістом срібла по розрізах $Ag_2(S)Se$–$As_2S_3(Se)_3$. Дослідження температурних залежностей повної провідності стекол системи Ag_2S–As_2S_3 Ag_2Se–As_2Se_3 показали, що у вказаному інтервалі температур провідність $\sigma(T)$ експоненціально збільшується з підвищенням температури з однією енерґією активації. Аналогічно змінюються з температурою електронний та йонний компоненти провідності. Електропровідність усіх досліджених стекол зростає зі збільшенням концентрації Ag і за вмісту срібла $6 \div 8$ ат.% за $T = 300\,\mathrm{K}$ і має змішаний електронно-йонний характер. За вмісту срібла понад 12 ат.% вона в кілька разів більша від електронної, тобто переважно йонна. Значна різниця розмірів йонних радіусів елементів , що входять до складу стекол (Ag — 1.13Å, S — 1.74Å, Se — 1.79Å), а також наявність мікропорожнин в об'ємі стекол сприяють прямій участі катіонів срібла в електропровідності.

Вивчення частотних залежностей провідності показало, що в певному температурному інтервалі, залежному від складу сплаву, повна електропровідність збільшується з частотою згідно зі співвідношенням $\sigma \sim \omega^S$, де $S = 0.70 - 0.87$. Провідність на змінному струмі за низьких температур і високих частотаслабо залежить від температури. Отримані результати вказують на стрибковий механізм провідності, за якого перенос заряду пов'язаний з переходами носіїв заряду по локалізованих станах. Залежність S і $\sigma(\omega)$ від складу сплавів дають підстави зробити висновок, що ці стани зумовлені не тільки дефектами матриці стекол, але й визначаються зміною концентрації енерґетичного розподілу точкових дефектів, наприклад, D^+ і D^-, які фіксують рівень Фермі та пов'язані з рухомими йонами Ag^+.

Результати дослідження температурної залежності $\sigma(\omega)$ і параметра $s(T)$ для деяких складів систем Ag–As–S(Se) показали, що у визначеному температурному інтервалі (відмінному для досліджених складів) спостерігається сильна температурна залежність провідності на змінному струмі. Збільшення вмісту Ag_2Se в сплавах призводить до сильнішої, ніж для вихідних $As_2S_3(Se_3)$, температурної залежності показника степені s. У халькогенідних матеріалах діелектричні втрати типу $\sigma \sim \omega^S T^n$ зазвичай інтерпретуються в межах моделі Елліота [1]. У цій роботі вважаємо, що частотна залежність провідності на змінному струмі зумовлена надбар'єрними переходами (стрибками) двох електронів між зарядженими центрами.

Отже, результати дослідження електропровідності стекол системи Ag–As–S(Se) дають підстави зробити висновок, що вони мають електронно-йонний характер провідності. Йонний складність збумовлений переносом заряду катіонами срібла.

[1] R. Elliott, Phil. Mag. **36**, 1291 (1977).

ОСОБЛИВОСТІ ЗВ'ЯЗКУ ДИСПЕРСІЙНИХ І ФОТОСТРУКТУРНИХ ЗМІН У ШАРАХ As–Sb–S(Se)

І. І. Шпак, С. Я. Кунак, М. М. Поп
Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

Досліджено спектри пропускання свіжоосаджених тонких шарів систем As–Sb–S(Se) за розрізами $As_{40}S_{60-x}Se_x$ і $As_{40-}SbS_{60}$. Установлено, під час переходу від трисульфіду миш'яку до триселеніду миш'яку та від сульфіду миш'яку до сульфіду сурми край поглинання зміщується у довгохвильову ділянку спектра, вказуючи на зміну величини оптичної ширини забороненої зони. Зменшення оптичної ширини забороненої зони викликано структурною перебудовою піч час переходу від As_2S_3 до As_2Se_3 та As_2S_3 до Sb_2S_3. Нахил краю при цьому майже не змінюється. Це означає, що тип структурної матриці за варіації складу плівкових конденсатів залишається практично незмінним. Основними структурними одиницями є тригональні піраміди $AsS_{3/2}$, $SbS_{3/2}$, $As(Sb)S_{3/2}$. Однак у матриці тонких шарів наявна і значна кількість молекулярних фраґментів з гомополярними зв'язками.

Оптичні сталі тонких плівок в зоні прозорості та межі погинання отримано згідно з даними з пропускання методом Сванпула(Swanepoel) [1]. Установлено, що ззі збільшенням концентрації Se у складі плівок показник заломлення n, визначений на довжині хвилі 710 нм, зростає, а оптична ширина забороненої зони зменшується. Показники заломлення n плівок $As_{40-y}Sb_yS_{60}$, визначені також на довжині хвилі 710 нм, зі збільшенням концентрації Sb зростають, а значення оптичної ширини забороненої зони нелінійно зменшується. Дослідження дисперсії показника заломлення для обох систем показали, що зі збільшенням умісту селену та сурми спостерігається зсув дисперсійних кривих у довгохвильову ділянку. Оптичні параметри E_0 і E_d одноосциляторної моделі Уемпла і Ді Доменіко для плівок $As_{40}S_{60-x}Se$ і $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ наведені в таблицях.

Параметр	х. ат. %				
	0	5	12	15	60
E_g^{opt}, еВ	2.385	2.271	2.219	2.158	1.787
n	2.271	2.282	2.361	2.398	2.931

Оптичні параметри плівок $As_{40}S_{60-}Se_x$.

$As_{40-y}Sb_yS_{60}$	0	4	6	8	10	12
E_0, еВ	4.83	4.16	3.69	3.34	2.81	2.61
E_d, еВ	16.37	15.8	15.32	14.58	9.6	7.31
β	0.310	0.313	0.316	0.317	0.310	0.304

Дисперсійні параметри для плівок $As_{40-y}Sb_yS_{60}$.

