

## Секція 2

# Моделювання структури та фізичних процесів

---

### НОВІ ПІДХОДИ ДО АНАЛІЗУ ЛОКАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ АТОМІВ В НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ

*Казіміров В.П., Роїк О.С., Сокольський В.Е.*

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

*E-mail: kazimirov@univ.kiev.ua*

Дифракційний метод був і залишається єдиним та надійним експериментальним методом прямого дослідження структури неупорядкованих систем. Обмеження, які тут існують і часто викликають критику, не є принциповими і можуть бути мінімізовані використанням більш потужних джерел рентгенівського випромінювання або нейтронів, сучасних схем реєстрації розсіяного випромінювання, що суттєво підвищують роздільну здатність та точність дифракційного експерименту. Отримана в результаті експерименту крива кутового розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання містить весь об'єм інформації про структуру речовини і завдання дослідника полягає в тому, щоб цю інформацію добути. Найбільших успіхів в реалізації цієї мети досягнуто при рентгеноструктурному дослідженні монокристалів, на фоні якого успіхи в структурному дослідженні неупорядкованих систем є більш скромними.

Суттєвим обмеженням на шляху більш широкого впровадження дифракційного методу, є невідповідність затрачених зусиль рівню отримуваних результатів, що, в першу чергу, обумовлено недосконалістю методів аналізу всієї сукупності експериментальних даних для отримання інформації про локальну атомну структуру неупорядкованих систем. Традиційні підходи базуються переважно на аналізі структурних параметрів, що отримують з кривих структурного фактору (СФ) та радіального розподілу атомів (КРПА) в рамках тієї чи іншої структурної моделі або ж на описі вказаних кривих. Окрім довільності в виборі моделей, такий підхід має принциповий недолік – відсутність списку

координат атомів (конфігурації), який найкращим чином описує всю сукупність експериментальних даних в формі кривих СФ або КРРА. Значних успіхів в цьому напрямку досягнуто завдяки генерації структурної моделі за допомогою методів Монте Карло та молекулярної динаміки, хоча певним недоліком тут є відсутність точної форми потенціалу міжчастинкової взаємодії, котрий, для кожного конкретного випадку, вибирається інтуїтивно або ж по “аналогії”. В певній мірі вказані проблеми подолав метод оберненого Монте Карло, який, для генерації тривимірної структурної моделі досліджуваного об’єкту, використовує експериментальну криву СФ. Оптимізація моделі досягається мінімізацією суми квадратів різниць експериментального та розрахованого структурних факторів.

З врахуванням вищевказаного, методика дослідження структури невпорядкованих систем може бути сформульована наступним чином.

1. Проведення дифракційного експерименту з максимально можливою точністю, коректний розрахунок кривих структурного фактору та радіального розподілу атомів.
2. Застосування методу оберненого Монте-Карло до експериментальної кривої СФ та отримання конфігурації атомів (тривимірної моделі), яка найкращим чином описує реальну структуру досліджуваного об’єкту.
3. Аналіз, на основі отриманої моделі, локальної атомної структури та структури на середніх масштабах досліджуваної системи статистично-геометричним методом Вороного-Делоне за допомогою метричних та топологічних параметрів всієї сукупності поліедрів Вороного (ПВ) та перколяційного аналізу всієї сукупності симплексів Делоне (СД).

Дана методика була перевірена на широкому класі металів та бінарних металічних розплавів із різним характером міжатомної взаємодії та різним типом пакування атомів в твердому стані.

Рідкі метали. За допомогою методу оберненого Монте-Карло були реалізовані структурні моделі для рідких металів Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Na, K, які в кристалічній фазі мають щільне пакування, а в рідкому - характеризуються простою формою СФ. Також досліджувались рідкі Ga, Sn, Ge, які в твердому стані мають ковалентний зв’язок, а в рідкому характеризуються аномальною формою СФ - наплив на правій гілці першого максимуму. Наявність структурних моделей дозволило детально проаналізувати закономірності розташування атомів, на базі розробленого пакету програм, який розбиває конфігураційний простір на ПВ та СД. Аналіз параметрів поліедрів Вороного та перколяційний аналіз сітки симплексів Делоне дозволили вперше, на кількісному рівні, встановити, що структура металів – Fe, Co, Ni, Cu, Ag, K, Na, реалізується на основі кластерів із слабдеформованих правильних тетраедрів та, в деякій мірі, кластерів із слабдеформованих четвертинок октаедрів - квартоктаедрів. Тетраедри замикаються в п’ятичленні кільця, утворюючи семиатомні

фігури – декаедри (п'ять атомів майже в одній площині, а двоє інших примикають зверху і знизу). Дані фігури, об'єднуючись та входячи одні в одних, утворюють кластери нанометричного розміру, причому деформація тетрадрів зростає від центру кластеру у напрямку його границь, поступово утворюючи відмінний від вищевказаного тип пакування атомів. Порівняння відстаней в Т-кластерах з функціями парного розподілу атомів дає непогану відповідність між першим, другим і навіть третім максимумами. Для О-кластерів відповідність гірша. Таким чином, структура даних металів в основному реалізується на основі щільного некристалічного пакування атомів із слабдеформованих тетрадрів та октадрів. Аналіз отриманих конфігурацій показує, що в ряду Ga, Sn, Ge спостерігається зменшення щільності пакування атомів, що проявляється в значному зменшенні частки Т- та О-кластерів. Це обумовлено наявністю коротких відстаней, які за величиною відповідають відстані між ковалентно зв'язаними атомами в кристалічному стані. При цьому утворюються ланцюжки, кількість атомів в яких коливається від двох до шести. Такі відстані в літературі пояснюють існуванням в розплаві коротко живучих електронних станів, які характеризуються підвищеною електронною густиною в міжатомному просторі, утворюючи зв'язки ковалентного типу. Саме це, зважаючи на певну просторову направленість утворених зв'язків, перешкоджає реалізації щільного пакування атомів. Отже, структура рідких металів Ga, Sn, Ge може бути охарактеризована, як мікронеоднорідна, що визначається співіснуванням атомів із металічним зв'язком та зв'язком ковалентного типу.

Бінарні розплави. Аналіз результатів рентгенографічного дослідження бінарних розплавів складу  $Fe_{33,3}Ge_{66,7}$ , та  $Co_{33,3}Ge_{66,7}$ , котрим відповідають інтерметаліди  $FeGe_2$  та  $CoGe_2$  встановив, що в розплавах частково зберігається статистика координаційних чисел та найближчих міжатомних відстаней, які характерні для вказаних інтерметалідів, що найбільш характерно для координацій Fe-Fe, Fe-Ge, Ge-Fe (розплав  $Fe_{33,3}Ge_{66,7}$ ) і Co-Ge, Ge-Co (розплав  $Co_{33,3}Ge_{66,7}$ ). Встановлено, що плавлення  $CoGe_2$  приводить до реалізації більш однорідної локальної структури, що відбувається, в основному, за рахунок перерозподілу атомів, зв'язаних більш слабким хімічним зв'язком. Розплав  $Fe_{33,3}Ge_{66,7}$  є більш структурно впорядкованим і характеризується більш високим ступенем збереження елементів квазикристалічності в найближчому оточенні атомів. Важливість отриманого результату полягає перш за все в тому, що інтерметаліди  $FeGe_2$  та  $CoGe_2$  плавляться за різним механізмом – конгруентно в першому та інконгруентно в другому випадку.

**КВАЗІХІМІЯ І ТЕРМОДИНАМІКА АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ  
І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ  
ХАЛЬКОГЕНІДАХ СВИНЦЮ**

*Фреїк Д.М.*

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. Василя  
Стефаника, Івано-Франківськ, Україна*

Халькогеніди свинцю є базовими матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів, а також фотоприймальних і випромінювальних структур інфрачервоного діапазону оптичного спектру.

Основним фактором, що визначає фізико-хімічні властивості і робочі характеристики приладових структур є дефектна підсистема базового матеріалу.

На основі комплексного теоретичного і експериментального дослідження процесів дефектоутворення у тонких плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні, а також наступних термічному відпалі у вакуумі і атмосфері кисню, легуванні та радіаційному опроміненні отримано наступні результати [1,2]:

Створена нова модель процесів дефектоутворення у катіонній підґратці плівок халькогенідів свинцю, яка враховує складний спектр зарядових станів власних атомних дефектів, що дозволило пояснити отримані експериментально залежності концентрації носіїв струму, включаючи інверсію типу провідності від технологічних факторів вирощування плівок у методі гарячої стінки (парціального тиску халькогену і температур в зоні осадження і випаровування). Кількісне узгодження з експериментом для плівок, вирощених на підкладках  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , досягнуто вперше при узагальненні моделі на випадок врахування внутрішніх механічних напружень у плівці і типу підкладок. Визначено вплив технологічних факторів на структуру дефектної підсистеми плівок  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$  і  $\text{PbS}$ . Досліджено експериментально і з'ясовано кристалохімічний механізм утворення металічної фази у плівках, пов'язаний з дисоціацією сполук при випаровуванні і накопленням міжвузловинних атомів свинцю в конденсаті.

Вперше методами вимірювання і розрахунку кінетичних параметрів виконано комплексні дослідження розподілу напрямлених неоднорілностей по товщині в епітаксійних і полікристалічних плівках халькогенідів свинцю. Показано, що для свіжовирощених із парової фази методом гарячої стінки плівок  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$  і  $\text{PbS}$  із ефективною електронною провідністю на межі "плівка-підкладка", через наявність процесів фракціювання наважки, осаджується шар р-типу провідності, а біля поверхні плівок із ефективною дірковою провідністю можливе формування шару n-типу провідності. Встановлено, що якщо відпал у

вакуумі плівок n-типу зумовлює тільки деяке зростання концентрації електронів, то у плівках із дірковою провідністю, біля вільної поверхні, формується шар n-типу провідності і, таким чином, виникає двошарова р-n-структура. Експериментальні результати пояснено ревіпаровуванням халькогену із поверхні і дифузією його вакансій в об'єм плівки. Підтверджено, що ізохронний та ізотермічні відпали полікристалічних плівок n-типу в атмосфері, внаслідок дифузії кисню по границях кристалітів, призводять до утворення двошарової р-n-структури.

На основі квазіхімічних моделей, а також результатів термодинамічних підходів і експериментів вперше визначено переважаючий вид дефектів, а також їх константи рівноваги і ентальпії у епітаксійних плівках  $PbTe\langle Pb \rangle:TI$ ,  $PbSe\langle Pb \rangle:TI$ ,  $PbTe\langle Te \rangle:In$  вирощених із парової фази методом гарячої стінки. Встановлено, що має місце утворення вакансій телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ) і селену ( $V_{Se}^{2+}$ ) та міжвузлового талію ( $TI_i^-$ ), а також кластерів  $[V_{Te}^{2+} - TI_i^-]^+$  у випадку телуриду свинцю. Для  $PbTe\langle Te \rangle:In$  донорна дія індію ( $In_{Pb}^+$ ) компенсується акцепторним впливом вакансій свинцю ( $V_{Pb}^{2-}$ ). Знайдено вирази, побудовано двовимірні і просторові залежності концентрації носіїв струму від температури осадження ( $T_{II}$ ), парціального тиску пари свинцю ( $P_{Pb}$ ) у зоні осадження та концентрації домішки ( $N_{TI}$ ) для плівок  $PbTe\langle Pb \rangle:TI$  і  $PbSe\langle Pb \rangle:TI$  і  $P_{Te_2}$  та  $P_{In}$  для  $PbTe\langle Te \rangle:In$ . Підтверджено явище самокомпенсації електрично активної дії легуючих домішок та визначено умови реалізації р-n-переходу.

Виходячи із генераційно-рекомбінаційного механізму і амболярної дифузії вакансій халькогену і електронів, сформульовано і розраховано вперше теоретичну модель для пояснення кінетики вакуумного відпалу, модифікації приповерхневого шару плівок і утворення двошарової р-n-структури. Встановлено також можливість утворення р-n-структури в полікристалічних плівках n-типу, відпалених у повітрі, внаслідок поглинання і дифузії кисню по межах кристалітів.

Встановлено, що при вирощуванні плівок халькогенідів свинцю з парової фази із залишковим киснем основну роль відіграють механізми акцепторної дії кисню. Так для плівок  $PbSe$  мають місце заміщення селену киснем з утворенням вакансій свинцю  $V_{Pb}^-$  і входження іонів кисню  $O_i^-$  у міжвузловину. Кінетику поверхневої концентрації електронів у плівках n- $PbTe$  при низьких тисках кисню і кімнатній температурі пояснено на основі уявлень про утворення і розпад нейтральних комплексів власних дефектів і легувальної домішки кисню.

Дозові залежності концентрації носіїв струму плівок халькогенідів свинцю при альфа-опроміненні пояснено генераційно-рекомбінаційним механізмом на основі утворення дефектів Френкеля  $[V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^+]$ ,

$[V_x^{2-}] - [X_i^0]$ . Співставленням експериментальних і розрахункових залежностей визначено коефіцієнти генерації та дифузії точкових дефектів і розміри області їх рекомбінації. Показано, що радіаційне опромінення альфа-частинками епітаксійних плівок PbTe обумовлює релаксацію нерівноважних структурних станів, розпад і гомогенізацію крупномасштабних дефектів на границях зерен, а також накопичення радіаційних дефектів, що є причиною виникнення мікронапруг, росту мозаїчності, густини дислокацій (при великих рівнях опромінення  $2 \cdot 10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ).

Розроблені способи та визначені технологічні умови створення р-п-переходу у плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки на сколах (111) монокристалів BaF<sub>2</sub> та наступних відпалах у вакуумі та атмосфері кисню, легуванні та радіаційному опроміненні, а також вирощуванні плівок із великими значеннями коефіцієнта термо-е.р.с. та рухливостей.

- [1]. Фрейк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. Вища школа, Львов, 152с. (1988).
- [2]. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. Плай, Івано-Франківськ, 164с. (1999).

**HIERARHY OF STRUCTURAL DISORDERING IN NETWORK  
GLASSES:  
ON THE METHODOLOGICAL POSSIBILITIES  
OF THE DEVELOPED COMPLEX APPROACH**

*Shpotyuk O.<sup>1</sup>, Popescu M.<sup>2</sup>, Hoyer W.<sup>3</sup>,*

<sup>1</sup>*Lviv Scientific Research Institute of Materials, Scientific Research Company  
"Carat", Lviv, Ukraine E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua*

<sup>2</sup>*National Institute of Materials Physics, Bucharest-Magurele, Romania  
E-mail: mpopescu@alpha1.infim.ro*

<sup>3</sup>*Institut für Physik der Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, Germany  
E-mail: hoyer@physik.tu-chemnitz.de*

The main trends in the development of well-known worldwide industrial electronic companies during last decades clearly testify that network glasses are often and often used in functional electronics along with conventional crystalline materials. However, despite recent progress in practical application, the correlation relationships between structural features and physical properties of these disordered materials need a more adequate understanding [1].

Nowadays, this problem is especially important in respect to chalcogenide glasses (ChG), represented themselves as semiconductor chemical compounds of chalcogen atoms (S, Se or Te) with some elements from IV-th and V-th groups of the Periodical table (typically As, Ge, Sb, Bi, etc.) obtained by well-known melt-quenching technique.

It is quite understandable that both exploitation possibilities and physical-chemical properties of ChG are usually treated at the basis of their atomic structure. Indeed, the atomic-species structure or spatial ordering arrangement in atomic positions, which can be more-or-less successfully determined using conventional amorphographical techniques (such as X-ray, neutron or electron diffraction, extended X-ray-absorption fine-structure – EXAFS, IR vibrational and Raman scattering methods, etc.) is typically taken as the main determinant for ChVS' properties. At the same time, it is known that ChG, being typical representatives of topologically disordered solids, are characterised by thermodynamic metastability, which is their permanent feature, since they are prepared by “freezing” of high-temperature state.

So we conclude that the atomic structural knowledge alone is not sufficient for a good description of the ChG. After our opinion, the real structure of ChG is more complicated and must be revealed at both atomic-species and void-species levels.

This fundamental idea is not a surprise now, at the beginning of third millennium. But having been first proposed yet in the early 80-s in respect to a void structure of computer models of amorphous solids (such as random and layer-biased models of  $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ ) [2], it was not accepted entirely because of lack of strict experimental confirmations. Therefore, the concept of structurally intrinsic free-volume voids in network glasses such as ChG should be carefully examined now using available experimental techniques in order to develop the principally new meaningful approach to this kind of topologically disordered solids.

At the example of typical glass-forming compounds, it is shown that atomic- and void-species structure of ChG can be length-scaled at different levels (the evolution of atomic-species structural length scales is given in terms of S.R. Elliott [3]).

