

Секція 3

Аморфні сплави

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ БІНАРНИХ ТА БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-B

*Лисов В.І., Куницький Ю.А., Турков О. В., Цареградська Т.Л.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

Традиційні сплави, що мають термодинамічно рівноважну структуру, методи їх виробництва та обробки, досягли певного технічного рівня і не завжди відповідають сучасним вимогам. Спеціалісти все більше віддають перевагу новим термодинамічно нерівноважним матеріалам, які мають аморфну, мікрокристалічну або нанофазну структуру. В останній час, дослідники, вибираючи за основу систему Fe-B та додаючи до неї різні стабілізуючі домішки (Mo, Ni, Nb, Mn, Si) емпіричним шляхом намагаються визначити найбільш оптимальний склад аморфного сплаву, який з одного боку буде характеризуватись необхідним комплексом фізичних властивостей, а з іншого – розширеним температурним інтервалом термічної стабільності за рахунок пригнічення процесів фазоутворення кристалічних фаз.

Метою проведених досліджень є аналіз закономірностей процесу кристалізації бінарних та багатокомпонентних аморфних сплавів ($Fe_{76,5}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_3Ni_4$, $Fe_{78}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_{4,5}Ni_1$, $Fe_{73}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_{4,5}Mn_2Ni_4$, $Fe_{76,5}B_{14}Si_2Ni_2Mo_2Co_2Nb_{0,5}Ni_1$, $Fe_{70}B_{14}Mo_{10}Si_6$, $Fe_{74}B_{14}Si_2Nb_2Co_2Ni_4Mo_2$, $Fe_{77,5}B_{14}Si_2Nb_{0,5}Mo_3Mn_2Ni_1$, $Fe_{75}B_{14}Si_6Nb_2Ni_1Mo_2$), а також виявлення впливу легуючих елементів на зміну термічної стабільності базового сплаву. З аналізу складу сплавів можна констатувати, що базовим для них є бінарний аморфний сплав складу $Fe_{100-x}B_{14}$, $X=14\text{ат.}\%B + \sum_i X_i$, де $\sum_i X_i$ – сума концентрації легуючих елементів в досліджуваному сплаві.

При розрахунках основних характеристик процесу кристалізації для базових сплавів використовувалась теорія гомогенного зародкоутворення для бінарних систем. При узагальненні рівнянь теорії гомогенного зародкоутворення на бінарні сплави з довільним числом кристалічних фаз,

що виникають, диференційне рівняння для визначення частки кристалічної фази набуває вигляду

$$\frac{dX_i(t)}{dt} = \left[1 - \sum_{i=1}^k X_i(t) \right] \frac{4}{3} \pi < J_{0i} U_i^3 > (t - t_{0i})^3, \quad \langle J_{0i} U_i^3 \rangle = \int_0^1 J_{0i}'(C_2) U_i^3(C_2) dC_2, \quad (1)$$

де J_{0i} - початкова частота зародкоутворення i -ої фази, що відповідає $\sum_{i=1}^k X_i = 0$; t_{0i} - час початку кристалізації i -ої фази, $U_i(C_2)$ - лінійна швидкість росту i -фази.

Рівняння (1) розв'язується методом чисельного інтегрування, і визначаються усі $X_i(t)$ для системи. Загальне рівняння для опису кінетики процесу кристалізації набуває вигляду

$$X(t, T) = \sum_{i=1}^k X_i(t, T) \quad (2)$$

Частоти зародкоутворення у випадку бінарних сплавів в усій області концентрацій другого компонента для i -ої фази

$$J_i = \int_0^1 J_i'(C_2) dC_2, \quad J_i' = N \frac{D}{a_0^2} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 V_0^2}{3kT(\Delta G^{\alpha-i}(C_2) - 2|\Delta G^{\alpha-\alpha}(C_2)|)^2} \right] \quad (3)$$

де σ - коефіцієнт поверхневого натягу на межі α та i фаз; V_0 - молярний об'єм розплаву, N - число атомів в одиниці об'єму; a_0 - атомний діаметр; D - коефіцієнт дифузії.

$$\Delta G^{\alpha-i} = \Delta G^\alpha(C_2) - \Delta G^i(C_2), \quad |\Delta G^{\alpha-\alpha}| = |\Delta G^\alpha(C_2) - \Delta G^\alpha(C_{20})| \quad (4)$$