Як видно з цих таблиць, уведення в As_2S_3 селену значення E_0 зменшується, а E_d збільшується. Це свідчить про послаблення зв'язків у системі $As_{40}S_{60-x}Se$. Значення параметра β вказує на те, що ці матеріали мають як ковалентний, так і йонний тип зв'язку. Зі збільшенням умісту селену його значення майже не змінюється. Така ж ситуація спостерігається і для плівок As–Sb–S. Значення

параметра E_0 збігаються для стекол та плівок, параметри E_d дещо відрізняються між собою, проте мають однакову поведінку. Для плівок $As_{40-y}Sb_yS_{60}$ значення параметрів E_0 та E_d зменшуються, що вказує на послаблення зв'язків.

[1] R. Swanepoel, Phys. E: Sci. Instrum. **16**, 1214 (1983).

МОДЕЛЮВАННЯ РОЗСІЮВАННЯ ЧАСТИНОК НА НАНОСТРУКТУРАХ ІЗ ПОТЕНЦІАЛОМ ДОВІЛЬНОГО ВИГЛЯДУ МЕТОДОМ АНАЛІТИЧНОЇ ТРАНСФЕР-МАТРИЦІ

О. М. Возняк
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
кафедра фізики і хімії твердого тіла

Сьогодні в наноелектроніці використовують гетероструктури нанометрових розмірів, функціонування яких ґрунтується виключно на квантових явищах. Коли ділянка, через яку проходить частинка, має наномасштабні розміри, то вона може подолати її шляхом тунельного проходження, при цьому спостерігатиметься таке цікаве явище, яке одержало назву резонансного туннелювання. Як відомо, резонансне тунелювання і від'ємна диференціальна провідність через двобар'єрну квантову ділянку або квантову точку зумовлені виникненням резонансного рівня внаслідок просторового квантування. Наявність від'ємної диференціальної провідності дає змогу ґенерувати електромагітне поле.

Моделювання проходження частинок відбувається або за використання потенціальних профілів у вигляді прямокутних потенціальних ям чи бар'єрів, або для більш реалістичних потенціалів із застосуванням квазікласичного наближення. В останньому випадку виникають проблеми з точністю у зв'язку з відомими недоліками опису таких процесів у точках повороту. Набули поширення також методи, пов'язані із застосуванням чисельних реалізацій, які базуються на розбитті бар'єрів чи ям довільної форми на вузькі прямокутні протенціальні шари, кількість яких для підвищення точності вибирають значною, що також призводить до накопичення помилок і, як наслідок, не дає необхідної точності. Водночас для моделювання поведінки електронів у квантових точках важливими є потенціали довільної форми, для яких актуально використання потенціалів ґауссівського типу.

Останніми роками запропоновано методику, позбавлену цієї вади. Вона базується на аналітичному підході до теорії трансфер-матриці. В аналітичній теорії трансфер-матриці, замість перемножування великої кількості матриць поширення, задача зводится до розв'язування трансцендентного рівняння, що й забезпечує високу точність знайденого розв'язку. У межах цього підходу вдалося одержати аналітичні вирази для коефіцієнтів відбивання та проходження, а також рівняння для визначення енергетичних станів частинки в нанорозмірній ямі. Ми застосували вказаний підхід до квантової ями та бар'єрів з потенціалом Пешля–Теллєра, потенціалів ґауссівської форми та квантової сходинки.

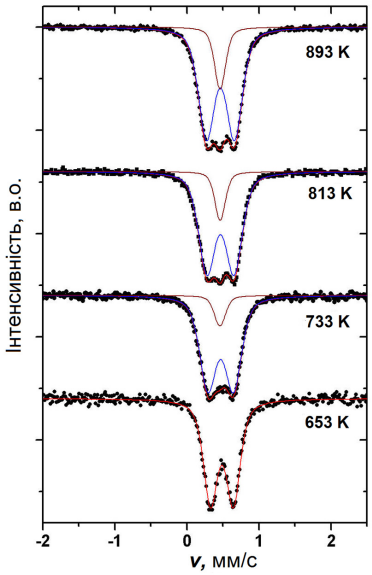
МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Fe–Nb: МЕСБАУЕРІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ

С. І. Мудрий[1], *О. В. Швед*[1,3], *В. О. Коцюбинський*[2], *В. Б. Капустяник*[3], *А. П. Васьків*[3]
[1]Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів,
[2]Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,
кафедра матеріалознавства та новітніх технологій,
[3]Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики твердого тіла

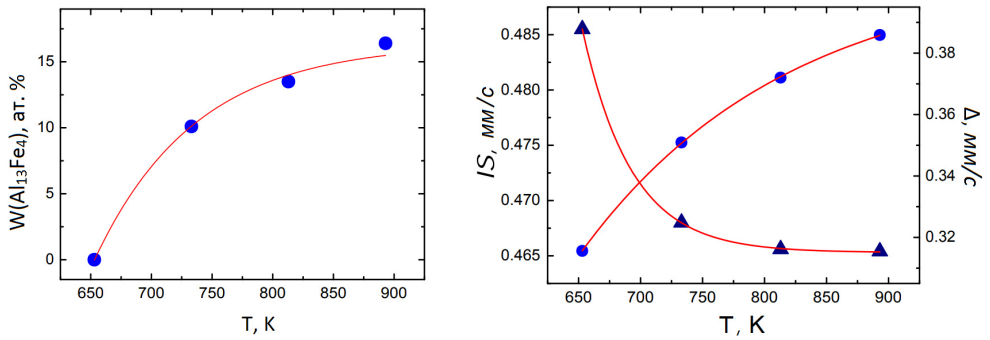
Сплави на основі системи Al–Fe, особливо в аморфному та наноструктурованому станах, є перспективними конструкційними матеріалами, замінюючи в багатьох ґалузях традиційні кристалічні прецизійні сплави. Серед широкого спектра методів отримання таких систем (плазмове напилення, йонне опромінення, лазерна обробка) можна виділити метод загартовування з рідкого стану, який, завдяки реалізації твердіння розплаву в екстремально нерівноважних умовах, дозволяє отримати структурні та фазові стани (зокрема аморфні й нанокристалічні) з унікальними фізичними властивостями [1].