The lowest (first) level of structural organisation is described by short-range order (ShRO) in atomic arrangement, defined via coordination number for a chosen central atom, average covalent bond distances and Debye-Waller disorder factors for the first and all following coordination shells, main types of structural units in a glassy-like network, etc. In void-species structure, this level can be attributed to the smallest nanovoids formed by atomic fluctuations frozen technologically at melt quenching (quasi-network fluctuational nanovoids) and stereometric specificity in local bond-charge density distribution around individual atoms, their typical radii being no

more than 0.1-0.2 nm. The latter nanovoids are formed by so-called bond-free solid angles (BFSA) in covalent-linked glass network [4].

The next higher (second or intermediate) level of structural organisation is described by medium-range order (MRO) in atomic arrangement, three sub-levels being distinguished in dependence on interatomic length scale: near-MRO (~0.5 nm) in connection between individual coordination polyhedra (corner-, edge- or face-sharing structural units), intermediate-MRO (0.5-0.8 nm) in well-defined orientations in mutually-interconnected coordination polyhedra (super-structural units) and far-MRO (0.8-0.2 nm) in local dimensionality of covalent-bonded glass network. The spatially-stretched nanovolume voids between interconnected topologically-inconsistent structural units within glass-forming network (~0.2-0.3 nm in radius) or, in other words, geometrical nanovoids represent this organisation level in void-species structure of ChG.

The highest (third) level of structural organisation, described by long-range order (LRO) in atomic arrangement within a whole glass bulk (>2.0 nm) is typically absent in ChG, but, sometimes, LRO is associated with microscopic inhomogeneities and large-scale imperfections (second-phase extractions, column-grown morphology, microcrystallites, etc.). In void-species structure, this level is attributed to microvolume voids and void-like imperfections with radii more than ~0.3 nm (intrinsic cracks, strained knags and bubble-like inclusions, etc.).

In methodological aspect, only a few experimental techniques applied to ChG are expected to be quite informative ones for void topology characterisation.

The first one is FSDP-related X-ray diffraction method, which is treated after S.R. Elliott owing to clustering of interstitial voids around cation-centred structural units [3].

The second method for void topology characterisation is positron annihilation techniques such as PAL (positron annihilation lifetime) spectroscopy. However, in the last decades this method was applied mainly to crystalline semiconductors (see, for example, monograph [5]). The analogous investigations for topologically disordered solids (ChG, in the first hand) were less successful because of sufficient complications in meaningful interpretation of the obtained experimental data.

With this in mind, we put forward the newly developed native nanovoids concept, which explains a great number of known experimental results for ChG of various compositions.

- [1] Gaskell P.H. Structure and properties of glasses – how far do we need to go?, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 222, 1-12.
- [2] Popescu M.A. Hole structure of computer models of non-crystalline materials, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, 35-36, 549-554.



- [3] Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids, *Nature*, 1991, 354, 445-452).
- [4] Kastner M. Compositional trends in the optical properties of amorphous lone-pair semiconductors, *Phys. Rev. B*, 1973, 7, 5237-5252.
- [5] Krause-Rehberg R. and Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors. *Defect Studies*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999, 378 p.

## **STRUCTURE OF CHEMICALLY MODIFIED SILICATE GLASSES CONTAINING HEAVY METAL ATOMS: XAS AND MD STUDIES**

*Rybicki J., Witkowska A.*

*Department of Solid State Physics, Faculty of Technical Physics and Applied  
Mathematics, and TASK Computer Centre, Gdansk University of Technology,  
Gdansk, Poland, E-mail: ryba@task.gda.pl*

Silicate glasses containing heavy metal oxide (such as PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), due to their interesting and useful properties find a lot of industrial applications. The atomic structure of the glasses has been investigated for many years, using various experimental techniques. However, it is still not clear whether and how the structural parameters and also properties change with variations of heavy metal oxide content. Moreover, the glasses submitted to the reduction process (e.g. in hydrogen atmosphere), undergo dramatic structural changes. In particular, in reduced glasses, metallic Pb granules and/or separate neutral Pb atoms appear. Moreover, as far as the authors know, no experimental work on atomic level structure of reduced silicate glasses has been reported in the literature. For these reasons we performed MD (Molecular Dynamics) simulations and XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) investigations of the structure of unreduced, and reduced lead- and bismuth-silicate glasses.

In the present contribution we show that the combined usage of EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), MD and single energy X-ray absorption detection methods is a very effective way to get detailed insight into the nano-granular structure embedded in the glass matrix.

The molecular dynamics (MD) simulations have been performed in the (NpT) ensemble. The atoms, placed in a cubic simulation box with periodic boundary conditions, interacted by two-body forces: the Born-Mayer repulsive forces and Coulomb forces due to full ionic charges, calculated with the aid of the standard Ewald technique, which is suitable also for disordered systems. All the systems discussed in the present work were initially prepared in a well-equilibrated molten state at 10000 K, and then slowly cooled down to 300 K (the average cooling rate of  $2 \cdot 10^{13}$  K/s). The MD method gives trajectories of all the atoms, and thus the structure, both in short-range and in medium-range, can be

analysed in detail. The structural information on short-range correlations were obtained mainly from partial pair and angular distribution functions. In order to describe the second, and further co-ordination shells, i.e. to describe the medium-range order, cation-anion ring analysis has been used.

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful structural technique that allows the investigation of the neighbourhood of a photo-absorber atom embedded in a condensed medium. The XAS spectra of the silicate glasses have been recorded at the BM29 beam-line at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France). Experimental EXAFS data have been analysed within an advanced technique, using theoretical calculations of the X-ray absorption cross-section in the framework of the GNXAS method. The method is based on the comparison in the energy space between the experimental signal, and the theoretical one, attempting to optimise the relevant structural parameter values.

EXAFS appears to be the most suitable technique to study the short-range structure around lead or bismuth atoms in the multi-component glasses. The local partial Me-O, Me-Me (Me = Pb, Bi) pair distribution functions can be reliably reconstructed by EXAFS experiments using advanced techniques, and compared with models of short-range ordering provided by MD. If a good agreement between the EXAFS and MD results on the short-range ordering is found, and at the same time the potential parameterisation used in the simulations allows to obtain correct system density, one can expect that the medium-range ordering in the MD-simulated structure should be rather reliable. Thus, using EXAFS and MD methods simultaneously, one can also get some insight into medium-range order in the considered systems.

In the present contribution we also outline a new method for estimation, of the distribution of the diameters of metallic granules embedded in the glass matrix using X-ray absorption method called single-energy X-ray absorption detection. Since this method is sensitive enough to detect variations of the absorption coefficient at the phase transition of the first order even for nano-sized objects, an effort to determine the nano-granule diameter distribution of the Pb granules confined in the silica matrix has been undertaken.

## **ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У ЛОКАЛЬНО АНГАРМОНІЧНИХ СИСТЕМАХ З СИЛЬНИМИ ЕЛЕКТРОННИМИ КОРЕЛЯЦІЯМИ**

*Стасюк І.В.*

*Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, Україна*

Серед кристалів з перехідними і рідкоземельними елементами, де електрони є сильноскорельованими, особливе місце належить системам з локально-ангармонічними елементами структури, які можуть бути

джерелом нестабільностей різного типу. До їх числа належать, серед інших, високотемпературні мідно-оксидні надпровідники (ВТНП), де ангармонічною є підсистема іонів кисню. Для опису таких систем використовуються моделі, що базуються на моделі Хаббарда, доповненій врахуванням взаємодій з ангармонічними ступенями вільності. При використанні псевдоспінового формалізму виникає т.зв. псевдоспін-електронна модель (ПЕМ). Вивчення цієї моделі на протязі останніх років пов'язане як з описом властивостей ВТНП, так і з дослідженням ефектів переносу заряду у сполуках з водневими зв'язками (де локально-ангармонічними є коливні стани протонів на зв'язках). ПЕМ є тісно пов'язана з моделлю Фалікова-Кімбала, яка використовується при описі станів із змінною валентністю та переходів метал-діелектрик у кристалах з локалізованими та колективізованими електронами.

Доповідь присвячена огляду основних результатів, отриманих при дослідженні термодинаміки, енергетичного спектру та динаміки ПЕМ. Розглядаються окремо випадки сильного та слабого псевдоспін-електронного зв'язку, наявності або відсутності локальної динаміки тунельного типу, виключення хаббардівської електронної кореляції. Досліджено термодинамічно стійкі стани та фазові переходи у режимах фіксованого хімічного потенціалу ( $\mu = \text{const}$ ) або заданої середньої концентрації електронів ( $n = \text{const}$ ). Описано переходи між фазами з різною електронною концентрацією та різною локалізацією ангармонічних частинок (орієнтацією псевдоспінів), а також переходи до модульованих фаз (з подвійною або неспівмірною модуляцією). Встановлено умови фазового розшарування, що настає при  $n = \text{const}$ , вивчено явища бістабільності у системі. Окрему увагу приділено можливості появи надпровідного стану у ПЕМ. З'ясовуються умови, при яких такий стан є більш стійким у порівнянні із станом з зарядовою модуляцією.

Дається порівняння з результатами, відомими для моделі Фалікова-Кімбала та електрон-фононої моделі Голстейна, для яких останнім часом проведено розрахунки в рамках методу динамічного середнього поля. Обговорюються можливості застосування ПЕМ до опису неоднорідних станів і структурних нестабільностей у ВТНП, а також переходів до станів з модуляцією заряду у воднево-зв'язаних кристалічних системах з атомами перехідних елементів.

## ПРОБЛЕМИ НЕАДІАБАТИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З ІНТЕРМЕТАЛІЧНИМИ НАПІВПРОВІДНИКАМИ

Трохимчук П.П.

Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, Україна

E-mail: trope@lab.univer.lutsk.ua; trope53@yahoo.com

Структурні перетворення, які проходять в напівпровідниках під дією лазерного випромінювання, мало вивчені [1,2]. Найбільш цікавими експериментальними результатами є кінетика та динаміка поведінки незворотніх змін (дефектів кристалічної ґратки та пов'язаних з ними донорних центрів), що виникають в антимоніді та арсеніді індія (ширина забороненої зони  $E_g$  відповідно рівна 0,18 та 0,36 eV) під впливом опромінення рубінового лазера (тривалість імпульсу  $\tau_i = 2 \cdot 10^{-8}$  c; довжина хвилі опромінення  $\lambda = 0,69$  мкм, густина енергії опромінення в імпульсі  $I_0 = 0,01 - 0,3$  Дж·см<sup>-2</sup>) та випромінюванням лазерів на СО<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6$  мкм; імпульсний режим  $\tau_i = 10^{-6}$  c; та неперервний – потужність 40 Вт). Було встановлено, що при опроміненні імпульсами рубінового лазера в приповерхневому шарі утворюються дефекти та пов'язані з ними носії заряду, концентрація яких складає одиниці атомних процентів. Причому існує оптимальна інтенсивність для утворення максимального числа дефектів та їх часу життя [2]. Температурна залежність холлівської рухливості вказує на те, що ці дефекти мають лінійну природу. Цілковито природно пов'язати ці зміни із “опустошенням” переважно одного ковалентного зв'язку (це підтверджує і залежність процесу утворення донорних центрів в антимоніді індія від кристалографічної орієнтації). Саме тому ці утворення були названі “обірвані зв'язки” [1].

Ці процеси мають чітко виражений “оптичний” характер. Навіть при опроміненні неперервним лазером на СО<sub>2</sub> при інтенсивності опромінення 30 Вт·см<sup>-2</sup> протягом декількох секунд проходить сублімація всього зразка, який нагрівається до червоного кольору, але розплаву нема [2]. Тут важливу роль відіграють багатофотонні процеси. Але суттєва відміна від квантової електродинаміки та, що проходять помітні незворотні зміни в кристалі.

Для моделювання таких процесів була створена релаксаційна оптика, яка дозволяє проводити моделювання цих процесів з врахуванням як близькодійних, так і далекодійних ефектів [2].

Велике значення при вивченні цих ефектів повинні відігравати структурні дослідження. Саме вивчення динаміки переходу від нерівноважних збуджень до незворотніх дозволить більш повно описувати ці процеси. Тут практично в твердому тілі ми можемо реєструвати та

моделювати процеси, які важко спостерігати в інших розділах фізики. Наприклад, процеси формування нових когерентних структур, процеси, пов'язані з хвилево-корпускулярним дуалізмом, тощо.

- [1] Wantelet M., Faily-Lovatto M., Lande L.D. Dangling bonds in *Si* and *Ge* during laser irradiation. Phys.C.: Sol.-St.Phys., v.13, 1980. – P.5505-5514.
- [2] Трохимчук П.П. Поліметричне моделювання інформаційних та фізичних процесів. – Луцьк: Вид-во ВДУ ім. Лесі Українки “Вежа”, 1999. – 348 с.

## **ПРОЦЕСИ РОЗСИЮВАННЯ НОСІЇВ СТРУМУ У КРИСТАЛАХ n-(PbTe, PbSe, PbS)**

*Никуруй Л.І.*

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна*

Халькогеніди свинцю відносяться до перспективних матеріалів для створення термоелектричних перетворювачів енергії, а також приладових структур, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру. Оптимізація кінетичних параметрів халькогенідів свинцю, нові підходи у поясненні існуючих механізмів розсіювання носіїв струму є необхідними умовами для створення більш ефективних матеріалів та оптимізації характеристик активних елементів на їх основі.

Кінетичні параметри напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються механізмами розсіювання носіїв струму. Відомо, що в інтервалі низьких температур ( $\sim 4,2$  К) в явищах переносу домінує розсіювання на вакансіях, а при високих – на теплових коливаннях кристалічної ґратки [1-5]. Детальний теоретичний розрахунок внеску кожного із видів розсіювання носіїв струму суттєво залежить від вибору закону дисперсії. Розрахунок проводили на основі порівняння теоретичних та експериментальних даних по рухливості носіїв струму з використанням квадратичного (4,2-77 К) та неквадратичного (77-300 К) законів дисперсії.

Визначено концентраційні і температурні границі домінування окремих механізмів розсіювання електронів у кристалах PbS, PbSe та PbTe: кулонівський потенціал вакансій –  $T = (4,2-77)$  К; короткодійний потенціал вакансій – для всіх температур при  $n \geq 10^{19}$  см<sup>-3</sup>; деформаційний потенціал акустичних фононів –  $T = (4,2-300)$  К,  $n = (10^{16}-10^{20})$  см<sup>-3</sup>; деформаційний потенціал оптичних фононів –  $T \approx 300$  К,  $n > 10^{18}$  см<sup>-3</sup>; поляризаційний потенціал оптичних фононів –  $T \geq 77$  К,  $n < 10^{18}$  см<sup>-3</sup>; електрон-електронна взаємодія переважає у телуриді свинцю при 77 К для  $n = (1 \cdot 10^{18}-1 \cdot 10^{20})$  см<sup>-3</sup>.

Проведено розрахунок інтерференційного доданка, як уточнення до розрахунку сумарного часу релаксації  $\tau$  при одночасному розсіюванні носіїв струму на оптичних та акустичних фонах. Підтверджено справедливість застосування правила Маттісена для розрахунку  $\tau$ .

Автор висловлює щирю подяку професору Дмитру Михайловичу Фреїку за постановку задачі та наукові дискусії.

- [1] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbSe, PbS. Наука, М. 384 с. (1968).
- [2] Заячук Д.М. К вопросу о рассеянии носителей тока в теллуриде свинца // ФТП, 31, 217 (1997).
- [3] Ravich Yu.I., Efimova B.A., Tamarchnko V.I. // Phys. Stat. Sol. (b), 43, 11 (1971); 43, 453 (1971).
- [4] Фреїка Д.М., Никируй Л.І., Межиловська Л.Й., Кланічка В.М., Галушак М.О., Шперун В.М. Закони дисперсії та механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах n-PbSe // УФЖ, 46, 499 (2001).
- [5] Freik D.M., Nykuryu L.I., Shperun V.M. Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, 5(4), 362 (2002).

### ТИП ЗВ'ЯЗКУ У СПОЛУКАХ $A^{IV}B^{VI}$

*Салій Я.П., Писклинець У.М., Бойчук В.М.  
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,  
Івано-Франківськ, Україна*

З метою вивчення виду і енергетичного спектру власних атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ , що відносяться до полярних напівпровідників зі змішаним іонно-ковалентно-металічним хімічним зв'язком, виконано дослідження особливостей міжатомної взаємодії шляхом співставлення просторового класу структури сполуки з відповідною точковою групою структурного елемента.

Вважають, що у іонних кристалах щільну упаковку створюють аніони, а катіони заповнюють порожнини. У металічних сполуках вузли щільної упаковки зайняті атомами більших розмірів. Тверді розчини втілення утворюють хімічно різні атоми заміщаючи октаедричні порожнини в структурах щільноупакованих металів. В  $A^{IV}B^{VI}$  метал – свинець або олово – створює щільну ГЦК упаковку, а халькоген меншого атомного радіусу (відомо, що ковалентні та металічні радіуси металу більші ніж халькогену) заміщує октаедричні порожнини. Підтвердженням цього може бути те, що міжвузловий Те в PbTe є практично нейтральним

донором, тобто в міжвузловинному тетраедричному положенні він знаходиться в атомному нейтральному стані, а Pb у цьому положенні є донором, що легко іонізується.