де $\Delta G^\alpha(C_2)$, $\Delta G^i(C_2)$ - концентраційна залежність відносної вільної енергії Гіббса в α -фазі (переохолоджена рідина, аморфна фаза) та i -фазі (кристалічна фаза); C_{20} - вихідна концентрація другого компонента в α -фазі; C_2 - довільна концентрація другого компонента в α та i - фазах,

Вираз для лінійної швидкості росту кристалів i -ої фази $U_i(C_2)$ має вигляд

$$U_i(C_2) = \frac{D_0}{a_0} \exp \left[- \frac{E}{kT} \right] \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\Delta G^{\alpha-i}(C_2) - |\Delta G^{\alpha-\alpha}(C_2)|}{RT} \right] \right\}, \quad (5)$$

Процес кристалізації в базових сплавах проходить в декілька стадій у відповідності до діаграми стану системи Fe-B. В твердому стані в цій системі спостерігається такі кристалічні фази: β -фаза (твердий розчин бору в α -залізі), γ -фаза (метастабільна хімічна сполука Fe₃B); δ -фаза (хімічна сполука Fe₂B); ε -фаза (хімічна сполука FeB). Тому в залежності від складу аморфного сплаву і визначається послідовність і кількість фаз, що закристалізувались в процесі неперервного нагріву.

Гомогенна кристалізація в аморфних сплавах пов'язана з процесами локальної структурної та концентраційної перебудови системи. Обидва ці

процеси мають дифузійний характер, і визначаються температурною залежністю коефіцієнта дифузії. Параметри цієї залежності визначені тільки для обмеженого набору концентрацій в аморфних системах на основі та не можуть вважатись достатньо надійними. На теоретичні розрахунки окрім цих параметрів суттєво впливає вид відносних інтегральних вільних енергій Гіббса для β , γ , δ і ε -фаз. Слід зазначити, що експериментальні дані по цих параметрам, які приведені в наукових джерелах можуть відрізнятися на (10-20)%. Це дозволило методом варіації цих змінних досягти найкращого співпадіння розрахункових і експериментальних результатів.

Розраховано температурні залежності об'ємної частки кристалічної фази при кристалізації базових аморфних сплавів Fe-B з використанням уточнених параметрів теорії гомогенної нуклеації для бінарних систем. Результати теоретичних розрахунків задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Експериментально досліджено залежності відносної зміни об'єму в процесах неперервного нагрівання та ізотермічного відпалу для базових бінарних та багатокомпонентних аморфних сплавів. Показано, що процес кристалізації як в базових бінарних сплавах, так і в багатокомпонентних аморфних сплавах є багатостадійним.

Встановлено, що додавання високотемпературних легуючих домішок до "базових" аморфних систем дозволяє розширити температурний інтервал термічної стабільності досліджуваних сплавів на (100-150)К в порівнянні з базовими сплавами, а також підвищити температуру повної кристалізації на 100К. Цей факт можна пояснити утворенням сполук заліза з легуючими домішками у вигляді дрібнодисперсних кристаликів, які гальмують дифузію в багатокомпонентних сплавах.

СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОННО-ДЕФЕКТНІ ПРОЦЕСИ В НЕКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ СПОЛУК A_4B_6 ТА ЇХ МОДИФІКУВАННЯ

Миколайчук О.Г.¹, Дуцяк І.С.², Романюк Р.Р.²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

² Західний науковий центр НАН України і МОН України, Львів, Україна

Проведено комплексні дослідження щодо встановлення фізичних закономірностей модифікування структури та формування спектру локалізованих станів в щільні рухливостей аморфних плівок сполук A_4B_6 унаслідок уведення хімічних добавок та дії високоенергетичного електромагнітного випромінювання. Тонкоплівкові конденсати для

досліджень отримували методами резистивного, дискретного та електронно-променевого напilenня, а також з використанням іонно-плазмових технологій.

Визначено концентраційні та температурні межі існування аморфної структури конденсатів та досліджено особливості структури ближнього порядку аморфних тонкоплівкових матеріалів залежно від технології одержання, хімічного складу, дії гама-опромінення. Методом аналізу експериментальних кривих розсіювання електронів та модельної інтерпретації кривих радіального розподілу атомної густини, дослідженнями кінетики переходу аморфний - кристалічний стан конденсатів встановлено топологічні та мікролокальні особливості формування неупорядкованої структурної мережі аморфних плівок сполук GeTe, GeSe, GeS з добавками Bi, Y, Gd, Tb, PbTe, Bi₂Te₃ до 20 ат.часток.