При цьому утворення пересичених твердих розчинів, аморфних фаз та метастабільних сполук відкриває нові можливості поліпшення механічних характеристик, зокрема збереження міцності за відносно високих температур. Так, межа міцності метастабільних сплавів Al–Fe–Ti–Cr за 25°C становить від 240 до 270 МПа, а за 760°C 420–455 МПа, тоді як для подвійних Al–Fe вона спадає за вказаних температур від 800 до 100 МПа [2]. Окрім умов отримання та постобробки, ключову роль у властивостях сплавів Al–Fe відіграє наявність домішок атомів перехідних елементів [3]. Зокрема,

сплави системи Al–Fe–Nb поєднують в собі низькі значення модуля Юнґа, високу мікротвердість та стійкість до корозії [4]. Водночас у науковій літературі не має однозначного тлумачення процесів фазоутворення для такої системи, особливо за високонерівноважних умов кристалізації. Отже, основна мета роботи — встановити закономірності впливу співвідношення основних компонентів сплавів системи Al–Fe–Nb на її структуру та магнітні властивості в поєднанні з умовами їх одержання та термообробки.



Тернарні сплави $Al_{90}Fe_7Nb_3$ та $Al_{93}Fe_4Nb_3$ отримували методом спінінґування у вигляді стрічок товщиною близько 30 мкм за швидкості охолодження 10^6 K/c. Структурні дослідження здійснювали із застосуванням дифрактометра STOE STADI P (Cu K_1-випромінювання). Мессбауерівські дослідження виконано за допомогою спектрометра MS-1104Em (ізотоп ^{57}Co в матриці Cr з активністю 45 мКі). Калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно α–Fe.



Вивчали зміни магнітної мікроструктури сплаву $Al_{90}Fe_7Nb_3$ після відпалу за температур 380, 460, 540 та 620°C (рис. 1). Виявлено, що якщо для матеріалу відпаленого за температури 380°C однозначно спостерігається тільки один тип ближнього оточення ядер заліза (фаза Ф1), то подальше підвищення температури веде до появи та зростання вмісту нової магнітовпорядкованої фази. На мессбауерівських спектрах структурні зміни відбиваються появою додаткової псевдодублетної компоненти (квадрупольне розщеплення дорівнює нулеві). Відносний уміст нової фази (Ф2) зростає з підвищенням температури термообробки за експоненційним законом і для досліджуваного температурного діапазону виходить на насичення за 650–660°C (рис. 2,а). Водночас спостерігаються зміни магнітних параметрів фази Ф1 (рис. 2,б). Зростання квадрупольного розщеплення відповідає збільшенню відхилення симетрії положень локалізації атомів заліза від сферично-симетричної. Зменшення ізомерного зсуву відповідає збільшенню відносного вмісту s-електронів для атомів заліза цієї фази та зростання густини електронного заряду на ядрі. Отримані результати можна пояснити в межах такої моделі. У процесі кристалізації аморфних фаз Al–Fe можлива конкуренція двох евтектик Al + Al_6Fe та Al + $Al_{13}Fe_4$, причому швидкості охолодження > 10 K/c сприяють кристалі-

зації метастабільної фази Al_6Fe (фаза Ф1). Під час наступної термообробки Al_6Fe розпадається на Al і $Al_{13}Fe_4$ (Ф2). Зафіксований температурний діапазон перетворення відповідає даним роботи [5]. Водночас отримані результати щодо нульового значення квадрупольного розщеплення мессбауерівського спектрf фази $Al_{13}Fe_4$ узгоджуються з висновками роботи [6], де припускається наявність двох типів (асиметричного та сферично-симетричного) ближнього оточення атомів заліза для такої системи. Відповідно до цих висновків мессбауерівський спектр фази $Al_{13}Fe_4$ повинен складатися з двох дублетів, один із яких (з більшим значенням квадрупольного розщеплення) є суперпозицією дублетів, що відповідають атомним позиціям Fe першого шару ґратки Пенроуза, а інший близький до синґлету і відповідає атомам другого шару. Атоми феруму в сполуці Al_6Fe [7] перебувають у позиції з локальним оточенням, близьким до оточення атомів у першому шарі структури $Al_{13}Fe_4$. Ключовим фактором, що визначатиме ступінь термоіндукованого перетворення метастабільної фази Al_6Fe у $Al_{13}Fe_4$, можна вважати атоми Nb, наявність яких завдяки фіксації метастабільного стану системи дав змогу підвищити її здатність до склоутворення та нанокристалізації за умови швидкого загартування з рідкого стану.

[1] A. Inoue, Prog. Mat. Sci. **43**, 365 (1998).
[2] M. Palm, Int. J. Mater. Res. **100**, 277 (2009).
[3] E. Fazakas, S. N. Kane, K. Lazar, L. K. Varga, *ISIAME* (Berlin–Heidelberg, Springer, 2008).
[4] F. Audebert *et al.*, Mat. Sci. Forum**269**, 837 (1998).
[5] F. Audebert, A. García Escorial, H. Sirkin Scripta Mat. **36**, 405 (1997).
[6] C. M. Chittaranjan, V. Kumar, B. Viswanathan, K. P. Gopinathan, Solid State Commun. **79**, 69 (1991).
[7] M. A. Albedah, F. Nejadsattari, M. Z. Stadnik, J. Przewoznik, J. Alloys Compd. **619**, 839 (2015).