На основі розрахунку здійсненого за методом запропонованим Полінгом [1], виходячи із співвідношення між різницею електронейтральності і ступенем іонності, робимо висновок про те, що ступінь іонності зв'язку в PbSe – 10%, в PbTe – 2.5%, в SnTe – 2.5%. Крім цього, сума іонних діаметрів [1] є меншою сталих ґратки халькогенідів свинцю і олова аж на 10%. Наприклад, в сполуках  $A^{III}B^{IV}$  згідно з [2] ступінь іонності зв'язку також складає близько 10 – 15%, а металічності близько 40%.

Виходячи з цього стає зрозумілим намагання використовувати для пояснення технологічних залежностей кристалохімічних рівнянь для власних точкових дефектів з малими дробовими ефективними зарядами і ідеологічно витриманим було б використання цих малих дробових зарядів у квазіхімічних рівняннях, а не абсурдне намагання збільшувати заряди дефектів аж до 4 одиниць.

Виходячи з наведених результатів слід вважати, що сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  є ковалентно - металічними, тому ідея про зарядовий стан точкових дефектів у цих сполуках, що є причинно - пов'язаною з іонним зв'язком, є хибною. Також вважаємо, що потрібно оперувати термінами про донорні та акцепторні точкові дефекти та їх енергетичні рівні.

Легуючі елементи V групи у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$  мають проявляти стабілізуючу, щодо утворення дефектів, дію, і можливо слабку амфотерну дію, щодо електронних властивостей. Слабка суттєвість близького оточення атомів у сполуці дає можливість кристалізуватись зі значним відхиленням від стехіометрії, що є незаперечним експериментальним фактом. Дифузія халькогену в свинцеві та олов'яні металічні стрічки та плівки має призводити до утворення сполуки. Підтвердженням цього є технологія спікання з наступним гомогенізуючим відпалом. Донорна дія іонізуючого випромінювання на сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  легко пояснюється більшою стабільністю металічної підґратки. При цьому надлишок халькогену при вирощуванні веде не до утворення вакансій металу, а до антиструктурних дефектів в октаедричних позиціях, або міжвузловинних атомів в тетраедричних позиціях.

[1] Л. Полінг, П. Полінг, Химия, Мир, Москва, (1978) с.684

[2] С.С. Бацанов, Известия АН СССР Неорган. материалы, 25, 1292 (1989).

## МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ ЖАРОМІЦНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ТРЕТІЙ СТАДІЇ ПОВЗУЧОСТІ

Кондир А.І., Кушнір В.І., Паздрій І.П.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Оцінка величини максимального ступеню пластичної деформації, яку може витримати матеріал при роботі в умовах повзучості, має важливе практичне значення, оскільки цей параметр є одним з основних при визначенні його залишкової довговічності на основі вимірювань деформації елементів конструкцій. Для одержання такої інформації достатньо вміти описати швидкість деформування на третій стадії повзучості.

Мета роботи полягала у встановленні аналітичної залежності ступеню та швидкості деформації на другій та третій стадіях від часу випробування на повзучість і виведення рівнянь для оцінки залишкової довговічності та накопичення пошкоджень у сталях 15ХМ, 12Х1МФ, 25Х1МФ та 18Х12ВМБФР.

Показано, що у випадку лінійного напруженого стану, нехтуючи миттєвою деформацією та деформацією на першій стадії повзучості, швидкість деформування  $\dot{\varepsilon}$  та ступінь деформації  $\varepsilon$  досліджуваних сталей достатньо точно описують рівняння

$$\dot{\varepsilon} = A \exp B\varepsilon, \quad \varepsilon = -\frac{1}{B} \ln(1 - AB\tau) \quad (1)$$

де  $A$  та  $B$  — сталі, які визначаються за експериментальними кривими  $\lg \dot{\varepsilon} = f(\varepsilon)$ . Стала  $A$  має фізичний зміст мінімальної швидкості повзучості  $\dot{\varepsilon}_{\min}$ , а параметр  $B$  є величиною, обернено пропорційною до видовження при руйнуванні  $\varepsilon_p$ .

На підставі однакової залежності параметра  $A$  та мінімальної швидкості повзучості від температури та напруження довговічність  $\tau_p$  розраховували як величину, що є прямо пропорційною до видовження при руйнуванні і обернено пропорційною до мінімальної швидкості повзучості:

$$\tau_p = \frac{\varepsilon_p}{\dot{\varepsilon}_{\min}} \quad (2)$$

Запропоновано залишкову довговічність розраховувати як

$$1 - \tau/\tau_p = \exp(-Be) \quad (3)$$

Параметр, що враховує накопичення пошкоджень з часом випробувань визначається як

$$\mu = 1 - AB\tau \quad (4)$$



Показано, що залишкова довговічність безпосереднім чином пов'язана з накопиченням пошкоджень у процесі повзучості. Перевагою запропонованого рівняння для визначення ступеню пошкодження матеріалу є те, що воно містить малу кількість сталих, які визначаються за результатами випробувань на повзучість.

Запропоновані рівняння для оцінки залишкової довговічності та накопичення пошкоджень при об'ємному напруженому стані виробу та наведено приклад розрахунку цих параметрів для випадку труби, що перебуває під дією внутрішнього тиску. Результати досліджень показали, що при об'ємному напруженому стані змінюються видовження при руйнуванні, час до руйнування та форма кривих повзучості у порівнянні з лінійним напруженим станом.

## РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ЗА ТЕОРІЄЮ РОЗСІЯННЯ

*Жовтанецький М.І.<sup>1</sup>, Фурман В.В.<sup>2</sup>*

*Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна*

*<sup>1</sup> кафедра механізованої обробки економічної інформації*

*<sup>2</sup> кафедра фізики Землі*

Особливі властивості перехідних  $d$ -металів та рідкісноземельних  $4f$ -металів зумовлені поведінкою власне електронів  $d$ - та  $4f$ -оболонки. Результати об'єднання теорії розсіяння із методом псевдопотенціалу свідчать, що за допомогою модельного псевдопотенціалу, знайденого за формалізмом методу фазових функцій [1], можна послідовно вивчати внесок гібридизаційних ефектів, спин-орбітальної взаємодії у розрахунок фізичних властивостей для перехідних  $d$ - та  $4f$ -металів і проводити досить точні зонні розрахунки. Енергія зчеплення кристалічних структур  $E_{coh}$  визначається різницею між повною енергією зв'язку, розрахованою для металу у стандартному для методу псевдопотенціалу підході через енергетичний спектр електронів провідності [2] з точністю до другого порядку теорії збурень за МП, та сумою потенціалів іонізації  $I_n$  відповідного іона:

$$E_{tot} = E^{(nek)} + E_{обм.кор} + E_{зон.стр.} + E_{кін.} + E_{ел.ст.} - \sum_n I_n$$

Доданок  $E^{(nek)}$  отримується в першому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом з урахуванням того, що інтеграл перекриття  $d(f)$ -орбіталей  $\beta(\mathbf{RR}')$ , який входить у вираз для ортонормованих  $|\vec{a}\rangle$ -функцій SOPW-базису [1] величина порядку МП та описує ефективне відштовхування валентного електрона з області іонного залишку, оскільки

при побудові псевдопотенціалу до потенціалу притягання, який здебільшого описує кулонова взаємодія, додається нелокальний доданок, зумовлений ортогональністю хвильових функцій електронів провідності до хвильових функцій внутрішніх станів. Через довгохвильову межу форматора отримуємо для енергії однорідного розподілу електронів з некулоновою частиною псевдопотенціалу вираз:

$$E^{(nek)} = \frac{z^* k_F^2}{3} + z \langle k_F | \tilde{W}^{(0)} | k_F \rangle - \frac{4}{\pi} \int_0^{k_F} k \left\{ \sum_l (2l+1) \tan \delta_l(k) \right\} dk + \\ + \frac{\Omega_0}{12\pi^4} \int_{k \leq k_F} \left( \langle \mathbf{k} | W^{gib} | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | W^{dod} | \mathbf{k} \rangle \right) \left\{ \sum_{\mathbf{R}} \sum_m A(\mathbf{R}) \frac{\sin(\mathbf{kR})}{\mathbf{R}} \beta_{\mathbf{R}}^m \right\} d\mathbf{k}$$

Для обчислення ефективної валентності  $z^*$  та значення  $\tan \delta_l(k)$ , скористаємось із граничного значення розв'язків фазового рівняння для парціальної фази розсіяння [3] із парціальною складовою формфактору псевдопотенціалу  $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle$ .

- [1] Фурман В. // Журн. фіз. досліджень. 2000. Т.4. №3. С.306-314.  
 [2] Фурман В.В., Якібчук П.М., Вакарчук С.О., Жовтанецький М.І. // Журн. фіз. досл., 1998. Т.2. №3. С.346-357.  
 [3] Фурман В. // Укр. фіз. журн. 2000. Т.45. №2. С.212-219.

## INVESTIGATION OF LATTICE DISORDER BY HIGH PRESSURE $\text{Cr}^{3+}$ LUMINESCENCE

Grinberg M.<sup>1</sup>, Barzowska J.<sup>1</sup>, Shen Y.R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Experimental Physics, University of Gdansk, Poland.

<sup>2</sup> High Pressure Science and Engineering Center and Department of Physics, University of Nevada, Las Vegas, USA

The ground state of octahedrally coordinated  $\text{Cr}^{3+}$  is the  ${}^4\text{A}_2$  state. The first excited state depending on the material is either the  ${}^4\text{T}_2$  or  ${}^2\text{E}$  state. The energy of the  ${}^4\text{T}_2$  state is equal to the crystal field strength  $10\text{Dq}$ , that depends on the average central ion-ligand distance,  $\text{R}^{-5}$ , whereas the energy of the  ${}^2\text{E}$  state is almost independent on the crystal field. In low field materials, where  ${}^4\text{T}_2$  state is the first excited state we deal with broad band spin allowed  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  luminescence, whereas in the high field materials, where the first excited state is  ${}^2\text{E}$  one observes the sharp line spin-forbidden  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  (the R lines) emission. In the disordered materials, like glasses ceramics and not stoichiometric crystals different sites are characterised by different crystal field strength and therefore one observe the luminescence that consists simultaneously of the broad band and the R lines. We have measured the photoluminescence spectra of the materials under high hydrostatic pressure up to 300 kbar, applied in the diamond

anvil cell, at temperatures from 20K to 300K. Since high hydrostatic pressure diminishes the crystal size it causes the increase of the crystal field and energy of the  $^4T_2$  state. As the result the intensity of the broad band emission decreases and the intensity of the R line emission increases with pressure. Analysis of the ratio of the R- line to the broad band emission versus pressure, at low temperature allows to recover the function describing the distribution of the crystal field strength,  $10Dq$  in considered materials. Analysis of the same ratio for different pressures versus temperature allows to estimate the spin-orbit coupling and electron-lattice coupling strengths.

This contribution summarizes the high pressure spectroscopy of the  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Lu}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiSc}(\text{WO}_4)_2$  crystals and Ca-Ga-Ge glasses doped with chromium. In all cases we found that investigated materials have multisite nature. The average values of the Racah parameters, B, C, the crystal field strength  $10Dq$  and spin-orbit and electron-phonon coupling in the particular  $\text{Cr}^{3+}$  sites, as well as the distributions of these quantities have been estimated.

### CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATIONS OF THE $\text{RNi}_4\text{B}$ COMPOUNDS

*Salamakha P.S.<sup>1</sup>, Rizzoli C.<sup>2</sup>, Gonçalves A.P.<sup>1</sup>, Sologub O.L.<sup>3</sup>, Hester J.R.<sup>4</sup>,  
Migliori A.<sup>5</sup>, Noel H.<sup>6</sup>, Almeida M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Chimica GIAF, Università di Parma, Parma, Italy*

<sup>3</sup>*Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Wien, Austria*

<sup>4</sup>*ANSTO/ANBF, KEK, Oho 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan*

<sup>5</sup>*Istituto CNR-IMM, Sezione di Bologna, Bologna, Italy*

<sup>6</sup>*Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moleculaire, Université de  
Rennes, France*

The ternary rare earth transition metal borides attract considerable attention since they often exhibit very interesting magnetic and/or superconducting properties. Reviews on the ternary R-M-B systems and crystal chemistry of the intermetallic borides are presented in the Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Among the observed compounds with determined crystal structure, ternary borides containing 16.6 at.% of rare earth metal which can be described by formulae  $\text{R}_{1+n}\text{M}_{5+3n}\text{B}_{2n}$  represent the most specific series. Compounds of this composition crystallize with several structure types, i.e.  $\text{CeCo}_3\text{B}_2$ ,  $\text{Ce}_3\text{Co}_{11}\text{B}_4$ ,  $\text{CeCo}_4\text{B}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7\text{B}_3$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ni}_{13}\text{B}_2$ ,  $\text{Lu}_5\text{Ni}_{19}\text{B}_6$  (P6/mmm sp. gr.) and their structures are built up from layers of  $\text{CaCu}_5$  and  $\text{CeCo}_3\text{B}_2$  structure types.

Crystal structure of the  $\text{RNi}_4\text{B}$  compounds was first reported at 1973 as isotopic with the  $\text{CeCo}_4\text{B}$  type of structure and up to now there are still

controversial results on their crystal structure investigations. This model was refined only for three compounds (NdNi<sub>4</sub>B, HoNi<sub>4</sub>B and TmNi<sub>4</sub>B), however the reliability factors were rather high. From preliminary single crystal investigations, the superlattices were observed for the LaNi<sub>4</sub>B (a=6a'), CeNi<sub>4</sub>B (a=4a' or a=8a') and YNi<sub>4</sub>B (a=3a') compounds.

More recently, using X-ray powder and single crystal diffraction, a defect structure of the YNi<sub>4</sub>B structure has been found for the phase Y<sub>0.915</sub>Ni<sub>4.12</sub>B (P6/mmm space group, a=14.9085(10) Å, c=6.9196(8) Å).

We have performed a series of experiments on the crystal structure investigation of the as cast and annealed at 800 °C RNi<sub>4</sub>B samples from electron diffraction and X-ray powder and single crystal diffraction using conventional and synchrotron radiation. It was observed that the RNi<sub>4</sub>B compounds crystallize with different structure models depending on the rare earth metal and heat treatment conditions.

At variance with the data reported previously, the NdNi<sub>4</sub>B compound was found to crystallize with a new structure type, Imma sp. gr, a=5.057(2) Å, b=6.980(2) Å, c=26.271(3) Å. This structure derives from that of hexagonal CeCo<sub>4</sub>B type with a=a<sub>1</sub>, b=c<sub>1</sub> and c=3a<sub>1</sub>√3. Isotypic compound was found in the La-Ni-B system.

Two structural modifications were observed for the ErNi<sub>4</sub>B compound: new structure type, space group P6/mmm, a=14.858(2) Å, c=6.921(2) Å from X-ray single crystal diffraction data from "as cast" sample and CeCo<sub>4</sub>B type, space group P6/mmm, a=4.9540(4) Å, c=6.9273(3) Å from the Rietveld refinement of the X-ray powder data collected from the ErNi<sub>4</sub>B sample annealed at 800 °.

Relationships between different RNi<sub>4</sub>B structure types will be presented.

## STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF GLASSES OF THE CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> SYSTEM

*Padlyak B.*

*Department of Physics, Academy of Bydgoszcz, Bydgoszcz, Poland*

Disordered crystals and glass matrices activated with transition and rare-earth metals' ions are still very attractive as possible laser media (especially for tuneable solid state lasers), optical fibres and for other applications in optoelectronics. In comparison with crystals, the structure of glasses and spectroscopic properties of transition and rare-earth ions in the glass network are studied insufficiently, because the valence state and size of glass formers, modifiers, and stabilisers change, which leads to a great variety of different local crystal field at activator sites. This also concerns disordered crystals and glasses of the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> system. The most promising potential

applications of the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> compounds are: (1) tuneable laser materials (also for ultra-short pulses) in the near infrared region when doped with Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ions; (2) scintillators and radiation phosphors when doped with Mn<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions; (3) lasers for telecommunication purposes when doped with Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> and other rare-earth ions emitting in the eye-safe spectral region.