Знайдено оптимальні концентрації домішок, при яких в плівках GeTe, GeSe, GeS простежуються зміни у величині питомого опору, термо-е.р.с., їх температурних залежностей, зміна енергії термічної активації провідності та поява стрибкових механізмів провідності конденсатів. Добавки PbTe зменшують питомий опір та збільшують енергію активації провідності плівок. Уведення Bi > 10 ат.часток суттєво змінює електрофізичні властивості плівок a-GeTe, а для плівок з вмістом Bi > 15 ат.часток простежується зміна знаку термо-е.р.с., що свідчить про перехід до n-типу провідності. Домішка Bi₂Te₃ незначно впливає на величину питомого опору a-GeTe, однак зменшує величину термо-е.р.с., а при T < 250K плівки складу (GeTe)_{0,92}(Bi₂Te₃)_{0,08} володіють інверсією знаку термо-е.р.с. Встановлено, що експериментальні дані добре узгоджуються з результатами обчислень в рамках моделі негомогенної будови плівок. Добавки рідкісноземельних елементів в a-GeTe збільшують величину питомого опору та термічну енергію активації провідності, знак термо-е.р.с. вказує на збереження р-типу провідності плівок у вивченому інтервалі концентрацій та температури.

Встановлено, що форма і положення краю фундаментального поглинання модифікованих плівок GeTe, GeSe, GeS залежать від концентрації та сорту введеної домішки. Добавки Y, Gd, Tb, PbTe збільшують ширину оптичної енергетичної щілини, а Bi та Bi₂Te₃ її зменшують. Уведення PbTe в a-GeTe приводить до появи додаткової смуги оптичного поглинання в області енергій фотонів менших ніж 0,8eV при всіх досліджуваних концентраціях домішки. Добавки Y, Gd, Tb та Bi₂Te₃ приводять до появи на краю фундаментального поглинання плівок a-GeTe ділянок зі слабкою залежністю коефіцієнта поглинання від енергії фотонів, ширина цих ділянок залежить від концентрації добавки.

Досліджено фотоелектронні явища в конденсатах GeTe, GeSe, GeS з добавками Bi, Y, Gd, Tb, Bi₂Te₃, зумовлені домішковими зарядженими центрами, розміщеними під дном зони провідності на глибині 0,1-0,25eV.

Уведення Bi і Bi_2Te_3 розширює спектральну область фоточутливості, величина стаціонарної провідності зростає у 3-5 разів. Кінетика фотопровідності конденсатів характеризується наявністю короткотривалих і довготривалих ділянок спадання фотоструму, форма і параметри яких залежать від інтенсивності збуджувального світла і температури. Величина дрейфової рухливості нерівноважних носіїв діркового типу в плівках $\alpha\text{-GeTe}$ з добавками рідкісноземельних елементів є дещо більшою ніж електронів. Дрейфові процеси характеризуються наступними особливостями захоплення фотоносіїв – електронів на C_3^+ -центри і позитивно заряджені центри, спричинені домішками, а дірок на C_1^- і T_3^- -центри; при цьому кількість власних C_1^- , C_3^+ , T_3^- -центрів зменшується унаслідок часткової компенсації з уведенням домішок. Рекомбінаційні процеси відбуваються через позитивно заряджені центри типу C_3^+ , рекомбінація має бімолекулярний характер.

На підставі даних структурних досліджень та вимірювань комплексу фізичних властивостей аморфних конденсатів розроблено моделі структури енергетичної щільності. Встановлені основні закономірності та особливості трансформації локалізованих станів в енергетичній щільності шляхом уведення домішок. Розвинуто іонізаційно-рекомбінаційні моделі, які враховують перебудову енергетичного спектру локалізованих станів в плівках внаслідок уведення домішок, і дозволяють пояснити спостережувані зміни фізичних характеристик об'єктів.