СТРУКТУРА РІДКОМЕТАЛЕВИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ЕВТЕКТИКИ $Al_{0,973}$ $Ni_{0,027}$ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ

І. Штаблавий, Б. Соколюк, В. Плечистий, С. Мудрий
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) — це матеріал, що має унікальні механічні й фізичні властивості поміж ними високу міцність, тепло- й електропровідність. У зв'язку з цим останніми десятиліттями значне зацікавлення викликає дослідження можливості отримати композити на основі ВНТ з високими механічними і функціональними властивостями. Оскільки міцність композитів зростає зі зменшенням розмірів зміцнювальних часток і відстаней між ними, рівномірний розподіл ВНТ в матриці може дати істотне поліпшення їхніх механічних властивостей порівняно з властивостями нині використовуваних композитів, зміцнених мікроволокнами вуглецю.

У цій роботі досліджено механізм формування металевих композитів на основі евтектики алюміній–нікель, зміцнених вуглецевими нанотрубками, покритими нікелем, та досліджено їхню структуру в рідкому стані.

Для отримання композитів Al–Ni–ВНТ використали метод порошкової металургії. Як основу композиту обрано евтектику $Al_{0,973}Ni_{0,027}$. Структуру композитів у рідкому стані вивчали методом рентґенівської дифрактометрії.

У результаті досліджень установлено, що основною особливістю структурних факторів композита порівняно з евтектикою є збільшення ширини першого максимуму та зменшення його висоти. Крім того, зі збільшенням умісту нанотрубок положення першого максимуму структурного фактора зміщується в бік більших хвильових векторів.

Зменшення висоти першого максимуму структурного фактора свідчить про зменшення щільності упаковки, що відбувається внаслідок впливу вуглецевих нанотрубок на структуру евтектики. Своєю чергою півширина першого максимуму структурного фактора повТязана з розміром кластерів розплаву. Із використанням указаного параметра розраховано температурні залежності розміру кластерів розплавленої евтектики $Al_{0,973}Ni_{0,027}$ з різним умістом нанотрубок та встановлено, що збільшення вмісту нанотрубок веде до зменшення розмірів кластера у всьому температурному інтервалі, у якому проведено дослідження.

Додавання нанотрубок до евтектики $Al_{0,973}Ni_{0,027}$ спричиняє також зменшення найбільш імовірних відстаней, що свідчить про ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери. Якщо взяти до уваги згаданий раніше факт зменшення щільності упаковки, то можемо припустити, що основний внесок у її зменшення роблять нанотрубки за рахунок наявності порожнин.

КІНЕТИКА ЗАГАСАННЯ РЕНТҐЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК SrF_2 ТА CaF_2 В МЕЖАХ МОДЕЛІ ДИФУЗІЇ ЕКСИТОНІВ

М. О. Чилій[1], *В. В. Вістовський*[1], *М. П. Денедебера*[1], *Т. С. Малий*[1], *Т. М. Демків*[1], *Я. М. Чорнодольський*[1], *А. С. Волошиновський*[1]
Львівський національний університет імені Івана Франка

Наноматеріали часто демонструють викликані впливом різних розмірних ефектів відмінності в люмінесцентних та сцинтиляційних властивостях порівняно з об'ємними матеріалами . Зокрема, в кінетиці загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів (АЛЕ), у наночастинках SrF_2 та CaF_2 під час збудження X-квантами появляється швидка компонента, яка практично відсутня в їхніх монокристалічних аналогах. Вплив швидкого складника зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Його поява спричинена гасінням люмінесценції АЛЕ за рахунок взаємодії екситонів з поверхневими дефектами.

У роботі вивчено залежність кінетики загасання рентґенолюмінесценції АЛЕ наночастинок SrF_2 та CaF_2 від їхнього розміру. Ці наночастинки цікаві як з погляду фундаментального вивчення люмінесцентних процесів у широкозонних діелектричних матеріалах, так і з практичного застосування як наноцинтилятори.

Наночастинки SrF_2 та CaF_2 синтезовано методом хімічного осаджнення. Такий синтез забезпечує можливість одержання наночастинок розміром 20 нм та 25 нм для SrF_2 та CaF_2 відповідно. З цією метою синтезовані наночастинки були відпалені за температур 200, 400, 600 і 800° C.

Для опису кінетики загасання люмінесценції та пояснення появи швидкої компоненти використано модель, у якій гасіння екситонної люмінесценції відбувається за рахунок дифузії екситонів до поверхні наночастинок [1]. Передбачається, що гасіння відбувається в нескінченно тонкому приповерхневому шарі з нескінченно високою швидкістю гасіння збуджень. У межах цієї моделі було досягнуто узгодженості з експериментальними результатами за умови середнього значення довжини дифузії екситонів близько 15 нм для SrF_2 і 19 нм для CaF_2.

[1] M. Chylii *et al.*, J. Appl. Phys. **123**, 34306 (2018).

ГУСТИНА ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ У РІДКОМУ СТАНІ

М. Дуфанець
Львівський національний університет імені Івана Франка

Методом електромагнітної левітації та оптичної дилатометрії досліджено залежності густини високоентропійних шести- та п'ятикомпонентних сплавів AlCoCrCuFeNi, AlCoCuFeNi та CrCoCuFeNi, а також чотирикомпонентних сплавів AlCoCuFe та AlCoCrNi від температури в рідкому стані. Проаналізовано температурні й композиційні залежності густини та обчислено молярний надлишковий об'єм.

За винятком розплаву CoCrCuFeNi, досліджені багатокомпонентні розплави виявили негативне відхилення молярного об'єму від ідеального розчину. Величина відхилення зменшується зі збільшенням кількості компонентів.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ РОЗПЛАВУ Mg З ДОМІШКАМИ НАНОЧАСТИНОК CoPd

Ю. Плевачук
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

Вивчено вплив нанорозмірних біметалевих домішок CoPd на електропровідність рідкого магнію. Температурну залежність електропровідності розплавів $Mg_{98}(CoPd)_2$, $Mg_{96}(CoPd)_4$ та $Mg_{92}(CoPd)_8$ сплавів вимірювали чотириточковим методом у широкому діапазоні температур вище від температури плавлення. Виявлено, що поведінка електропровідності відображає складні механізми одночасного утворення та дисоціації металевих сполук. Результати показують, що розплавлені металеві сплави можуть зазнавати низки структурних перетворень із початкового мікрогетерогенного стану відразу після плавлення до стану реального розчину. Температурний діапазон цих перетворень може бути досить широким, як у випадку розплавів $Mg_{98}(CoPd)_2$, $Mg_{96}(CoPd)_4$ та $Mg_{92}(CoPd)_8$, які виявляють типову поведінку для електропровідності інтерметалевих напівпровідників. Водночас високі абсолютні значення електропровідності характерні для металевих сплавів. Отже, дослідження довело, що додавання навіть невеликої кількості наночастинок може суттєво вплинути на електричні властивості Mg-матриці в рідкому стані.