Structural studies of complex glasses are connected with difficulties of experimental X-ray data analysis. Therefore, the compounds which can be obtained in both crystalline and glassy (or vitreous) phases such as the crystals and glasses of the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> and CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems are good objects for structural investigation and analysis. In the Ca-Ga-Ge-O quaternary system three stable crystalline forms exist: Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (ordered garnet structure, space group – *Ia3d*), Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (compositionally disordered Ca-gallogermanate structure, space group – *P321*), Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>GeO<sub>7</sub> (gelenite structure, space group – *P4<sub>2</sub>,m*) [1-3] and corresponding glassy forms with similar to the crystals stoichiometric composition [4]. In the Ca-Ga-O ternary system also exist three stable crystalline and glassy compounds with Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and CaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compositions [3,4]. The glasses of CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> and CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems were prepared by conventional high-temperature synthesis according to [4] and the crystals were grown by Czochralski technique [1,2]. The glasses with Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub>, and Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub> compositions were selected for structural studies and comparison with their crystalline analogies.

Previous studies of CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses by X-ray scattering and molecular dynamics simulations show that their structure are characterised by short-range ordering similar as in the corresponding crystalline compounds and the (Ga/Ge)<sub>6</sub> octahedra and (Ga/Ge)<sub>4</sub> tetrahedra built the glass network [5]. The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) method is characterised by atomic selectivity and a high sensitivity to the short-range order, and thus it appears to be most suitable technique to study of the neighbourhood of Ge and Ga atoms in the multi-component and disordered systems. For these reasons firstly were performed investigation of the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses in compared with data available for corresponding crystals using the X-ray absorption spectroscopy (XAS) and EXAFS analysis [6]. On the basis of Ga and Ge *K*-edge EXAFS analysis the structural parameters of glasses with Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> compositions were obtained [7].

Peculiarities of structure and short-range order arrangement of CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses in comparison with ordered Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and compositionally disordered Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> crystals have been discussed. Physical and spectroscopic properties of un-doped and activated with transition and rare-earth ions glasses of the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> system are considered.

This work has been partly supported by grant BW / 2003 of the Academy of Bydgoszcz.

- [1] J.P.M. Damen, J. A. Pistorius, J. M. Robertson, Mater. Res. Bull. 12 (1977) 73.
- [2] Б. В. Милль, А. В. Буташич, А. М. Еллерн, А. А. Майер, Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Неорган. Матер. 17 (1981) 1648.
- [3] J. Jeevaratnam, F. P. Glasser, J. Amer. Ceram. Soc. 44, No. 11 (1961) 563.
- [4] Б. В. Падляк, П. П. Бучинський, Патент України, № UA 25235 А – № 97084128. – Заявл. 6.08.97; Отрим. 30.10.98; Опубл. 25.12.98, Бюл. № 6. – 4 с.
- [5] B. Padlyak, S. Mudry, V. Halchak, A. Korolyshyn, J. Rybicki, A. Witkowska, Opt. Appl. XXX, No.4 (2000) 691.
- [6] D.C. Koningsberger, R. Prins (Eds.), X-Ray Absorption – Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Wiley: New York, 1988.
- [7] D. Chelstowski, A. Witkowska, J. Rybicki, B. Padlyak, A. Trapananti, E. Principi, Opt. Appl. XXXIII, No. 1 (2003) 125.

### RADIATION-STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN TERNARY CHALCOGENIDE GLASSES

*Kovalskiy A.<sup>1,2</sup>, Shpotyuk O.<sup>1</sup>, Vakiv M.<sup>1</sup>, Balitska V.<sup>1</sup>,  
Kavetskiy T.<sup>1</sup>, Golovchak R.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Lviv Scientific Research Institute of Materials, Scientific Research Company  
“Carat”, Lviv, Ukraine, E-mail: kovalskiy@novas.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Institute for Telecommunication, Radioelectronics and Electronic Engineering,  
National University “Lviv Polytechnics”, Lviv, Ukraine*

The influence of  $\gamma$ -irradiation in the normal conditions of stationary radiation field, created in the closed cylindrical cavity owing to the concentrically established  $^{60}\text{Co}$  ( $E=1.25$  MeV) sources, on the optical properties of ternary chalcogenide glasses (ChG) of Ge-As-S, Ge-Sb-S, Ge-As-Se, As-Sb-S and As-Bi-S systems, prepared by a standard melt-quenching method, is analysed in details. It is established that  $\gamma$ -irradiation with  $10^6$ - $10^7$  Gy dose leads to long-wave shift of optical transmission spectra in the fundamental absorption edge region (the “ $\gamma$ -darkening” effect). The character of this effect depends on ChG composition, which can be determined in average coordination number  $Z$  calculated as a number of covalent chemical bonds per one atom of glass formula unit. For Ge-bearing ChG, the radiation-induced optical effects are larger in Ge-rich compositions, while the supporting role of As and inhibiting function of Sb and Bi atoms can be observed for other investigated systems.

It is found that for quasi-binary “stoichiometric” cut-sections of ternary ChG the radiation-induced optical effects are linear function of chemical

composition or  $Z$ , whereas in the case of non-stoichiometric tie-lines the compositional dependencies of the observed effects have some anomalies (local extremum, threshold, etc) near the critical points of  $Z$  (2.4 and 2.7), reflecting either the local change of dimensionality (1D-2D and 2D-3D, respectively), phase separations or rigidity transitions. The degree of bond metallisation, their concentration and free volume parameters are used for explanation of compositional features in the investigated ChG. The role of above parameters in the mechanism of the observed effects is established.

The “ $\gamma$ -darkening” effects are connected with a creation of over- and under-coordinated diamagnetic atomic pairs with opposite electrical charges accompanied by covalent bonds switching. Radiation-induced changes in the optical transmittance region are associated with macroscopic defects such as scattering centres, non-homogeneous inclusions, incorporated impurity atoms, thermally induced stressed regions, voids and atomic clusters.

The long wave shift of the fundamental optical absorption edge (dynamic component of the “ $\gamma$ -darkening” effect) is observed after radiation treatment. The initial position of this edge restores to some residual value during 2-3 months after  $\gamma$ -irradiation. These results are analysed in terms of maximum changes in the spectral dependences of the optical transmission differences before and after  $\gamma$ -irradiation. The quantitative expressions for compositional dependence of the total radiation-stimulated effect as well as its dynamic and static components are constructed using the ordered bond network model.

The observed darkening effects in fundamental optical absorption edge region are analysed from the point of simultaneous influence of high-doses  $\gamma$ -irradiation and spontaneous thermal annealing of the irradiated ChG in the irradiating chamber.

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПОПЕРЕЧНИХ КОЛИВАНЬ РУХОМОГО КАНАТУ**

*Сліпчук А.М. Сокіл Б.І.*

*Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна*

Динамічні процеси, що мають місце в одновимірних лінійно пружних системах з незмінними геометричними і фізико-механічними характеристиками вивчені в достатній мірі у випадку, якщо така система не рухається уздовж своєї геометричної осі. Однак багато практичних задач (підвісні канатні дороги, конвеєрні лінії, пристрої для витяжки і намотування дроту ін.) вимагають при їх розв'язку уточнених підходів дослідження впливу руху на динаміку процесу. Динамічні процеси, у пружних рухомих одновимірних системах, математично описати уже значно важче. Це зв'язано з проблемою інтегруванням диференціальних

рівнянь, що описують їх рух. Крім того у більшості випадків при розгляді вказаного типу задач не враховуються пружні властивості середовища, що призводять до видовження канату, а отже до додаткових труднощів дослідження відповідних математичних моделей. У доповіді розглядається вказана задача, яка поєднує такі фактори; середовище рухається уздовж своєї осі з постійною швидкістю і враховується його лінійне подовження. Вказані вище механічні системи вивчаються на прикладі однорідного пружного канату з постійним поперечним перерізом. Диференціальне рівняння руху такої одновимірної системи має вигляд:

$$u_{tt} - \alpha^2 u_{xx} = \left( \frac{EF}{2ml} \int_0^l u_x^2 dx - V^2 \right) u_{xx} - 2Vu_{tx} - \frac{1}{m} R(u, u_t) \quad (1)$$

де  $u(x, t)$  – переміщення в напрямку перпендикулярному до осі переріза канату з координатою  $x$  в довільний момент часу  $t$ ;  $F$  – площа поперечного перерізу каната;  $m$  – маса одиниці довжини канату;  $E$  – модуль пружності;  $V$  – горизонтальна швидкість руху канату;  $R(u, u_t) dx$  – рівнодійна сил опору і інших дисипативних сил, які діють на елемент канату довжиною  $dx$ ,  $\alpha = \frac{S}{m}$ . Канат закріплений між двома нерухомими кільцями, які тільки обертаються і відповідають крайовим умовам.

Для дослідження використаємо асимптотичні методи нелінійної механіки, згідно з якими одночастотний динамічний процес розглянутої системи можна описати залежністю:

$$u(x, t) = a \cos(\omega t + \varphi) \sin(k \pi x l^{-1}), k = 1, 2 \quad (2)$$

де параметри  $a$  і  $\varphi$  визначаються звичайним диференціальним рівнянням

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -\frac{1}{2\pi\omega} \int_0^{2\pi} r(a \cos\psi, -a\omega \sin\psi) \sin\psi d\psi \\ \dot{\varphi} &= \omega + \left( \frac{3\beta\pi^4 a^2}{8\omega l^4} - \frac{\gamma^2 \pi^2}{2\omega l} \right) - \frac{1}{2\pi a \omega} \int_0^{2\pi} r(T, \dot{T}) \cos\psi d\psi \end{aligned} \quad (3)$$

Як і слід було чекати амплітуда коливань системи залишається незмінною, адже система є консервативною. Що стосується частоти власних коливань канату, то вона залежить як від швидкості руху (параметру  $u$ ), так і від амплітуди (початкових умов). По-перше: врахування видовження канату призводить до того, що розрахункова частота його власних коливань стає більшою у порівнянні із власною частотою у лінійній постановці; по-друге: якщо у лінійній постановці



частота (період) коливань канату залежить лише від його початкового натягу і густини, то у нелінійній як від фізико-механічних властивостей матеріалу канату так і амплітуди коливань, причому із збільшенням початкової амплітуди коливань частота збільшується; по-третє: що стосується швидкості руху канату, то вона у розглядуваній постановці задачі впливає меншим чином на частоту власних коливань.

## РОЗРАХУНОК ПОТЕНЦІАЛА СПІН-ОРБІТАЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА ОСНОВІ ЗМІШАНОГО БАЗИСУ

*Сиротюк С.В., Краєвський С.Н., Кинаш Ю.Є.  
Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна*

Нехтування спіно-орбітальною взаємодією приводить до злиття р-зон, які формують стелю валентної зони, а отже, і до втрати інформації про стани важких і легких дірок у ній.

На сьогодні найбільш систематична можливість врахування спіно-орбітальної взаємодії надається параметризованими функціями, виведеними з атомних апріорних псевдопотенціалів [1-3]. В [4] отримані розрахункові алгоритми включення спіно-орбітальної взаємодії в схему розрахунку параметрів електронних енергетичних зон на основі теорії збурення. Спочатку розв'язується секулярна задача без спіно-орбітальної взаємодії, а на другому етапі шукаються розв'язки, збурені нею. Відзначаючи успішність підходу [4], зауважуємо, що його результати є подекуди суперечливі. Наприклад, для кристала InSb врахування внесків р-симетрії у потенціалі спіно-орбітальної взаємодії дає досить добрі значення розщеплень енергетичних рівнів, тоді як наступне включення d-складових приводить до помітного їхнього погіршення.

Недолік цього підходу в тому, що параметри спіно-орбітальної взаємодії визначені з потенціала вільного атома, тобто немає можливості врахувати їхню зміну в кристалі, зумовлену сусідніми атомами з тим самим чи іншим атомним номером. Отже, вони не залежать від кристалічного потенціала, що позбавляє можливості виконання послідовних самоузгоджених розрахунків енергетичних зон.

Ми пропонуємо більш послідовну схему розрахунку електронного енергетичного спектра кристалів, у якій потенціал спіно-орбітальної взаємодії залежить від складу сполуки, тобто визначається на основі кристалічного потенціала.

Найбільш нетривіальними є результати розрахунку матричних елементів потенціала спіно-орбітальної взаємодії на змішаних станах. Якщо матричні елементи потенціала спіно-орбітальної взаємодії  $W$  на блохівських

станах серцевини  $|\mathbf{k}|s_{\alpha\mu}$  дорівнюють нулю, то на змішаних станах вони для обмінно-кореляційного потенціала, представленого за допомогою гаусіанів, відмінні від нуля і мають такий вигляд:

$$\langle \mathbf{k}|s_{\alpha\mu} | W(\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = (1/2)\pi^{3/2}\Omega_c^{-1/2} \frac{\alpha_i\beta_j}{(\alpha_i + \beta_j)^{3/2}} ((k_x + G_x) \times \\ (c_y + C_y - a_y - A_y) - (k_y + G_y)(c_x + C_x - a_x - A_x)) \times \text{Exp1} \times \text{Exp2},$$

$$\text{Exp1} = e^{-i(\alpha_i k_C + \beta_j(k+\mathbf{G})_C + \beta_j k(a+\mathbf{A}) - \alpha_i(k+\mathbf{G})(c+\mathbf{C}-a-\mathbf{A}) + \alpha_i k(a+\mathbf{A}) + \beta_j k_C + (k+\mathbf{G})_C)/(\alpha_i + \beta_j)},$$

$$\text{Exp2} = e^{(-1/4((k+\mathbf{G})^2 + 4\alpha_i\beta_j(c+\mathbf{C}-a-\mathbf{A})^2)/(\alpha_i + \beta_j))}.$$

Матриця  $W$  отримана нами на змішаному базисі станів Блоха і плоских хвиль з урахуванням s-, p-, d-, f- електронів, що дозволяє провадити дослідження для широкого кола об'єктів.

- [1] Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. // Phys.Rev. 1982. В. 26. №8. P.4199-4228.  
 [2] Troullier N., Martins J.L. // Phys.Rev. 1991. В. 43. №3. P.1993-2006.  
 [3] Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. // Phys.Rev. 1998. В. 58. №7. P.3641-3662.  
 [4] Hemstreet L.A., Fong C.Y., Nelson J.S. // Phys. Rev. 1993. В. 47. №8. P. 4238-4243.

### **ЗОННА СТРУКТУРА, ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВАЛЕНТНИЙ СТАН ПОТРІЙНИХ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ СПОЛУК З РЕЗОНАНСНИМИ ЕФЕКТАМИ**

*Гук О.П.<sup>1</sup>, Добрянська Л.О.<sup>2</sup>, Щерба І. Д.<sup>2</sup>, Яцик Б.М.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Науково-виробниче об'єднання „Термоприлад”, Львів, Україна*

<sup>2</sup>*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

<sup>3</sup>*Львівський лісотехнічний університет, Львів, Україна*

Методами рентгенівської емісійної, абсорбційної та рентгенофотоелектронної спектроскопії проведено систематичне дослідження структури валентної зони тернарних силіцидів та фосфідів зі структурою  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ . Для сполук  $\text{RM}_2\text{X}_2$  (R=Tb, Dy, Yb, Gd, Sm; M=Cu, Ni; X=P,Si) рентгенівські спектри за даними енергій зв'язку остовних рівнів суміщено в єдиній енергетичній шкалі. Встановлено, що мінімум у густині р-станів кремнію і фосфору співпадає з максимумом густини електронних станів d-симетрії міді, що вказує на існування гібридаційного р-d-резонансу, в результаті дії якого, частина р-станів неметалу виштовхується з області локалізації d-станів металічної

компоненти. Для такого типу сполук вперше виявлено існування резонансного явища для тернарних інтерметалічних сполук з нікелем. Величина розщеплення густини р-станів не залежить від заселеності 4f-рівнів рідкісноземельного елементу (РЗЕ). Встановлено, що рентгеноелектронний спектр валентних електронів сполук з міддю відображає в основному d-стани міді, максимум яких зміщується в середину валентної зони, і корелює з величиною електровід'ємності РЗЕ. Досліджено вплив невеликих змін в координаційних многогранників для сполук зі структурою  $BaAl_4$  та її надструктури  $CeGa_2Al_2$ , а також для сполук структурного типу  $ThMn_{12}$ . Виявлено високу чутливість К-краю поглинання міді до таких змін, що проявляється у появі тонкої структури в області 25 eV.

Для сполук  $YbM_xGa_{4-x}$  ( $M=Cu, Pd, Au, Ag$ ); структура  $BaAl_4$ ) з метою дослідження впливу кристалічного поля та заселеності d-рівнів М-елементів отримано рентгенівські  $L_{III}$ -краї поглинання ітербію. Встановлено наявність резонансних конфігурацій ітербію, що в результаті ініціює стан проміжної валентності ( $V_{Yb}=2.18-2.22$ ). Перехід до сполук з золотом характеризується стабілізацією валентного стану ітербію, що добре узгоджується з магнітними параметрами досліджуваної сполуки. Вперше, на  $L_{III}$ -краї поглинання ітербію, в районі максимуму (відповідає валентності  $Yb^{3+}$ ), виявлено додатковий наплив, інтенсивність якого пов'язується з величиною кристалічного поля. Температурна залежність валентного стану ітербію спостерігається лише для сполук з паладієм та сріблом.