Рентгенодифракційні дослідження структури аморфних плівок GeTe , GeSe , GeS після γ -опромінення не виявили помітних змін у формі та положенні основного широкого дифузного максимуму. Встановлено, що опромінювання аморфних конденсатів впливає на часову стабільність аморфного структурного стану плівок, кристалізаційні процеси в таких об'єктах з часом є більш розвинутими у порівнянні з неопроміненими. Унаслідок дії радіації електрофізичні властивості аморфних плівок змінюються у напрямку зменшення величини питомого опору та появи нових механізмів провідності: стрибкового механізму провідності по локалізованих станах в хвостах зон, а в області низьких температур - по станах в околі рівня Фермі. Дія γ -квантів спричинює довгохвильове зміщення країв оптичного поглинання об'єктів, зменшення ширини оптичної енергетичної щільності, збільшення величини оберненого нахилу експоненціальної ділянки краю поглинання, зміни показників заломлення конденсатів. Фотопровідність збільшується на 1,5-3 порядки, "червона межа" фотопровідності зміщується в область менших енергій фотонів. Радіаційно-індуковані зміни фізичних властивостей пояснюються процесами радіаційного дефектоутворення унаслідок деструкційно-полімеризаційних перетворень. Запропоновано основні топологічні реакції утворення радіаційних дефектних центрів та моделі трансформації

структури енергетичної щільності конденсатів з урахуванням особливостей перебування спектру локалізованих станів унаслідок дій радіації.

Отримані результати дозволяють розширити фундаментальні уявлення про структурні та електронно-дефектні процеси в некристалічних твердотільних системах унаслідок введення контрольованих домішок та дії радіаційного опромінювання і можуть служити підставою для доповнення та розробки моделей щодо адекватного описування неупорядкованого стану речовини.

НИЖЧА КРИТИЧНА РОЗМІРНІСТЬ СПІНОВИХ СТЕКОЛ (НА ПРИКЛАДІ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ)

Сурженко О. Б.^{1,2}, Такзей Г.А.¹

¹*Інститут магнетизму НАН України, Київ, Україна.*

²*Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V., Jena, Germany.*

В доповіді представлені новітні результати з глобальної проблеми "нижча критична розмірність магнетиків". Це, зокрема, стосується фазових переходів з парамагнітного стану у стан спінового скла. Аналіз проведених магнітних експериментів на масивних аморфних сплавах при залученні теорії фрактальних кластерів показав, що нижча критична розмірність d_L спінових стекол приблизно дорівнює $d_L \approx 2.5$, що фактично співпадає з оцінками d_L , отриманими в результаті комп'ютерного моделювання. Таким чином, в заявленій доповіді, автори хочуть поставити крапку відносно проблеми нижчої критичної розмірності спінових стекол.

РЕНТГЕНОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ga-Te

Цалий В.З., Венгреневич Р.Д., Цалий З.П., Томаш В.В., Москалюк А.В.

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,

Чернівці, Україна E-mail: general@chnu.cv.ua

Дослідження структури аморфних сплавів, отриманих методом спінінгування розплаву від температур на 30-50⁰ вищих від температур ліквідусу, з вмістом 15, 20, 25 та 28,57 (стехіометрія Ga₂Te₅) ат % Ga, проводились в монохроматизованому (графіт) MoK_α випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3 ($S_{max} = 14,62 \text{ \AA}^{-1}$).

Аналіз концентраційної зміни положення та інтенсивностей першого і другого дифракційних максимумів свідчить, що тип структурних одиниць (СО) не змінюється, але в інтервалі 20-25 ат.% Ga відбуваються зміни в

типі їх просторового розташування. Зі збільшенням концентрації Ga - щільність упаковки в координаційних сферах середніх порядків стає максимальною на складі $\text{Ga}_{25}\text{Te}_{75}$. Розрихлення структури нижче початкового рівня (15 ат.% Ga) при переході до Ga_2Te_5 може бути свідченням переходу до нового типу структурного впорядкування.

По положенню першого гострого дифракційного максимуму ($\text{Ga}_{25}\text{Te}_{75}$ і Ga_2Te_5) та його напівширині оцінено розміри областей когерентного розсіювання та середнього порядку.

Для більш точного визначення структури аморфних сплавів $\text{Ga}_x\text{Te}_{100-x}$ розраховувалися функції радіального розподілу атомної густини (ФРРА).

Перший максимум усіх ФРРА ізольований, отже характер міжатомних зв'язків переважно ковалентний.

В якості моделей розглядалися типи структур на основі хімічно впорядкованих сіток, утворених з $\text{CO GaTe}_{3/2}$ і $\text{GaTe}_{5/2}$ ($\text{Te}^-\text{Ga}^+\text{Te}_{3/2}$ і $\text{Te}^+\text{GaTe}_{3/2}$) відповідно з рівномірним розподілом надстехіометричних атомів Te між вузловими атомами Ga, квазіевтектик на основі асоціатів цих CO і мікрообластей з Te-подібною структурою.