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ У ДІЛЯНЦІ ПЛАВЛЕННЯ–КРИСТАЛІЗАЦІЯ

О. Ткач
Львівський національний університет імені Івана Франка

Ділянку плавлення–кристалізації нанокомпозитних сплавів $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ з незначними домішками вуглецевих нанотрубок (від 0,005 до 0,03 мас. %) досліджено за результатами вимірювання питомого електричного опору чотиризонним методом. Зразки були виготовлені у вигляді тонких стрічок методом швидкого загартування з розплаву. На кривих температурної залежності електричного опору виявлено гістерезис між кривими нагрівання та охолодження в діапазоні температури плавлення і кристалізації, зумовлений неврівноважною кристалізацією, в умовах якої плавлення і кристалізацію не можна вважати повністю зворотними процесами.

Проаналізовано вплив умісту вуглецевих нанотрубок на значення питомого електроопору. Встановлено, що додавання вуглецевих нанотрубок до сплаву $Sn_{96,5}Ag_3Cu_{0,5}$ у досліджуваному діапазоні концентрацій не погіршує електричних властивостей а отже, не повинно мати неґативного впливу на функціональні характеристики цих сплавів, що є базовими матрицями для безсвинцевих припоїв.

СТРУКТУРНА МІКРОГЕТЕРОГЕННІСТЬ ЕВТЕКТИКИ Ga–Sn

С. І. Мудрий, Р. М. Білик
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики металів

Цікавість до евтектичних сплавів зумовлена фундаментальним і практичним інтересом. Сфера їх використання є доволі широкою. Це пояснюється як і давньою історією їх досліджень, так і специфічними структурою та фізичними властивостями порівняно з іншими сплавами. Наприклад, для деяких з них характерні низькі температури плавлення, аномальна зміна свого об'єму після плавлення/кристалізації, а також широкий інтервал існування в рідкій фазі.

Евтектики завдяки іхнім структурним особливостям можна застосовувати як припої. Особливо актуальне це питання тепер з огляду на поступову заміну свинцевих припоїв, які широко використовувались донедавна. Як свідчать літературні дані, більшість евтектичних розплавів характеризуються мікрогетерогенною структурою, що формується мікрообластями атомів одного сорту. Тобто в евтектиках енергія взаємодії односортних атомів більша за енергію взаємодії різносортних.

У цій роботі досліджено евтектичний сплав системи Ga–Sn. Вона утворена елементами, ступінь мікронеоднорідності яких у рідкому стані досить високий.

Методом дифракції Х-променів отримано структурний фактор цієї системи за температури 293 К. Незважаючи на переважання умісту галію в розплаві, структурний фактор евтектики суттєво зміщений у бік положення структурного фактора олова. Також структурний фактор дослідженого розплаву має наплив на правій вітці, положення якого збігається з аналогічним напливом для рідкого галію. Положення 1-го максимуму займає проміжне значення стосовно аналогічних параметрів рідких компонент. Отже можна стверджувати, що структура розплаву є мікронеоднорідною й залишкові ковалентні зв'язки, що існують у рідких Ga та Sn, зберігаються і в розплавленій евтектиці.

ЧАСОВА СТАБІЛЬНІСТЬ G-ІНДУКОВАНИХ ЗМІН КРАЮ ПОГЛИНАННЯ АМОРФНИХ ПЛІВОК GeSe

Р. Р. Романюк[1], *О. Г. Миколайчук*[2], *В. І. Присяжнюк*[2]
[1]Західний науковий центр НАН України і МОН України, Львів
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка

Невпорядковані матеріали, які використовують для створення електронних пристроїв, часто піддаються цілеспрямованим чи неконтрольованим зовнішнім впливам. Це — додаткова обробка з метою досягнення оптимальних властивостей (посттехнологічна модифікація), а також тривала експлуатація (старіння). Тому викликає зацікавленість вивчення часової стабільності радіаційно-індукованих ефектів.

Об'ємні сплави GeSe отримували у кварцових ампулах синтезом вихідних компонент високого класу чистоти за $T = 1000°C$ протягом 10 год з використанням стандартної методики перемішування розплаву й загартування в холодній воді. Плівкові конденсати отримували на установці ВУП-5 методом дискретного термічного випаровування на підкладки із ситалу та кварцу за температури

Tп = 293 K з наступним відпалом у вакуумі за T = 350 K. Товщину плівок (0.3–1.2 мкм) визначали з використанням оптичного інтерферометра. Структурні дослідження плівок проводили рентґенодифракційним методом на ДРОН–4–07 (схема фокусування за Бреґґом–Брентано, $Cu_{k\alpha}$-випромінювання). Вимірювали оптичні спектри пропускання й відбивання в спектральному діапазоні 500–1200 нм. Плівки GeSe опромінювали γ-квантами ізотопу ^{60}Co (1.25 МеВ) потужністю 25 Гр/с поглинутими дозами $D = 10^2 - 10^6$ Гр. Спектроскопічні дослідження плівок GeSe проведено через місяць, рік і два роки після впливу радіації.