Для сполук зі структурою  $CeNi_{8.5}Si_{4.5}$  ( $RCo_9Si_4$ ,  $R=Sm, Y, Tb, Gd$ ) на основі даних рентгеноспектрального дослідження пояснено аномально високі температури Кюрі. Для сполуки з самарієм цього структурного типу проведено магнітні дослідження в інтервалі температур 4-300 К.

## **ОСОБЛИВОСТІ МАРТЕНСИТНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ І ВЛАСТИВОСТІ МАЛОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ TiNi**

*В.А.Лободюк<sup>1</sup>, М.М.Медюх<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, Київ, Україна  
E-mail: lobodyuk@imr.kiev.ua*

<sup>2</sup> *Державний технічний університет ім. Івана Пулюя, Тернопіль, Україна  
E-mail: kaffaz@tu.edu.te.ua*

Сплави  $TiNi$ , майже еквіатомного складу широко відомі тим, що мартенситні перетворення в них супроводжуються ефектом пам'яті форми, явищем, яке полягає у зміні геометричної форми здеформованих виробів при їх нагріванні або охолодженні в інтервалі  $-70\div+70^\circ C$ .

Найефективнішим способом розширення меж температурних інтервалів прояву ефекту пам'яті форми в TiNi є легування його третіми елементами. Нами вивчено вплив малого (до 1,5% атомної частки) легування Cr, Cu або Al елементами, що займають різне положення у періодичній системі, на послідовність і характеристики мартенситного перетворення та властивості сплаву TiNi.

Методика приготування і дослідження сплавів описана у [1].

В результаті проведених дослідів встановлено, що мале легування сплаву TiNi майже екваіатомного складу Cr, Cu або Al веде до зміни послідовності мартенситних перетворень. Якщо в нелегованому сплаві пряме перетворення відбувається за схемою  $B2 \rightarrow B19'$ , то в усіх легованих сплавах – за схемою  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ . Обернене перетворення йде через R-фазу тільки у сплавах, легованих Cr, починаючи з концентрацій 0,8% атомної частки.

Характеристичні температури прямого і оберненого мартенситних перетворень у сплаві TiNi, легованому малими (0,4-0,5% атомної частки) кількостями Cr, Cu або Al, знижуються; температурні інтервали прямого і оберненого переходів, а також гістерезис перетворення дещо зростає (більше для Cu і менше для Cr та майже непомітно для Al); при збільшенні концентрації Cr або Cu в легованому сплаві до 0,80-1,20% атомної частки характеристичні температури продовжують знижуватися, а легування Al від 0,35 до 1,47% атомної частки майже не змінюють їх.

Характеристичні температури початку прямого і оберненого мартенситних перетворень знижуються нерівномірно в залежності від концентрації легуючого елемента. При концентрації 0,8-0,9% атомної частки для всіх легуючих елементів спостерігається помітне зменшення швидкості зниження характеристичних температур.

При термоцикуванні через інтервал мартенситного перетворення (до 100 циклів) характеристики перетворення зміщуються в бік низьких температур. Найбільші зміни характеристик відбуваються на протязі перших 5-10 циклів.

Мікротвердість легованих Cr, Cu або Al сплавів TiNi дещо менша, ніж в нелегованому сплаві. При термоцикуванні мікротвердість збільшується протягом перших 25 циклів, а далі (до 100 циклів) залишається незмінною.

Ступінь відновлення форми нелегованого та легованих сплавів TiNi, деформованих на 7,5% згинанням при температурі нижній від кінця прямого мартенситного перетворення, близька до 100%, а величина поворотної деформації мала і при циклуванні майже не змінюється.

[1] Lobodyuk V.A., Medyukh M.M. Influence of small alloying on the martensitic transformation characteristics in near equiatomic Ti-Ni alloys // Металлофізика и новейшие технологии.- 2001.- т. 23.- С.42-47.

**НОВИЙ ПІДХІД ДО ТЕРМОДИНАМІЧНОГО АНАЛІЗУ  
ВХОДЖЕННЯ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ІОНІВ  
В КРИСТАЛІЧНУ ГРАТКУ ZnO та CoO.**

*Кривошеєв Я.М., Петренко О.Г.  
Донецький національний університет, Донецьк, Україна*

Полікристалічна ZnO в залежності від стану поверхні та наявності добавок може виступати як у ролі фотокаталізатора, так і в ролі пасивного до дії УФ – випромінювання з'єднання, а також дії прискорених часток. Також перспективним матеріалом для області взаємодії приладів твердотільної електроніки, космічних апаратів з випромінюваннями різної інтенсивності та довжини хвилі, а також прискореними частками різної природи, є окисел кобальту CoO.

Метою цієї роботи є проведення термодинамічного аналізу впливу різних іонів низьких енергій на властивості ZnO та CoO не використовуючи різні припущення, які спростовують теоретичні розрахунки та не дозволяють у певній мірі врахувати всі процеси, що відбуваються.

На наш погляд входження прискорених іонів водню та гелію з енергією  $E=1\div 5\text{keV}$  в кристалічну структуру ZnO та CoO буде приводити до того, що у результаті процесів розриву валентних зв'язків стане можливим вибивання іонів цинку у міжвузля з утворенням дефекту  $Zn_i$  (виникнення донорної домішки, яка приведе до зростання електропровідності, збільшення часу після свічення у люмінесцентних процесах за рахунок зростання концентрації рівнів захвата поблизу зони провідності зразка, який повергнуто бомбардуванню), також можливе зменшення концентрації вакансій цинку  $V_{Zn}$ , що, у свою чергу приведе до збільшення долі безвипромінювальних переходів – ці процеси будуть відбуватись, як встановлено нами з проведених розрахунків, та порівняння з результатами інших експериментів, у разі порушення зв'язків типу  $Zn^{+2} - Zn^{+2}$ ,  $Zn^{+2} - O^{-2}$ . Також у значній мірі характер процесів, що відбуваються буде визначати енергія іону та взаємна орієнтація пучка та кристалографічної вісі кристалічної структури матеріалу. Розрахуємо енергію утворення вакансій в аніонній та катіонній підгратках в ZnO та CoO і можемо отримати наступні співвідношення:

$$E = 287,2 \sum \frac{nZ_1 Z_2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a}\right) - \frac{e^2}{0,45} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{1}{a}; \quad (1)$$

$$E = 287,2 \sum \frac{nZ_1 Z_2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a}\right) - \frac{e^2}{0,3} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{1}{a}; \quad (2)$$

де  $Z_1, Z_2$  – валентності іонів,  $r_k+r_a$  – відстань між катіоном та аніоном,  $\Sigma n$  – число іонів у молекулі, а співвідношення (1) відповідає аніонній підгратці, (2) – катіонній підгратці.

Також нами проведено аналіз змін, що відбуваються у процесі входження іонів в кристали ZnO та CoO у величині електропровідності та концентрації електроні провідності, отримані співвідношення, які дозволяють проводити модельні розрахунки з перших принципів, користуючись тільки інформацією про константи відповідних реакцій між дефектами відповідних кристалічних структур :

$$n = [A] + \sqrt{\frac{[A]^2 + 4\left(\frac{K_{11}K_{12}}{K_{13}}P_{O_2}^{1/2}\right)\left(\frac{K_9K_{10}}{P_{O_2}^{1/2}} - \frac{K_{14}K_{15}P_{SO_2}}{P_{O_2}^{3/2}} - K_{13}\right)}{2\left(1 + \frac{K_{11}K_{12}}{K_{13}}P_{O_2}^{1/2}\right)}} + K_7^{1/2}P_{H_2}^{1/4} \quad (3)$$

Проведені розрахунки продемонстрували добру згоду з експериментом.

### НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ПРОВІДНІСТЬ ГРАНУЛЬОВАНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ГЕРМАНІДІВ РЗМ ТА Al

*Миколайчук О.Г.<sup>1</sup>, Байцар Г.С.<sup>1</sup>, Яцишин Б.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

<sup>2</sup> Львівська комерційна академія, Львів, Україна

Гранульовані конденсати германідів ітрію, лантану та алюмінію (з вмістом металу, відповідно, 15, 28 та 65 ваг.%) отримували методом узгодженого випаровування компонент у вакуумі  $10^{-3}$  Па. Конденсацію проводили на ситалові підкладки при кімнатній температурі зі швидкістю 2-10 нм/с. Товщина плівок контролювалась на мікроінтерферометрі МИИ-4 і становила  $h = 100-200$  нм. Електропровідність гранульованих плівок германідів РЗМ досліджувалась в температурному діапазоні 90-290 К, а конденсатів Al-Ge – в області гелієвих температур.

Встановлено, що гранульованим зразкам германідів РЗМ відповідала температурна залежність електропровідності, характерна для аморфних структур: пониження температури приводило до зменшення електропровідності. З результатів вимірювань, відповідно до моделі Мотта, були визначені довжина стрибків носіїв при низьких температурах  $R$ , енергія переносу  $W$  та густина локалізованих станів на рівні Фермі  $N(E_F)$ :

$$R = \left(\frac{9}{8\pi N(E_F)\alpha kT}\right)^{1/4}, W = \frac{3}{8\pi R^3 N(E_F)}; N(E_F) = 4,29 \cdot 10^{50} T_0^{1/2} \frac{\sigma_0^3}{\gamma_{ph}}$$

Для зразків Y-Ge з вмістом 15 ваг.% Y та La-Ge (28 ваг.% La) величини  $N(E_F)$  визначені  $10^{24}$  і  $10^{25}$   $eV^{-1}cm^{-3}$ , відповідно. Довжина стрибків носіїв оцінена в 6,3 та 4,5 Å.

При дослідженні зразків Al-Ge (65 ваг.%Al) електропровідність незначно понижується в області гелієвих температур, однак перехід у надпровідниковий стан зафіксований не був, що пов'язано як зі складом конденсату (досліджувались плівки із вмістом металу менше критичного), так і з технічними можливостями експерименту (найнижча температура 4,2 К). Не був виявлений, очікуваний для зразків даного складу, перехід напівпровідник-надпровідник: напівпровідниковий хід залежності електропровідності (зі спаданням  $\sigma$ ) і, наступний, при подальшому пониженні температури, різкий перехід до надпровідникової провідності. Такий ефект можна спостерігати при використанні методики, яка б забезпечувала велику кількість вимірювань у вузькому температурному інтервалі, що, однак, погіршувало точність експерименту.

## ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ЯВИЩ ПЕРЕНОСУ В РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВАХ

*Яцишин Б.П.*

*Львівська комерційна академія, Львів, Україна*

Опис характеристик явищ переносу у складних багатокомпонентних аморфних середовищах у широкому температурному діапазоні повинні враховувати всі модельні представлення. Існування різноманітних типів провідності, які можуть виявляти свою превалюючу здатність до розсіювання носіїв у різних температурних діапазонах, призводить до нелінійностей та аномальностей у електрофізичних характеристиках. Вважається, що результативну величину питомого електроопору можна представити як суму опорів з різних типів провідності, згідно з правилом Маттіссена, аналогічно як у поясненні електропровідності кристалічних конденсатів. Розгляд електричних властивостей аморфних структур переважно проводять у двох температурних інтервалах – у межах низьких, додебаєвських температур та у межах високих температур ( $T \geq \Theta_D$ ). В основному це пов'язано з врахуванням впливу теплових осциляцій матеріалу на явища переносу носіїв у високотемпературній області. Проведені теоретичні дослідження, що пояснюють явища переносу носіїв в аморфних середовищах – від дифракційної моделі Займана до моттівського формування електронної структури та врахуванні розсіювання електронів провідності на локальних магнітних домішках у немагнітній матриці. На основі чого були відібрані моделі, що найбільш близько відповідають

протіканню процесів переносу в матеріалах на основі рідкісноземельних матеріалів.

Для аморфної плівки складу  $Y_{0,05}Fe_{0,07}Ge_{0,88}$  були проведені розрахунки питомого електроопору з використанням видозміненої формули Мотта

$$\rho = \rho_o \frac{\pi c(1-c)(E_A - E_B)^2 \cdot D_o(E_F - \bar{E}) + \Delta}{D_o^3(E_F - \bar{E})}$$

при значеннях температурного флуктуаційного параметру  $\Delta = 0,1$ , концентрації  $c = 0,7$ , кількістю електронів на комірку  $n=0,9$  та величинах безпорядку, для яких  $E_A - E_B = 0,8$ , а також формули електропровідності конфігураційної моделі, яка враховує ефектами розсіювання на структурних недосконалоостях матеріалу та явищами тунелювання в острівкових і гранульованих плівках

$$\rho(T) = -c \cdot \ln(k_B^2 T^2 + \Delta^2),$$

де,  $\Delta$  - щілина, що відділяє тунельні стани.

Величини електроопору, отримані розрахунками по формулі Мотта мали більш близькі значення до виміряних, що, можливо, було пов'язане з неврахуванням у конфігураційній моделі багатоконпонентності складу матеріалу.

## **АТОМНІ ДЕФЕКТИ І ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ Pb-Ga-Te**

*Бойчук В.М.*

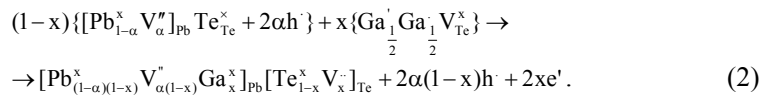
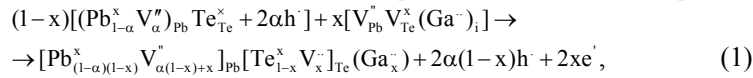
*Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,  
Івано-Франківськ, Україна*

Телурид свинцю привертає увагу дослідників у зв'язку із широкими можливостями його використання при створенні термоелектричних перетворювачів в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 К. Тверді розчини на його основі значно розширюють можливості практичного використання матеріалу [1].

Запропоновано кристалоквазіхімічні механізми утворення твердих розчинів у системі Pb-Ga-Te: PbTe-Ga [3], PbTe-GaTe [4], PbTe-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [5]. В основу методу кристалоквазіхімії покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [2].

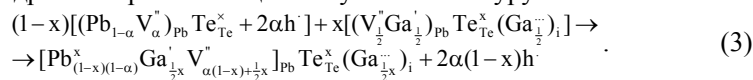


При легуванні р-типу телуриду свинцю галієм механізми вкорінення та заміщення опишуться наступними кристалоквазіхімічними рівняннями:



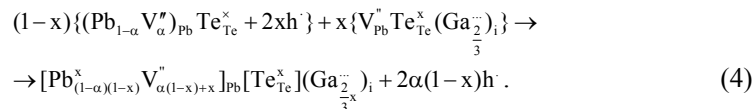
З рівнянь (1) та (2) видно, що легуюча домішка галію є ефективним донором. При механізмі заміщення відбувається добудова катіонної підґратки, яка веде до виникнення, за принципом Ле-Шательє, вакансій телуру  $V_x^{\cdot}$ , що буде призводити до зменшення концентрації дірок та зростання вільних носіїв негативного заряду. При механізмі вкорінення відбувається зростання вільних носіїв негативного заряду. Спостережуване на експерименті зменшення параметра ґратки, при початковому введенні галію підтверджує перевагу механізму заміщення атомами галію вакансій свинцю.

В системі PbTe-GaTe донорна дія обумовлена аналогічними механізмами, але є різниця у протіканні цих процесів: до 0,5 мол.% GaTe переважає заміщення атомами галію вакансій свинцю – октаедричних порожнин, при 0,5-5 мол.% GaTe переважаючу роль відіграє заміщення іонами  $Ga^{+1}$  октаедричних порожнин, і вкорінення  $Ga^{+3}$  у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру PbTe:



Аналіз експериментальних результатів концентраційних залежностей параметра ґратки та термоелектричних властивостей підтверджує переважання механізму вкорінення галію у міжвузля аніонної підґратки телуриду свинцю.

Кристалоквазіхімічне рівняння взаємодії дефектів у цьому випадку буде:



При цьому, як видно із (4) галій проявляє акцепторну дію.

Аналогічні результати отримані при легуванні n-PbTe вищевказаними сполуками.

Автор висловлює щирю вдячність професору Д.М. Фреїку за постановку задачі та обговорення результатів.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Наука. М., 194 с. (1975).
- [2] С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. // Фізика і хімія твердого тіла, 1(1), сс. 131-134 (2000).
- [3] В.М. Бойчук. Кристалоквазіхімічний зміст галію у телуриді свинцю // Фізика і хімія твердого тіла, 4(1), сс. 58-63 (2003).
- [4] Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук. Власні атомні дефекти кристалічної структури і фізико-хімічні властивості твердого розчину  $PbTe-GaTe$  // Фізика і хімія твердого тіла, 3(4), сс. 601-605 (2002).
- [5] Л.Й. Межилівська, В.М. Бойчук, В.В. Борик. Атомні дефекти і фізико-хімічні властивості твердого розчину  $PbTe-Ga_2Te_3$  // Фізика і хімія твердого тіла, 3(3), с. 418-422 (2002).