Унаслідок опромінення γ-квантами із середньою енергією 1.25 МеВ аморфних плівок GeSe зміни оптичних властивостей наступають за поглинених доз $D = 10^4 - 10^6$ Гр і супроводжуються низькоенергетичним зміщенням краю фундаментального поглинання та зменшенням оптичної щілини E_o на 0.06–0.14 еВ. Спостережувані радіаційно-індуковані ефекти на краю фундаментального оптичного поглинання нестабільні в часі й частково затухають протягом року зберігання в нормальних умовах. Рентґенодифрактографічні дослідження плівок свідчать про структурне впорядкування плівок у ближньому оточенні атомів з часом.

Рентґенодифрактограми неопромінених і γ-опромінених плівок GeSe характеризуються дифузним дифракційним максимумом складної форми, який свідчить про структурні кореляції на проміжних віддалях. За дози опромінення 10^6 Гр зростає інтенсивність цього максимуму, що вказує на збільшення структурної кореляції на відстані 10–14 Å. На отриманій через рік дифрактограмі від неопромінених плівок $a-$GeSe на фоні широкого дифузного максимуму за $2\theta = 29.6^\circ$ проявляється неінтенсивний гострий дифракційний пік, який може вказувати на процеси структурного впорядкування у ближньому оточенні атомів з часом. На дифрактограмах плівок, які опромінені γ-квантами $10^4 - 10^6$ Гр, після витримки протягом року наявний інтенсивніший пік, що свідчить про більшу схильність γ-опромінених плівок до структурного впорядкування під час старіння.

Радіаційно-стимульовані зміни фізичних властивостей аморфних конденсатів a-GeSe пояснюються деструкційно-полімеризаційними перетвореннями в структурі плівок.

СТРУКТУРНІ ПЕРЕБУДОВИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ GaSb

Н. Луцик, О. Миколайчук
Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна, кафедра фізики металів

Методами електронографії та просвітлювальної електронної мікроскопії вивчено термічну стійкість та кінетику кристалізації аморфних плівок систем GaSb–Sn, GaSb–Sb та GaSb–Ga. Плівки товщиною близько 500Å отримували методом дискретного випаровування у вакуумі. Підкладками слугували сколи лужно-галоїдних монокристалів, скло та ситал. Електропровідність аморфних плівок систем досліджували в температурному діапазоні 100–600 K.

Як показали електронографічні дослідження, зі збільшенням концентрації Sn у системі GaSb–Sn термічна стійкість аморфних плівок знижується. Причому найбільш різкий спад термічної стійкості спостерігається за високих концентрацій Sn. У системі GaSb-Sn аморфні плівки, осаджені за кімнатної температури, формуються лише в концентраційному діапазоні 0–50 ат.% Sn (0–33 моль.% Sn_2). Первинною фазою кристалізації в системі GaSb–Sn є кристаліти β-Sn. При цьому на електронограмах на фоні дифузних "гало" чітко фіксуються найбільш інтенсивні лінії β-Sn ($d_{200} = 2.916$ Å; $d_{101} = 2.793$ Å; $d_{211} = 2.017$ Å). На концентраційно-температурній залежності термічної стійкості аморфних плівок системи GaSb–Sn виявлено широку зону існування напіваморфних плівок, які становлять собою напівпровідникову аморфну матрицю на основі GaSb з включеннями металевих кристалітів β-Sn. Залежно від складу плівок, а також температури і швидкості нагріву виявляється можливим формувати напіваморфні плівки з густиною й розмірами влючень β-Sn у широких межах ($\rho = 5\ 10^8 - 10^{11}$ см$^{-2}$, $d = 50 - 2000$ Å). Причому зі збільшенням швидкості неперервного нагріву зростає густина включень мікрокристалітів β-Sn, а зі збільшенням умісту Sn і підвищенням температури зростають розміри мікрокристалітів β-Sn.

На залежностях статичної електропровідності аморфних плівок системи GaSb–Sn від оберненої температури лише за високих температур спостерігаються лінійні ділянки. Лінійна залежність питомої електропровідності в моттівських координатах у доволі широкому температурному інтервалі вказує на стрибкову провідність по локалізованих станах навколо рівня Фермі. Для аморфних плівок системи GaSb–Sn мінімальна густина локалізованих станів $N(E_F) = 4.08 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$еВ$^{-1}$ спостерігається для плівок GaSb. Зі збільшенням умісту Sn в аморфних плівках спостерігається значне збільшення густини локалізованих станів на рівні Фермі ($8.51\ 10^{18}$ см-3 еВ$^{-1}$ для $(GaSb)_{0.75}(Sn_2)_{0.25}$). У цій системі температурна межа переходу від стрибкового механізму провідності по локалізованих станах навколо рівня Фермі до активаційного механізму провідності зміщується в зону нижчих температур зі збільшенням концентрації Sn в аморфних плівках. Енергія активації процесу електропровідності аморфних плівок GaSb–Sn змінюється зі складом від 0.32 еВ для GaSb до 0.26 еВ для

$(GaSb)_{0.75}(Sn_2)_{0.25}$). У зв'язку з високою концентрацією локалізованих станів навколо рівня Фермі, з підвищенням температури відбувається безпосередній перехід від механізму стрибкової провідності по локалізованих станах навколо рівня Фермі до перенесення носіїв заряду, збуджених за край рухливості в нелокалізовані стани з активаційною температурною залежністю електропровідності.

Як показали електронографічні дослідження, у системі GaSb–Sb під час осадження на підкладки за кімнатної температури, аморфні плівки формуються в концентраційному інтервалі 0–90 ат.% Sb, а в системі GaSb–Ga аморфні плівки без ознак присутності включень Ga — в концентраційному інтервалі 0–30 ат.%Ga. Зі зростанням концентрації Sb(Ga) термічна стійкість аморфного стану в плівках знижується. У системі GaSb-Sb в інтервалі концентрацій 0–10 ат.%Sb первинною фазою кристалізації є тверді розчини на основі GaSb, а в інтервалі 10–90 ат.%Sb первинною фазою кристалізації є дрібнодисперсні кристаліти Sb. Однак кристалічна структура первинних кристалітів Sb суттєво залежить від швидкості неперервного нагріву. За швидкості нагріву до 5 К/хв. первинною фазою кристалізації є кристаліти ромбоедричної модифікації Sb. Із підвищенням швидкості нагріву кристалізується низка метастабільних модифікацій Sb. Процес кристалізації завершується формуванням ромбоедричної фази Sb та сфалеритної фази GaSb.

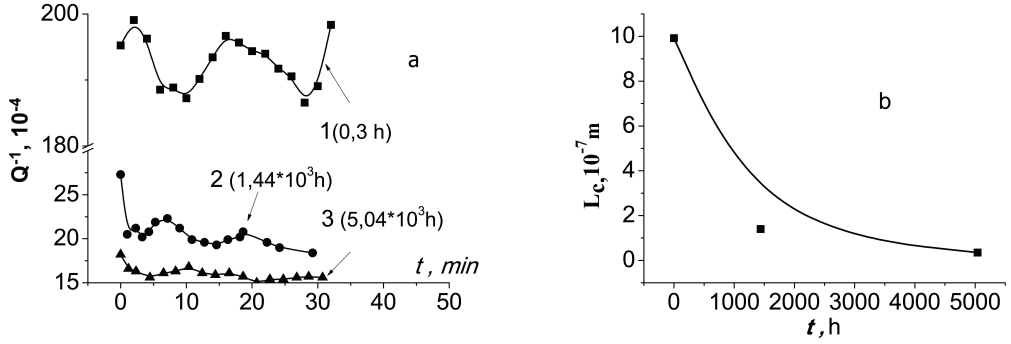
У системі GaSb–Ga в інтервалі концентрацій 0–10 ат.% Ga первинною фазою кристалізації є тверді розчини на основі GaSb. Із підвищенням температури в аморфних плівках з інтервалу концентрацій 10–30 ат.% Ga відбувається розпад аморфного стану з формуванням мікровключень рідкого Ga в аморфній матриці. У зв'язку зі складністю реєстрації початку розпаду аморфного стану в режимі електронографа розпад фіксувався за електронно-мікроскопічними зображеннями. З наступним підвищенням температури проходить кристалізація GaSb. Густина та розміри первинних виділень рідкого Ga суттєво залежать від швидкості неперервного нагріву аморфних плівок у колоні електронного мікроскопа.

САМООРГАНІЗАЦІЯ ДЕФЕКТІВ У СИЛЬНО-НЕРІВНОВАЖНИХ СПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ

Альона Валявська, Алла Олійнич-Лисюк, Микола Ранський
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича
вул. М. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна,
e-mail: a_oliynich@ukr.net

Добре відомо, що в процесі експлуатації конструкційні матеріали під дією зовнішніх чинників змінюють свої властивості. Досліди показали, що якщо матеріали не обмінюються із зовнішнім середовищем ані речовиною, ані енергією, то з плином часу потоки речовини й енергії всередині матеріалу приведуть до вирівнювання концентрацій, температур, потоків імпульсів — тобто до теплової й концентраційної рівноваги ("хаосу"). Якщо ж матеріали інтенсивно обмінюються з навколишнім середовищем речовиною й енергією (термодинамічно відкриті й далекі від рівноважного стану), то еволюція таких систем у часі буде не такою однозначною: у них можуть спонтанно виникати особливі типи структур (дисипативні структури), які здатні до самоорганізації, тобто до переходу від "хаосу" до впорядкованих станів — дисипативних динамічних структур [1].

При цьому виникнення просторового або часового порядку аналогічно до фазового переходу відбувається стрибкоподібно. Однак ні особливості протікання таких нерівноважних фазових перетворень, ані способи стабілізації самоорганізованих структур на сьогодні ще аж ніяк не вивчені, зокрема для таких широко застосовуваних на практиці сплавів, як сплави алюмінію [2].



Еволюція осциляцій на часових залежностях ППЕ в сплаві Al−0.001%Cu після термоциклювання зразків, і додаткової циклічної деформації (a) (цифри біля кривих — час після останнього термоциклювання, у годинах) та зміна довжини дислокаційного сегмента L_c в процесі природного старіння.

Тому в цьому дослідженні комплексно вивчали рівні поглинання пружної енергії (ППЕ) та ефективні модулі пружності G_{ef} залежно від температури, ступеня й часу циклічної деформації та часу, що минув після збурення системи. Зразки виводили зі стану термодинамічної рівноваги термоциклюванням в околі температур конденсації атмосфер Коттрелла ($T_{\text{к}}$,) а потім додатково циклічно деформували протягом строго визначеного часу ($t_{\text{н}}$) за визначеної амплітуди деформації ($\gamma_{=}$). Після чого спостерігали за зміною ППЕ і G_{ef} з часом.
Основні результати досліджень можна сформулювати так:

1. Після 7 термоциклів на температурних залежностях ППЕ і G_{ef} сплаву з'являвся температурний гістерезис, а на часових залежностях — осциляції (після "накачки" за $\gamma_{\text{н}} = 5.10^{-5}$, $t_{\text{н}} = 3$ хв.) (рис. 1, кр.1). Після релаксації впродовж двох місяців за $T_{\text{кім}}$ рівень поглинання зменшувався майже на порядок і змінювався період осциляцій. Додаткове старіння сплаву впродовж кількох місяців ($\sim$ 5000 годин за $T_{\text{кім}}$) спричинило подальше зменшення рівня поглинання пружної енергії в зразках та практичного зникнення осциляцій на часових залежностях ППЕ і G_{ef} (рис. 1,a, кр. 3).

2. Моделювання в межах теорії Келлера–Гранато–Люкке показало, що в процесі термоциклювання (7–10 циклів) дислокаційна атмосфера руйнувалась так, що за температур нижче $T_{\text{к}}$ не всі атоми міді повертались до дислокацій (L_c дорівнювали $\sim 9.92 \cdot 10^7$ м). Старіння за $T_{\text{кім}}$ поступово повернуло частину атомів на дислокації, (L_c зменшились до $1.4 \cdot 10^7$ м). При цьому зменшилась амплітуда осциляцій та їхній період (рис. 1,a, кр. 2). Додаткове старіння привело до утворення насиченої дислокаційної атмосфери (L_c зменшились до $0.35 \cdot 10^7$ м) (рис. 1,b) і осциляції практично зникли (рис. 1,a, кр. 3).