## **ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ І КРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК СПОЛУКИ $Gd_2Fe_{17}$**

*Присяжнюк В.І., Миколайчук О.Г.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Структура, термічна стійкість та кінетика фазових перетворень плівок сполуки  $Gd_2Fe_{17}$ , одержаних термічним випаровуванням у вакуумі вивчалась на електроннографі  $ЭГ-100$  та електронному мікроскопі УЭМВ-100К. Спочатку досліджувались плівки осаджені на ситалових підкладках при кімнатній температурі. Як показали електроннографічні дослідження, при таких умовах осадження формуються аморфні плівки.

Термічна стійкість аморфних плівок сполуки  $Gd_2Fe_{17}$  вивчалась в колоні мікроскопу з використанням приставки ПРОН-2 шляхом їх нагріванням зі швидкістю  $10K/xв$ . Виявлено, що найбільш інтенсивні дифракційні максимуми, які відповідають гексагональній модифікації  $Gd_2Fe_{17}$ , з'являються при температурі  $820 K$ .

Плівки  $Gd_2Fe_{17}$ , одержані при  $T_n=500 K$ , були аморфно-кристалічні. На електроннограмах поряд з широкими дифузними гало від аморфної матриці є дифракційні максимуми від полікристалічної фази. Встановлено, що близько половини об'єму плівки становить аморфна фаза. В масивному стані сполука  $Gd_2Fe_{17}$  існує в двох структурних модифікаціях (ромбоедрична модифікація – структура типу  $Th_2Zn_{17}$  і гексагональна модифікація – структура типу  $Th_2Ni_{17}$ ) Нами порівнювались значення міжплощинних віддалей з міжплощинними віддальми обох структурних модифікацій масивної сполуки  $Gd_2Fe_{17}$ . Як показало порівняння, розмиті дифракційні лінії досліджуваної плівки  $Gd_2Fe_{17}$  формуються, в основному, з груп близько розміщених інтенсивних рефлексів гексагональної модифікації  $Gd_2Fe_{17}$ .

Блиькість значень міжплощинних віддалей, які відповідають найбільш інтенсивним групам дифракційних максимумів гексагональної та ромбоєдричної модифікацій кристалічної сполуки  $Gd_2Fe_{17}$ , дає підставу вважати, що в досліджуваній плівці присутня певна частка кристалітів ромбоєдричної фази. Присутність в досліджуваній плівці кристалітів обох структурних модифікацій приводить до взаємного блокування росту кристалітів обох модифікацій в процесі кристалізації плівок, що зумовлює дрібнодисперсність плівок, а також високу стабільних аморфних плівок при нагріванні.

Температурні залежності електропровідності аморфних плівок  $Gd_2Fe_{17}$  мають напівпровідниковий характер, енергія термічної активації та температурний коефіцієнт опору відповідно дорівнюють  $8.09 \cdot 10^{-3}$  eV і  $-3.21 \cdot 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>. Значення термоелектрорушійної сили до і після відпалу становили -1.28 і -1.68 мкВ/К. Довготривала витримка при кімнатній температурі в атмосфері повітря (протягом 1 року) не приводить до суттєвих змін у значеннях та температурних залежностях електропровідності та термоелектрорушійної сили.

### OPTICAL PROPERTIES OF THE Er-DOPED GLASSES WITH 3CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3GeO<sub>2</sub> COMPOSITION

*Padlyak B.<sup>1</sup>, Kukliński B.<sup>2</sup>, Buchynskii P.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Department of Physics, Academy of Bydgoszcz, Bydgoszcz, Poland*

<sup>2</sup> *Institute of Experimental Physics, University of Gdańsk, Gdańsk, Poland*

<sup>3</sup> *L'viv Institute of Materials, SRC "Karat", L'viv, Ukraine*

The development of Er<sup>3+</sup> lasers and amplifiers in optical fibres for telecommunications gives rise the intensively optical and spectroscopic investigations of the Er-doped glasses and crystals. In the present work for the first time the optical spectra (absorption, emission and luminescence excitation) of the Er-doped (amount of Er – 0.7 wt. %) glasses with garnet Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (or 3CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3GeO<sub>2</sub>) composition were investigated in the UV – visible spectral range at room and liquid nitrogen temperatures. The glass samples for investigation were prepared by conventional high-temperature synthesis. By optical and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy it was shown that the erbium is incorporated into the glass network as Er<sup>3+</sup> ions (4f<sup>11</sup> – electron configuration, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> – free-ion ground state), exclusively.

All observed transitions of the Er<sup>3+</sup> ions in optical spectra of the Er-doped glasses with 3CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3GeO<sub>2</sub> composition are identified. The Er<sup>3+</sup> optical absorption and luminescence spectra have been analysed and described in the framework of Judd-Ofelt theory. Optical spectra of the Er<sup>3+</sup> ions in the 3CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3GeO<sub>2</sub> glasses are quite similar to Er<sup>3+</sup> optical spectra in other oxide

glasses and crystals and are characterised by statistically distributed local crystal field parameters. Incorporation peculiarities and spectroscopic properties of Er ions in the CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glass network in comparison with other Er-doped glasses and crystals have been discussed.

This work has been partly supported by grant BW / 2003 of the Academy of Bydgoszcz.

## THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE FORMATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE RZn<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub> COMPOUNDS

*Salamakha L.P., Mudryi S.I.*

*Ivan Franko L'viv National University, Lviv, Ukraine*

The RZn<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub> samples (R=La, Ce, Sm, Yb) were synthesized by reaction sintering. Proper amounts of powders were compacted and sealed in evacuated silica capsules. The purity of starting materials was 99.9 wt. %. After slowly heating to 800 °C and cooling in cold water (1<sup>st</sup> stage), the pellets were reground under C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, recompact and annealed at 600 °C for 150 h (2<sup>nd</sup> stage). The samples were studied by X-ray powder diffraction at every stage of thermal treatment. The data were collected from the samples using an automatic diffractometer DRON 4 (CuK<sub>α</sub> radiation) in the range 20° ≤ 2θ ≤ 120° with a step size of 0.02° and counting time 20 seconds per step.

Rietveld refinement was performed using FULLPROF 98 program. Two structural modifications of the RZn<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub> compounds were observed when R is La, Ce and Sm (Table 1). At 600°C the compounds crystallize in the tetragonal HfCuSi<sub>2</sub> structure type whereas the orthorhombic NdAgAs<sub>2</sub> structure type was found to form at 800°C. Slight shift of atoms in the structure of HfCuSi<sub>2</sub> (P4/nmm space group) leads to the lowering of symmetry (Pmmn space group). Similar transformation was noticed for the RAgAs<sub>2</sub> compounds nevertheless in contrast to presented in this paper experiment, the polymorphic modification was caused by the replacement of rare earth metal.

These two related structures and RM<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ternary antimonides (space group P4/nmm) belong to the class N 9 after Kropyakevich classification and are formed by interconnecting tetragonal antiprisms. In the HfCuSi<sub>2</sub> structure, a portion of tetragonal antiprisms is unfilled. The outer deformation of this structure leads to the formation of two new structure types – NdAgAs<sub>2</sub> and Pr<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>As<sub>6</sub>.

No isotypic compounds have been observed in the Yb containing samples annealed at 600° C and 800° C. The phase analyses of the X-ray powder patterns revealed the presence of two phases in the YbZn<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub>: YbZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> structure type, space group P-3m1, a=0.44196(6) nm, c=0.741913(11) nm) and

YbSb<sub>2</sub> (ZrSi<sub>2</sub> structure type, space group Cmc<sub>2</sub>m, a=0.45536(1) nm, b=1.67039(4) nm, c=0.42648(1) nm).

Table 1. Crystallographic data for the compounds RZn<sub>1-x</sub>Sb<sub>2</sub> (R=La, Ce, Sm)

Compound	Structure type	Space group	Lattice parameters, nm		
			a	b	c
LaZn <sub>0.6</sub> Sb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	P4/nmm	0.43893(2)		1.05072(5)
	NdAgAs <sub>2</sub>	Pmmn	0.43795(1)	0.44023(1)	1.05047(2)
CeZn <sub>0.8</sub> Sb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	P4/nmm	0.43624(2)		1.04136(6)
	NdAgAs <sub>2</sub>	Pmmn	0.43493(1)	0.43743(1)	1.04077(2)
SmZn <sub>1-x</sub> Sb <sub>2</sub>	HfCuSi <sub>2</sub>	P4/nmm	0.42997(2)		1.02726(3)
	NdAgAs <sub>2</sub>	Pmmn	0.42886(2)	0.43130(2)	1.02636(5)

## КРИСТАЛИ КАЛЬЦІЙ-ГАЛОГЕРМАНАТУ З ЧАСТКОВИМ КОМПОЗИЦІЙНИМ РОЗУПОРЯДКУВАННЯМ ГРАТКИ

*Шевчук В.Н.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

E-mail: [shvchuk@wups.lviv.ua](mailto:shvchuk@wups.lviv.ua)

До ацентричних кристалів структурного типу тригонального кальцій-галогерманату Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (КГГ) спрямована увага дослідників у зв'язку з перспективою широкого практичного застосування таких сполук [1-3]. Недавно [4] синтезовано ряд нових чотирикатионних оксидів зі структурою КГГ. Фізичні властивості монокристалів типу КГГ вивчені недостатньо. Дослідження електрофізичних характеристик кристалів КГГ та їх аналогів знаходяться на початковій стадії [2,5], або зовсім відсутні. Однак, саме електричні властивості та їх температурні залежності несуть важливу інформацію про локальні порушення структури, відображають прояв композиційного розупорядкування, властивого КГГ та ізоструктурним до нього сполукам.

Структуру КГГ можна описати [1] як змішаний каркас із тетраедрів двох сортів: 2d (симетрія 3) і 3f (симетрія 2) і октаедрів 1a (симетрія 32), в пустотах якого на тому ж рівні по z, що і октаедри, знаходяться великі катіони в позиціях 3e (симетрія 2). Тетраедри утворюють шари, які чергуються по осі c з шарами із октаедрів і томсонів-ських кубів. Статистичне заповнення катіонних позицій (у випадку КГГ – 1a і 3f у певному співвідношенні відповідно іонами Ga<sup>3+</sup> та Ge<sup>4+</sup>) зумовлює композиційний безпорядок. Таке часткове розупорядкування структури можна розглядати як проміжний випадок між “ідеально” впорядкованим кристалом з однаковими катіонами в однотипних кисневих полідрах і склоподібним (невпорядкованим) станом.

В роботі на основі досліджень електрофізичних властивостей (провідності, термоактивованих струмів поляризації та деполяризації, діелектричної проникності, діелектричних втрат) кристалів, вирошених методом Чохральського, розглядаються основні закономірності релаксаційних процесів, пов'язаних з міграцією зарядів та орієнтаційними ефектами дипольної природи. Зміна температури викликає в КГГ нетипову поведінку фізичних властивостей матриці. Виявлено область (100-500 К) з активними релаксаційними процесами. У кристалах КГГ характерними є максимуми вимірюваних величин при температурах 370 і 450 К. Термоструми КГГ містять як гетеро-, так і гомозарядові піки. Формуванню поляризаційних зарядів, очевидно, сприяє розвинутий спектр локальних станів і дипольних релаксаторів, характерних для сполук з позиційною неупорядкованістю ґратки. На основі експериментальних даних обговорюються моделі основних релаксаторів та вплив міри розупорядкування окремих катіонних підґраток на властивості досліджуваних кристалів.

- [1] Физика и спектроскопия лазерных кристаллов /Под ред. А.А.Каминского. М., Наука, 1986, 272 с.
- [2] Носенко А.Е., Шевчук В.Н. ФТТ, 39 (1997) 871-876.
- [3] Милль Б.В., Белоконова Е.Л., Фукуда Т. ЖНХ, 43 (1998) 1270-1277.
- [4] Милль Б.В. ЖНХ, 47 (2002) 812-814.
- [5] Носенко А.Є., Шевчук В.Н. Перша українська школа-семінар УШФС-1. Тези доповідей. Львів, Україна, 26-28 серпня 1999 р. С. 103.

### **ТЕРМОЕЛЕКТРОРУШІЙНА СИЛА ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ $\text{In}_4\text{Se}_3$**

*Савчин В.П.<sup>1</sup>, Демків Л.С.<sup>1</sup>, Стахіра Й. М.<sup>1</sup>, Демків Т.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна  
E-mail: savchyn@wups.lviv.ua*

<sup>2</sup> *Львівська державна академія ветеринарної медицини ім. С.З.Гжицького,  
Львів, Україна E-mail: demkiv@wups.lviv.ua*

Монокристалом  $\text{In}_4\text{Se}_3$  властива значна анізотропія кінетичних коефіцієнтів і складні температурні залежності, незвичність яких проявляється в наявності двох зламів у області власної провідності з енергією активації  $\sim 0,82$  та  $0,64$  еВ і у можливості багаторазової інверсії коефіцієнтів Холла та термо-е.р.с. [1]

Проведено чисельний розрахунок температурних залежностей термо-е.р.с.  $\alpha(T)$  на основі зонної структури  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , яка розрахована у роботах [2, 3] для області зонної провідності, вважаючи, домішки повністю

іонізовані. Зона провідності складається з двох підзон, розділених енергетичним проміжком ( $\epsilon_n = 0,17$  еВ). Нижня  $n1$  локалізована у центрі зони Бріллюена (точці  $\Gamma$ ), верхня  $n2$  – у точці  $Z$ . Валентна зона також складається з верхньої ( $p1$ ) та нижньої ( $p2$ ) підзон з енергетичним проміжком між ними  $\epsilon_p = 0,05$  еВ. Ширина забороненої зони  $\epsilon_g = 0,64$  еВ. Енергія відраховувалась від дна нижньої підзони зони провідності.

При розсіянні на акустичних фонах у невиродженому  $\text{In}_4\text{Se}_3$  сумарну термоелектрорушійну можна представити у вигляді:

$$\alpha(T) = \frac{k_0}{e} \left[ -\sigma_{n1} \left( 2 - \frac{\xi}{k_0 T} \right) - \sigma_{n2} \left( 2 - \frac{\xi - \epsilon_n}{k_0 T} \right) + \sigma_{p1} \left( 2 + \frac{\xi + \epsilon_g}{k_0 T} \right) + \sigma_{p2} \left( 2 + \frac{\xi + \epsilon_g + \epsilon_p}{k_0 T} \right) \right],$$

де  $\sigma_{n1}$ ,  $\sigma_{n2}$ ,  $\sigma_{p1}$ ,  $\sigma_{p2}$  - парціальні провідності підзон зони провідності та валентної зони,  $\xi$  - рівень Фермі,

Результати показали, що форма кривих  $\alpha(T)$  та зміна знаку термо-е.р.с. залежать від ступеня компенсації й обумовлена перерозподілом вкладу різних підзон зі зміною температури. Найбільш складний характер кривої спостерігається для випадку сильної компенсації, де  $\alpha(T)$  двічі змінює знак.

- [1] Савчин В.П. Особенности кинетических свойств кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  //ФТП. –1981. –Т. 15, №7. -С.1430-1432.
- [2] Берча Д.М., Митин О.Б., Хархалис Л.Ю., Берча А.И. Природа особенностей зонного спектра кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  //ФТТ. –1995. -Т.37, № 11. -С.3233-3239.
- [3] Берча Д.М., Хархалис Л.Ю., Митин О.Б. Энергетичні стани та особливості кінетичних властивостей кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і  $\text{BiSeI}$  //УФЖ. -1995. –Т.40, № 7. –С.729-733.