3. На зістарених зразках осциляції на часових залежностях ППЕ і G_{ef} виникали знову після дестабілізації дислокаційно-домішкової системи: у процесі нетривалих відпалів вище $T_{\text{к}}$, інтенсивної циклічної деформації за $T_{\text{кім}}$ тощо.

Отже, осциляції ППЕ і G_{ef} проявляються тільки в нестабільних кристалах сплаву Al за досягнення оптимальної концентрації домішок у ділянці залягання дислокацій. Усе це вказує на синергетичний характер спостережуваних явищ [3].

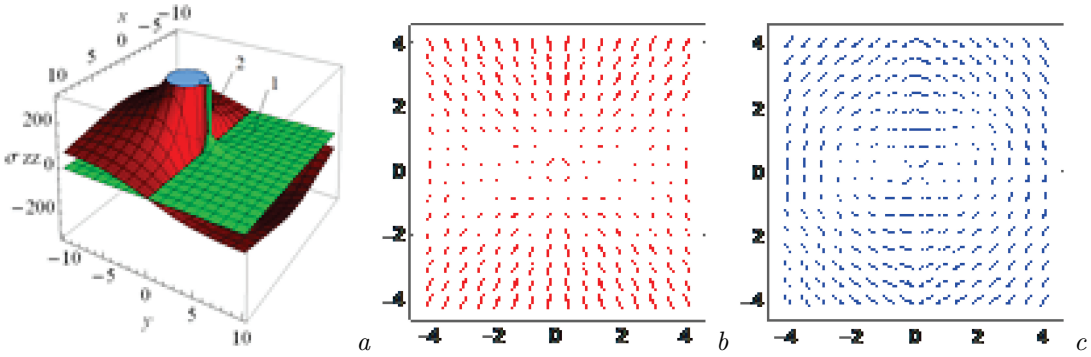
[1] И. Р. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур.* (Мир, Москва, 2002).
[2] А. В. Олейнич-Лысюк, А. П. Процюк, Физ. тверд. тела **49**, 247 (2007).

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ДЕФЕКТІВ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ В АУКСЕТИЧНИХ КРИСТАЛАХ

Микола Паранський, Алла Олійнич-Лисюк, Роман Тащук, Олександр Лисюк
Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича
вул. М. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна,
e-mail: a_oliynich@ukr.net

Вивчення пластичної деформації в анізотропних середовищах не можливе без урахування величини та знака компонентів тензора коефіцієнтів Пуассона (ν_{ij}). Очевидно, що поля напружень навколо дефектів в ауксетичних ($\nu_{ij} < 0$) і неауксетичних ($\nu_{ij} > 0$) матеріалах під дією зовнішніх механічних полів змінюватимуться по-різному і приведуть до різних кінцевих результатів деформації [1]. Тому в цій роботі досліджено особливості поведінки дислокацій та їх скупчень в ауксетичних матеріалах шляхом макроскопічного та мезоскопічного моделювання. Для цього вибрали індій, який у різних кристалографічних напрямках проявляє і звичайні, й ауксетичні властивості.

Індій — відомий пластичний метал з унікальним набором фізико-механічних властивостей, який використовують в аерокосмічній техніці як контактний та ущільнювальний матеріал, що працює в умовах значних температурно-механічних перевантажень [2]. Крім того, великі механічні напруження, які виникають на межі "матеріал-підкладка" під час кріоциклювання індієвих контактів і приводять до їх розтріскування [2], потребують моделювання і прогнозування поведінки індію в умовах експлуатації, що надає таким дослідженням, окрім пізнавального, ще й практичного сенсу.



Просторовий розподіл компоненти σ_{zz} тензора напружень навколо крайової дислокації в індії (a) в ауксетичному (1) і неауксетичному (2) станах та векторні поля пружних зміщень (b,c) навколо крайової дислокації в неауксетичному (b) і ауксетичному (c) станах кристалів In.

Коротко результати дослідження можна сформулювати так:

1. Макроскопічним моделюванням розраховано й візуалізовано температурно-просторові розподіли модулів Юнґа та ν_{ij} In в широкому інтервалі температур — від кріогенних до температури плавлення — і показано, що характер розподілу ν_{ij} сильно залежить від кристалографічного напрямку і з наближенням до $T_{\text{пл}}$ анізотропія їх розподілу різко зростає, особливо в напрямку $\langle 001 \rangle$.

2. У межах мезоскопічного підходу розраховано та візуалізовано поля напруження та зміщення навколо поодиноких дислокацій та їхніх комплексів в індії в неауксетичному та ауксетичному станах (рис. 1). Показано, що рівень механічних напружень поблизу дислокацій в індії в різних кристалографічних напрямках у неауксетичному стані більш ніж на порядок перевищує напруги в ауксетичному матеріалі, при цьому їхній знак у певних кристалографічних напрямках змінюється на протилежний (рис. 1,a), що важливо враховувати, прогнозуючи поведінку цього матеріалу в умовах експлуатації.

3. Побудовано векторні поля пружних зміщень навколо поодиноких крайових дислокацій у неауксетиачному (рис. 1,b) й ауксетичному (рис. 1,c) станах і виявлено їхню принципову відмінність, яка свідчить про неможливість утворення дислокаційних атмосфер навколо крайових дислокацій в ауксетичному In.

[1] М. Раранський, В. Балазюк, М. Гунько, *Явище ауксетичності в твердих тілах* (Друк Арт, Чернівці, 2016).
[2] X. Cheng, C. Liu, V. V. Silberschmidt, Comput. Mat. Sci. **52**, 274, (2012).