## СИСТЕМА Gd-Si-In

*Тиванчук Ю.Б., Каличак Я.М.*

*Львівський національний університет ім Івана Франка, Львів, Україна*

Система Gd-Si-In досліджена в повному концентраційному інтервалі при температурі 870 К. Нами було синтезовано 36 потрійних і подвійних сплавів масою 1 г. Для їх виготовлення використовували гадоліній (ГдМ-1) – 0,9986 мас. часток Gd, індій (In0) - 0,99999 мас. часток In та монокристалічний силіцій з чистотою не менше 0,9999 мас. часток Si. Зразки сплавили у електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Їх відпал проводили протягом 720 год у вакуумованих кварцових ампулах у муфельній печі.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Gd-Si-In при температурі 870 К побудовано на основі рентгенофазового (камери РКД-57.3, CrK – випромінювання і порошковий дифрактометр ДРОН-2.0, FeK $\alpha$ – випромінювання) та мікроструктурного (металмікроскоп НЕОПHOT-30) аналізів сплавів. При 870 К підтверджено існування бінарних сполук: Gd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (структурний тип Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), GdSi (FeB), Gd<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> (AlB<sub>2</sub>), GdSi<sub>2</sub> ( $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>), Gd<sub>2</sub>In (Ni<sub>2</sub>In), Gd<sub>5</sub>In<sub>3</sub> (W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), GdIn (CsCl), Gd<sub>3</sub>In<sub>5</sub> (Pu<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>), GdIn<sub>3</sub> (AuCu<sub>3</sub>). Виявлено існування твердого розчину заміщення на основі сполуки Gd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, що простягається по ізоконцентраті 0,625 ат. часток Гадолінію до ~0,07 ат. часток Індію. Решта бінарних сполук не мають помітних областей гомогенності. У системі виявлено одну сполуку Gd<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>In<sub>6</sub>, ізотруктурну до сполуки Sm<sub>11</sub>Ge<sub>4</sub>In<sub>6</sub>, просторова група I4/mmm [1]. Періоди елементарної комірки для Gd<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>In<sub>6</sub> становлять:  $a=1,1627(3)$  і  $c=1,6346(8)$  нм.

Сполука Gd<sub>11</sub>Si<sub>4</sub>In<sub>6</sub> перебуває в рівновазі з фазами Gd<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, GdSi, Gd<sub>3</sub>In<sub>5</sub>, GdIn і Gd<sub>3</sub>In<sub>5</sub>. При малих концентраціях Гадолінію існують рівноваги GdSi<sub>2</sub>– In, Gd<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>– In та Gd<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>– GdIn<sub>3</sub>, GdSi – GdIn<sub>3</sub>.

- [1] Тиванчук Ю.Б., Міліянчук Х.Ю., Заремба В.І., Степень-Дамм Ю., Каличак Я.М. Взаємодія компонентів в системах Sm-{Si,Ge}-In при 870 К // Укр. хім. журнал. 2001. Т.67. №11. С.15-18.

### **L<sub>3</sub> АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СТРУКТУРИ CeAl<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>**

*Стець І.Н., Синюшко В.Г., Белан Б.Д., Кужель Б.С., Матвійшин І.М.  
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Методами рентгенівської емісійної та абсорбційної спектроскопії досліджені параметри електронної структури сполук із проміжною валентністю (ПВ) : ступінь заселеності  $f$ -станів іонів рідкісноземельних елементів (Ce, Eu, Yb), структуру і порядок чергування у валентній смузі електронних станів різної симетрії атомів компонентів та їхній зарядовий стан. Установлено закономірності формування і зміни валентного стану іонів РЗЕ в залежності від характеру ближнього оточення. Моделювання такого оточення здійснювалося синтезом сполук RM<sub>2</sub>X<sub>2</sub> – типу (R = Ce, Eu, Yb; M = 3d-перехідний метал; X-Si, Ge), сполук перемінного складу RM<sub>2-x</sub>X<sub>2+x</sub> і твердих розчинів заміщення на їх основі.

Спектри рентгенівського поглинання Європію в області L<sub>3</sub> - краю від сплавів сполуки EuCu<sub>2-x</sub>Ge<sub>2+x</sub> мають однакову форму із одним максимумом, положення якого в межах помилки експерименту не змінюється при Ge->Cu заміщенні і збігається із значенням енергії максимуму поглинання для



сполуки  $\text{EuNiGe}_3$ , в якій, як відомо із інших методів досліджень валентного стану атомів РЗЕ, європій має валентність  $\text{Eu}^{+2}$ . Це дає підставу стверджувати, що у всій області гомогенності сполуки  $\text{EuCu}_{2-x}\text{Ge}_{2+x}$  атоми європію знаходяться у валентностабільному стані і не чутливі до зміни ближнього оточення.

Концентраційна залежність ефективної валентності європію при  $\text{Si} > \text{Cu}$  заміщенні в  $\text{EuCu}_{2-x}\text{Si}_{2+x}$  має плавний характер, і при цьому відбувається електронний фазовий перехід іонів європію із стану міжконфігураційних флуктуацій в  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  до валентностабільного стану  $\text{Eu}^{+2}$  у  $\text{EuCuSi}_3$ .

В  $\text{EuCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  валентний перехід іонів європію із стану проміжної валентності до стану  $\text{Eu}^{+2}$  характеризується рядом особливостей. При  $0 < x < 0,1$  значення ефективної валентності є близькими до величини 2,41 у  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$ , при  $x = 0,2$  відбувається різке зменшення валентності до  $\nu_{ef} = -2,17$  з подальшою стабілізацією європію в стані  $\text{Eu}^{+2}$  при  $x = 0,6$ .

На концентраційній залежності  $\nu_{ef}(x)$  для сплавів системи  $\text{Eu}(\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$  виділяються дві ділянки: перша при  $0 < x < 0,4$ , де значення ефективної валентності європію близькі до значення 2,41, як у  $\text{EuCu}_2\text{Si}_2$  і друга ( $0,6 < x < 1$ ) із величиною  $\nu_{ef} = 2,28$ , як у сполуці  $\text{EuPd}_2\text{Si}_2$ . Валентний перехід відбувається при  $x = 0,5$ , що відповідає еквіатомному вмісту  $\text{Cu}$  і  $\text{Pd}$  в найближчому оточенні атомів європію. Таким чином, збільшення концентрації одного з компонентів приводить до стабілізації європію в стані з ефективною валентністю, яка характерна для сполуки із максимальним вмістом цієї компоненти.

## РЕНТГЕНІВСЬКІ ЕМІСІЙНІ СПЕКТРИ І ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА СПОЛУК СКЛАДУ $\text{R}(\text{Ni},\text{Si})_{13}$ .

*Стець І.Н., Синюшко В.Г., Белан Б.Д., Кужель Б.С., Жук Т.В.  
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Методами рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської емісійної, абсорбції та фотоелектронної спектроскопії проведено дослідження кристалічної структури і електронно-енергетичного спектру сполук формульного складу  $\text{R}(\text{Ni},\text{Si})_{13}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ).

Виявлені кореляції параметрів електронної структури з особливостями температурних залежностей термоелектрорушійної сили  $\alpha(T)$  та магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$ .

Методом рентгенівської  $L_3$ -абсорбційної спектроскопії встановлено, що в області гомогенності сполуки  $\text{Eu}(\text{Ni},\text{Si})_{13}$  заміщення атомів кремнію атомами нікелю супроводжується зменшенням ефективної валентності  $\text{Eu}$  від значення  $\nu_{ef} = +2,42$  для складу  $\text{EuNi}_{8,7}\text{Si}_{4,3}$  до  $\nu_{ef} = +2,1$  для  $\text{EuNi}_{4,2}\text{Si}_{8,8}$ .

Характер ходу температурних залежностей  $\alpha(T)$  і  $\chi(T)$  вказує на те, що підгратка Європію утворює Кондо - гратку. При зменшенні ефективної валентності спостерігається зменшення абсолютного значення максимальної термоелектрорушійної сили  $\alpha(T)$ .

Заповнену частину валентної смуги сплаву складу  $\text{EuNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$  можна умовно розділити на три підсмуги, що взаємно перекриваються. Дно валентної смуги утворене  $s$ -станами кремнію; степінь локалізації останніх залежить від вмісту  $d$ -елемента. Тут формуються електронні стани, що здійснюють напрямлені  $\text{Si-Si}$  зв'язки. Середня по енергії частина валентної смуги заповнена  $p$ -станами кремнію та перехідного матеріалу, помітний також вклад в цю область  $s$ -станів  $\text{Si}$  і  $d$ -станів металу. В цій області формується, в основному  $\text{Ni-Si}$  зв'язки. Найбільш високо енергетичну, енергетично близьку до рівня Фермі смугу, утворюють  $d$ - стани перехідного металу. деякий вклад в цю область вносять його ж  $p$ - стани, а також  $p$ - стани кремнію. Електрони, які знаходяться в цьому діапазоні енергій беруть участь у формуванні в основному  $\text{Ni-Ni}$  і частково  $\text{Eu-Ni}$  та  $\text{Eu-Si}$  - зв'язків.

Зменшення вмісту  $d$ -елемента викликає перебудову всього електронно-енергетичного спектру: в основному, це відбувається за рахунок зсуву в середину валентної  $s$ -станів кремнію від дна зони і зсуву максимуму  $d$ -станів від рівня Фермі, що корелює із зміною ефективної валентності Європію і може бути наслідком зменшення  $\text{Eu-Ni}$  і посилення  $\text{Eu-Si}$  взаємодії.

Встановлено, що в сполучі  $\text{CeNi}_{8,5}\text{Si}_{4,5}$  атоми церію також знаходяться у валентно-нестабільному стані з часовою флуктуацією, на що вказують результати дослідження спектрів поглинання та температурна залежність  $\alpha(T)$ .

На відміну від сполук церієм та Європієм в сполучі  $\text{SmNi}_{8,7}\text{Si}_{4,3}$  найбільш ймовірно реалізується стан із просторовою флуктуацією валентності атомів самарію.

## РОЗРАХУНОК КОЕФІЦІЄНТА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РОЗПЛАВУ $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ІЗ НЕРЖАВІЮЧИМИ СТАЛЯМИ

*Дурягіна З.А.<sup>1</sup>, Луцишин Т.І.<sup>2</sup>, Мудрий С.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Структурно-енергетичний стан поверхні конструкційного матеріалу впливає на процес його фізико-хімічної взаємодії з евтектичним розплавом. В свою чергу коефіцієнт поверхневого натягу розплаву

пов'язаний з в'язкістю розплаву, режимами ізотермічних випробувань та визначається його внутрішньою будовою.

Різний структурний стан поверхні нержавіючих сталей може бути сформований в результаті опромінення поверхні висококонцентрованими потоками енергії з одночасним внесенням легувальних елементів. В такий спосіб змінюється не тільки структура та напружений стан, але й шорсткість поверхні, що змінює адгезійні властивості розплаву. Тому цікаво визначити і порівняти коефіцієнти поверхневого натягу евтектичного розплаву  $Li_{17}Pb_{83}$  в залежності від стану поверхні сталей та температури розплаву.

Як відомо із теорії рівноважних рідин, коефіцієнт поверхневого натягу розраховується виходячи з наступного рівняння:

$$\sigma = \frac{8\pi}{\rho} \int_0^{\infty} g(r) \frac{d\varphi(r)}{dr} r^4 dr \quad (1)$$

де  $g(r)$  – парна кореляційна функція,  
 $\varphi(r)$  – потенціал парної взаємодії.

Розрахунки проводились з використанням потенціалу міжатомної взаємодії що визначався на основі теорій гіперланцюгового наближення та Перкуса-Йєвіка. Для порівняння використовувались потенціал Ленарда-Джонса.

Аналізуючи вище наведені моделі розрахунку коефіцієнта поверхневого натягу показана доцільність використання наближення теорії Перкуса-Йєвіка яке представлено рівнянням:

$$\varphi(r) = kT \left( 1 - \frac{c(r)}{g(r)} \right), \quad (2)$$

де  $c(r)$  - пряма кореляційна функція, яка визначається рівнянням

$$c(r) = \frac{4\pi\rho}{r} \int_0^{\infty} \left( \frac{1-a(q)}{a(q)} \right) \sin(qr) dr,$$

де  $a(q)$  – структурний фактор розплаву.

Описана методика використовувалась для розрахунків коефіцієнта поверхневого натягу розплаву  $Li_{17}Pb_{83}$  при температурах 593, 653 та 673К, що працював в контакт з нержавіючими сталями у вихідному стані та після лазерного легування поверхні.

Достовірність використаної методики розрахунку підтверджується збіжністю інтегралу (1) при змінній верхній межі інтегрування. Розрахунки на основі гіперланцюгового наближення та потенціалу Ленарда-Джонса не дають достатньо швидкої збіжності потенціалу парної взаємодії до нуля.

## АПРІОРНИЙ РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ .

*Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н.  
Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна*

Тверді розчини  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  є перспективними для виготовлення біполярних інтегральних схем на гетеропереходах. Тому дослідження їхніх фізичних властивостей провадиться нині як для масивних так і для плівкових зразків [1]. Ниткоподібні кристали  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  легуються різними домішками (В, Р, As, Au та ін.) [2] з метою пошуку ефективних чутливих елементів сенсорів, зокрема тензоперетворювачів.

Нині тверді розчини досліджуються за допомогою модельних напівемпіричних псевдопотенціалів [3] у наближенні віртуального кристала (VCA). Априорні розрахунки їхньої електронної структури покищо є рідкісними [4].

Метою даної роботи є априорний розрахунок залежності параметрів електронної енергетичної структури твердих розчинів  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  від концентрації  $x$ . Він виконаний без використання експериментальних даних у змішаному базисі, що складається з функцій Блоха і плоских хвиль.

Електронну енергетичну структуру твердих розчинів  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  розрахована нами для різних значень  $x$ . При переході від складу  $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$  до складу  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$  дно зони провідності в точці  $\Gamma$  піднімається на 0.02 еВ, а дно валентної зони опускається на 0.09 еВ. Розщеплення рівнів валентної зони складу  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$  на напрямку X-W ще зменшується і стає таким же, як для складу  $\text{Si}_{0.125}\text{Ge}_{0.875}$ . Розщеплення найнижчих рівнів валентної зони у точці W зони Брилюена сполуки  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$  становить 0.26 еВ, розщеплення найнижчих рівнів валентної зони у точці K становить 1.04 еВ. Для складу  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$  різниця між трикратно виродженими рівнями дна зони провідності і наступним найнижчим рівнем зони провідності у точці  $\Gamma$  становить 0.34 еВ.

Виявлено плавну зміну значень енергетичних рівнів зі зміною складу твердого розчину  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Так розраховані у змішаному базисі значення енергії дна валентної зони в точці  $\Gamma$  змінюється від -12.38 еВ для складу  $\text{Si}_{0.125}\text{Ge}_{0.875}$  до значення -11.81 еВ для складу  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$ . Ширина забороненої зони в точці  $\Gamma$  змінюється від 1.28 еВ для складу  $\text{Si}_{0.125}\text{Ge}_{0.875}$  до значення 2.89 еВ для складу  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$ .

Встановлено, що крім плавної зміни енергетичних зон в залежності від складу твердих розчинів  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , спостерігається розщеплення рівнів валентної зони на напрямку X-W. Це розщеплення посилюється при переході від складу  $\text{Si}_{0.125}\text{Ge}_{0.875}$  до складу  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  і далі зменшується при переході до складу  $\text{Si}_{0.875}\text{Ge}_{0.125}$ . Слід зазначити, що для чистих матеріалів Si і Ge таке розщеплення на напрямку X-W відсутнє. Таким чином, різниця

атомних потенціалів Si і Ge, за умови, що їхні концентрації є рівними, приводить до максимального розщеплення рівнів валентної зони на напрямку X-W.

- [1] N. Aoki, K. Nara, and Y. Ochiai. //Phys. stat. sol. 2000.(b) 218.- P.5-9.
- [2] Байцар Р.І., Варшава С.С., Островський І.П. //“Електроніка”- Вісник ДУ “Львівська політехніка”. 1999. №382.- С.3-7.
- [3] G. Boehm and K. Unger // Phys. stat. sol. 1999.(b) 216.-P. 961-973.
- [4] Zhu X. and Louie S.G. // Phys.Rev. 1991.Vol.B 43. №12.-P.14142-14156.

## **ДВОХФАЗНІ СПЛАВИ НА Fe-Ni-Cr-ОСНОВІ, ЛЕГОВАНІ Al, Ti, W, V, Mo і Co**

*Поліщук М.О.  
НВФ “ТЕХНОМЕТ”, Львів, Україна*

Досліджено механізм та кінетику фазових перетворень в нанесених антикорозійних покриттях з сформованою аустенітно-феритною структурою та їх стійкість гідроабразивному зношуванню в процесі експлуатації технологічного обладнання в агресивних середовищах переробки гірничорудної сировини.

Встановлено, що зміна механічних властивостей складнолегованих аустенітно-феритних сплавів на залізо-нікель-хромовій основі з домішками легуючих елементів в кількості дещо більшій стехіометричного складу при обробці в інтервалі 550-600С викликана дисперсійним твердінням перенасиченого фериту. Про це свідчить факт того, що розшарування Fe-Cr фериту викликає крихкість сплаву при температурах вищих 475С, а підвищення зносостійкості обумовлюється попереднім виділенням інтерметалідних фаз легуючих елементів.

Відмічено, що якщо в двох- і більше фазному сплаві кількість надлишкових легуючих елементів в твердому розчині недостатня для виділення інтерметалідних фаз, то появу крихкості при будь-якій термообробці визначатиме 475С. Зміцнення сплавів, які складаються з двох і більше фаз та з структурою зістареного мартенситу, може бути обумовлене мартенситним перетворенням метастабільного аустеніту при звичайних температурах або в результаті холодного деформування поверхневого шару.

Нашими дослідженнями експериментально встановлено, що високотемпературний інтервал зміцнення обумовлюється утворенням  $\sigma$ -фази, висока швидкість процесу зародження якої в складнолегованих багатофазних сплавах спричинена тим, що розпад  $\delta$ -фериту в них протікає з утворенням суміші  $\sigma+\gamma$ -фаз, які значно різняться за своїми

властивостями від вихідної. Це зумовлює значну різницю їх вільних енергій на відміну від чисто феритних структур, в яких перетворення можливе по схемі  $\delta \rightarrow \sigma + \delta'$ , що необхідно враховувати при моделюванні процесів проведення обробки робочої поверхні деталей для покращення їх фізико-хімічних і механічних властивостей. Досягнення значної твердості, міцності та зносостійкості досягається збільшенням кількості інтерметалідної фази при підвищенні вмісту W, Mo, Co та дисперсністю частинок цих фаз.

Було також встановлено, що поява крихкості в досліджуваних сплавах при низькотемпературній обробці спостерігалась при розшаруванні твердого розчину залізохромистого фериту або при дисперсійному твердінні феритної складової з виділенням інтерметалідних фаз.

## **ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРУ Fe-Ni-V СПЛАВІВ**

*Поліщук М.О., Шперун В.М.  
НВФ "ТЕХНОМЕТ", Львів, Україна*

В роботі приведено результати впливу сумісного легування нікелем і ванадієм на старіння залізонікелевого мартенситу і зміну комплексу фізико-механічних властивостей. Встановлено основні структурні зміни на різних стадіях старіння мартенситу та їх взаємозв'язок зі зміною міцності, пластичності та в'язкості.

Встановлено, що при рівноважній розчинності ванадія в  $\alpha$ -Fe понад 25,0 ваг.% не вдається визначити їх взаємний перерозподіл атомів з вмістом до 10,0% V майже до 800С, - лише в межах еквіатомного складу в подвійній системі Fe-V виявлено  $\sigma$ -фазу.

Ванадій, як і ряд інших легуючих елементів викликає старіння мартенситу і являється феритоутворюючим елементом і реалізація мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення в сплавах з вмістом ванадія можлива тільки при додатковому легуванні нікелем, марганцем, кобальтом, які збільшують концентраційну область існування твердих розчинів з ГЦК ґраткою. Відмічено, що нікель зменшуючи розчинність багатьох елементів в  $\alpha$ -фазі сприяє підвищенню в'язкості сплавів, зміцнених за рахунок виділення інтерметалідних фаз.

Отримані результати зміни механічних властивостей і структурних рентгенівських досліджень сплавів з вмістом в них 5,0 %Ni і 7,0%V приводить лише до часткової реалізації  $\gamma \rightarrow \alpha$  перетворення по мартенситному механізму. Структура такого сплаву після загартування складається з зерен фериту і кристалів мартенситу, а при вмісті в сплаві

10,0%V – набуває феритну будову. Збільшення вмісту нікеля понад 10,0% значно розширює область існування  $\gamma$  - фази і після загартування їх структура в основному містить лише кристали мартенситу. Крім того в даних сплавах при послідовному нагріві до 700С не було виявлено зміцнення  $\alpha$ -фази, що вказувало б на протікання процесів старіння. Ефективність зміцнення мартенситу при нагріві зростає зі збільшенням концентрації нікеля і ванадію в сплавах в певних концентраційних співвідношеннях легуючих елементів. Так зі збільшенням вмісту нікеля розчинність ванадію в  $\alpha$ -фазі зменшується, що супроводжується зростанням об'ємної частки виділеної надлишкової фази при нагріві і, як наслідок, степені зміцнення.

Встановлено, що збільшення вмісту в сплавах ванадію сприяє більш інтенсивному процесу зниження температури початку мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$  – перетворення і звууженню його температурного інтервалу, тоді як його вплив на температуру початку зворотнього  $\alpha \rightarrow \gamma$  – перетворення незначний з деяким підвищенням тільки температури кінця цього перетворення. Крім того процес зворотнього перетворення в залежності від концентрації та складу легуючих елементів може протікати в декілька стадій.

### **ГЕТЕРОГЕННЕ ОКИСЛЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ НА ДИСПЕРСНІЙ ПОВЕРХНІ ОКСИДУ ЦИРКОНІУ В НЕРІВНОВАЖНИХ УМОВАХ**

*Іванків Л.І., Кецман І.В.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

Підвищений інтерес до дослідження фізико-хімічних процесів на поверхні дисперсних оксидів пояснюється, зокрема, їх широким використанням в ролі носіїв в нанесених каталізаторах для ряду важливих гетерогенних реакцій. Останні дослідження на поверхні модельних каталізаторів показали, що роль матриці не обмежується роллю пасивного носія, а взаємодія електронних систем оксиду і каталітично активних покриттів є одним з визначальних факторів гетерогенної взаємодії. З іншого боку, особлива увага звертається на дослідження реакцій в не рівноважних умовах, які в ряді випадків є неминучими, як, наприклад, при каталітичному окисленні продуктів неповного згоряння палива у двигунах внутрішнього згоряння. Переважна більшість гетерогенних реакцій, в тому числі і окисно-відновні реакції, протікають за механізмом Ленгмюра – Гіншельвуда. Це зумовлює важливість дослідження адсорбційних властивостей поверхні по відношенню до молекул-реагентів, форм адсорбованих молекул в їхньому зв'язку з природою центрів адсорбції, умов їх утворення та реакційної здатності. В багатьох випадках

лімітуючим фактором реакцій окислення виступає недостача реакційно активного кисню. Тому особливої уваги заслуговують механізми дисоціативної хемосорбції кисню та можливості підвищення ефективності процесу шляхом належної термоактивації поверхні, легування і збудження її електронної системи. Окремою проблемою виступає дослідження ролі граткового кисню, яка на деяких поверхнях може бути суттєвою. Тому важливо розділити вплив адсорбційних і дифузійних процесів в реакції.

В даній роботі методами термопрограмованої десорбції та мас-спектрометричного вимірювання виходу реакції нерівноважного окислення CO в умовах високого вакууму досліджено механізми гетерогенної взаємодії молекул оксиду вуглецю та кисню на високодисперсній поверхні легуваного цинком оксиду цирконію в широкому діапазоні температур. Встановлена висока активність атомарного кисню в реакції окислення, на противагу молекулярно адсорбованому. Вигляд кривих ТД демонструє наявність широкого спектру адсорбційних центрів та форм адсорбції молекул CO на поверхні з різною енергією зв'язку. Цей фактор є визначальним для характеру температурної залежності швидкості реакції, яка має немонотонний характер і відображає особливості форми кривої ТД. Для протікання реакції окислення на поверхні присутність атомарного кисню необхідна, однак механізм окислення може відрізнитись для різних форм адсорбованого CO. При достатньо високих температурах проявляється роль граткового кисню в процесі окислення, що демонструється зміною вигляду залежностей швидкості реакції від парціального тиску кисню. В широкому діапазоні температур при умовах експерименту лімітуючим фактором реакції є концентрація атомарного кисню на поверхні, однак, в результаті зменшення концентрації доступних адсорбційних центрів та зростання ролі граткового кисню, при підвищених температурах може спостерігатись недостача CO. Результати роботи вказують на важливість належного вибору та ретельного контролю температурного режиму реакції при проектуванні практичних гетерогенних реакторів.

### **ВПЛИВ УМОВ ОДЕРЖАННЯ І ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА КРАЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ СКЛОПОДІБНОГО СЕЛЕНУ**

*Рубіш В.В., Гуранич О.Г., Рубіш В.М., Штець П.П.,  
Семак Д.Г., Герзанич О.І*

*Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна*

В даній роботі приведені результати дослідження характеру зміни краю поглинання склоподібного селену в залежності від умов одержання і



гідростатичного тиску. Склоподібний селен був одержаний від температур гомогенізації ( $T_h$ ) 620 і 770 К при швидкостях охолодження розплавів Q  $(2-3) \cdot 10^{-2}$ ,  $(3-5) \cdot 10^{-1}$  і 3–5 К/с. Дослідження проводилися в інтервалі температур 250–300 К і області тисків від 1 до 4000 атм.

Енергетичне положення краю поглинання  $E_g^*$  визначалось із вимірювань спектральної залежності краю поглинання на рівні поглинання  $\alpha$ , який відповідає середині інтервалу  $0,3 \leq \alpha d \leq 3$  ( $d$  – товщина зразка). Спектральне розділення складало не більше  $10^{-3}$  еВ.

Встановлено, що спектральна залежність коефіцієнта поглинання с-Se в області краю фундаментального поглинання описується правилом Урбаха.

Збільшення тиску і температури приводить до зсуву краю поглинання в область менших енергій. При цьому баричний зсув проходить без зміни нахилу краю поглинання. Визначені при  $P=1$  атм значення енергетичного положення краю поглинання  $E_g^*$  в залежності від умов одержання стекол знаходяться в межах 1,65–1,82 еВ. З ростом тиску для всіх досліджених стекол значення  $E_g^*$  зменшується. Наприклад, для с-Se, охолодженого від 620 К зі швидкістю 0,3 К/с коефіцієнт баричного зсуву краю поглинання  $dE_g/dp = -1,67 \cdot 10^{-10}$  еВ/Па. Однак, як показали дослідження, на ізоабсорбційних кривих ( $E_g \sim f(P)$ ) стекол при певних тисках  $P_K$  спостерігається злом. Величина  $P_K$  суттєво залежить від умов одержання. Так для склоподібного селену, одержаного від  $T_h = 770$  К при вказаних вище швидкостях охолодження,  $P_K$  рівна  $\sim 2300$ ,  $\sim 2400$  і  $\sim 2500$  атм. Змінюється в околі  $P_K$  і величина  $dE_g/dp$ . При  $p > P_K$  коефіцієнт баричного зсуву збільшується. Така поведінка параметрів стекол може бути обумовлена структурними змінами, що проходять в них при всесторонньому стискуванні.

На основі одержаних результатів зроблено висновки про структуру досліджуваних матеріалів та вклад електрон-фононої взаємодії в край фундаментального поглинання.

### LOCAL STRUCTURE AND ENERGY BAND DIAGRAM OF GLASSES OF Sb–Se SYSTEM

*Savchenko N.D., Shurova T.N., Rubish V.V., Spesivikh A.A.,  
Stefanovich V.O., Rubish V.M.  
Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine*

Vitreous semiconductors based on antimony chalcogenides possess high photosensitivity and crystallizability and are of some interest for practical applications as active media of DVD.

In this work the results of studying the short-range order structure and energy structure of glasses and films of Sb–Se system have been given.

The structure of glasses and films was studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction methods.

The structure of  $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$  glasses has been determined to be microheterogeneous. Structural units in the form of Se chains and rings as well as  $\text{SbSe}_{3/2}$  trigonal pyramids have been revealed in the glasses matrix. When introducing antimony the breaks of chains and rings available in Se melt are bonded with antimony and form  $\text{SbSe}_{3/2}$  structural units.  $\text{SbSe}_{3/2}$  structural units become more important with increasing Sb concentration. When the concentration of Sb is large enough the structural units with Sb–Sb homopolar bonds are revealed. It has been determined that the availability of structural units with homopolar bonds greatly influences the properties of the materials studied.

The results of the calculation of the top of the valence band ( $E_v$ ), the optical band gap ( $E_g$ ), the Fermi level ( $E_F$ ), the position of the energy levels formed in the band gap by the homopolar bonds ( $E_h$ ), and  $\text{Sb}_n$  and  $\text{Se}_m$  clusters ( $E_{cl}$ ) for the glasses of Sb–Se family have been presented. The experimental data for the absorption edge studies and temperature dependence of dc for  $\text{Sb}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) conduction given in this work and previously obtained experimental results of other authors have been correlated with the results of calculations.

Calculations have been performed by the linear combination of the atomic orbitals method in the context of  $V_1$  - bands model [1] in three steps. At first, the energy band diagrams for the antimony and selenium have been computed. Then, in the second step, the energy levels diagram for the  $\text{SbSe}_{3/2}$  structural units has been determined. And in the third step, the energy positions of the levels for  $\text{SbSe}_{3/2}$ ,  $\text{Sb}_n$  and  $\text{Se}_m$  have been derived for the case with the fixed Fermi level.

The performed calculations have shown that the top of the valence band for  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  glasses is formed by the bonding states of Sb–Se molecular orbitals,  $E_v = -5.26$  eV. The following electronic states in the band gap with respect to the top of the valence band have been found:  $E_{cl}^{\text{Sb}(\sigma^*)} = -4.07$  eV,  $E_F = -4.25$  eV, and  $E_{cl}^{\text{Sb}(\sigma)} = -4.47$  eV. The calculated  $E_g$  value for  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  glasses in the range of band-to-band transitions states has been found to be 1.58 eV. The composition dependences for  $E_v$ ,  $E_g$  and  $E_F$  values have been considered.

# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ТА ЇХ МОДЕЛЮВАННЯ У ЗМІННОСТРУМОВИХ КОНДЕНСАТОРАХ З ПОДВІЙНИМ ЕЛЕКТРИЧНИМ ШАРОМ НА БАЗІ НАНОПОРИСТОГО І НАНОДИСПЕРСНОГО ВУГЛЕЦЮ

Григорчак І. І.

Національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна  
E-mail: [miro@polynet.lviv.ua](mailto:miro@polynet.lviv.ua)

Останнім часом все більш широке застосування знаходять суперконденсатори – накопичувальні елементи, які володіють надвеликою питомою ємністю. Однак область їх застосування обмежена тільки колами постійного струму, оскільки вони характеризуються дуже великими ( $\sim 10$ ) значеннями тангенса кута втрат. Незважаючи на значні зусилля, так і не вдалося на сьогоднішній день розробити надійно працюючий конденсатор з подвійним електричним шаром для фільтруючих каскадів.

В даній роботі запропоновано два шляхи розв'язання окресленої задачі. Перший з них ґрунтується на використанні нанопористого вуглецю (максимум в розподілі пор в околі 1 нм) зі сформованою графітізованою сіткою. Він забезпечує низьке значення дебаєвського радіуса екранування і практично безмежний опір стадії перенесення заряду через межу розділу з 32% водним розчином гідроксиду калію. Фізико-хімічні процеси в цьому випадку добре моделюються послідовно з'єднаними резистором і конденсатором. Експериментально отримане значення густини ємності сягає  $\sim 30$  мФ/см<sup>3</sup> при  $tg\delta = (0,08 \div 0,15)$  в частотному інтервалі до 1 кГц, яке перевищує більш, ніж в 10 разів відповідний параметр відомих об'ємно-пористих танталових конденсаторів. При цьому тангенс кута втрат ( $tg\delta$ ) із ростом частоти змінюється незначно, приймаючи мінімальне значення в діапазоні частот від 1 до  $2 \cdot 10^2$  Гц. Прикладена напруга поляризації з інтервалу  $0 \div 1,2$  В не змінює частотних залежностей ємності і  $tg\delta$  ні при 20 °С, ні при 40 °С.

Кероване лімітування інтеркаляційних процесів в певних вольтажних діапазонах для композитів досліджуваного вуглецю з топохімічно оборотними матеріалами забезпечує функціональну гібридність (гальвано-конденсаторну) єдиного пристрою. Для них частотна ( $10^{-2} \div 10^5$  Гц) залежність комплексного імпедансу  $Z(\omega)$  вздовж вольтажного (1,5 ÷ 4 В) інтервалу послідовно змінюється відповідно до моделей Рандлеса-Ершлера, Фрумкіна-Мелік-Гайказаяна та поляризованого електроду з розподіленим ємнісним елементом постійної фази-  $Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$ , де  $n$  – характеризує фазове відхилення.

Другий підхід ґрунтується на переході до наномасштабу зарядонакопичувальних часток. Як встановлено, це призводить до суттєвого підвищення питомої ємності при одночасному зменшенні її

частотної (2 ÷ 100 кГц ) дисперсії. Вигляд імпедансу у комплексній площині залишається типовим для макрочастинок. Цікавим є те, що на межі розділу з апротонними розчинами електролітів топохімічних кремній-оксидних наносистем з вуглецевою ізоляцією виявлено новий механізм накопичення заряду – нефарадєєвську гіперемність, густина якої становить ~ 3570 Ф/г. Для них залежність  $-ImZ = f(ReZ)$  моделюється послідовно з'єднаними опором та розподіленим ємнісним елементом постійної фази ( $Z_{CPE}$ ) з високими значеннями  $n$ , більшими від 0,92 ( похибка не перевищувала 5 % ). В цьому випадку практична відсутність фарадєєвських процесів підтверджена також потенціодинамічними вимірами.