В результаті розрахунків виявилось, що $\text{CO GaTe}_{5/2}$ з тетраедрично координованими атомами Ga відсутні. Для складів з 15-20 ат.% Ga найкраще узгодження з експериментальними значеннями отримано для сіткової моделі. Тому можна зробити висновок, що атоми Ga розподіляються рівномірно по всьому об'єму сплаву. Для складів з 20-25 ат.% Ga найкраще співпадання експериментальних і розрахованих значень досягнуто для випадку квазіевтектики, компонентами якої є області з Te-подібною структурою і на основі $\text{CO Te}^+\text{GaTe}_{3/2}$. Це свідчить про нерівномірний розподіл атомів Ga з утворенням областей їх підвищеної концентрації. На складі Ga_2Te_5 кількість атомів в першій координаційній сфері відчутно зменшується. При умові збереження $n_{\text{Ga}}=3$ - координація Te згідно розрахунків зменшується з 2,46 до 2,44. Це означає, що співвідношення між 2-х і 3-х координованими атомами Te (54% і 46%) зміщується в сторону збільшення частки 2-х координованих атомів (56% і 44%).

Враховуючи, що з усіх складів гартування Ga_2Te_5 здійснювалось від найвищої температури - таке зменшення середньої координації Te мало ймовірно. Причиною цього може бути як і наявність мікропор і/чи поява додаткових пустот на границях мікрообластей, так і перехід до структури, основним мотивом якої є $\text{CO GaTe}_{3/2}$.

ПОРІВНЯННЯ ПОВЕДІНКИ КРИСТАЛІВ ТА АМОРФНИХ СПЛАВІВ ПРИ ІНТЕНСИВНИХ ПЛАСТИЧНИХ ДЕФОРМАЦІЯХ

Метлов Л.С., Морозов А.Ф.

Донецький фізико-технічний інститут НАН України, Донецьк, Україна

Відомо, що пластичні деформації у кристалічних твердих тілах здійснюються за допомогою дислокацій, а в аморфних сплавах за допомогою так званих зон здвигових деформацій (ZSD). Викликає інтерес дослідити спорідненість, чи, навпаки, виключність цих двох об'єктів, носіїв деформації. З цією метою методами молекулярної динаміки були здійснені комп'ютерні експерименти. Двовимірною системою з 18×18 частинок, які взаємодіють через парний потенціал Ленард-Джонса, підлягає дії одновісної деформації на стиснення. Порівнюються випадки систем, що складаються з однакових частинок (деформація кристалу), та систем, що складаються з частинок двох сортів з різними радіусами частинок (аморфний сплав). Радіуси частинок відрізняються в 1.05 разів.

Встановлено, що у останньому випадку ZSD мають багато спільних рис з дислокаціями в кристалах. Вони також мають витягнуту ланцюжкову структуру і можуть перебувати у різних структурних станах. В той же час сценарії розвитку пластичної деформації приблизно у тих же умовах помітно відрізняються від випадку чистого кристалу.

MIXED ELECTRONIC-IONIC CONDUCTIVITY IN TRANSITION METAL OXIDE GLASSES

Barczynski R.J., Murawski L.

*Faculty of Applied Physics and Mathematics Gdansk University of Technology
Gdansk, Poland, E-mail: jasiu@mif.pg.gda.pl*

An attempt of classification of mixed conductivity mechanisms in glasses containing transition metal oxides was performed on the basis of impedance spectroscopy.

In alkali free transition metal oxide glasses the conductivity is described by small polaron hopping. The carrier concentration is related to the concentration of transition metal ions in different valence states. Ionic conduction generally depends on the alkali concentration and ions mobility. Assuming that the motion of alkali ions and polarons is independent one may expect that the electrical conductivity increases with the increase in the alkali content. However, real transition metal oxide glasses containing alkali show very various behavior - from strong conductivity anomalies to conductivity only little dependent on alkali content.

Most transition metal oxides play in the structure of the glass a role of glass formers. It has been found that a characteristic feature of electrical conductivity in this family of glasses is a deep minimum in conductivity at certain concentration of alkali oxide.

Glasses containing iron and copper oxides are exemptions. Both these elements are not glass formers but plays a role of structure modifiers. In glasses containing iron electrical properties are only slightly influenced by admixture of alkali elements. When copper ions are present in the structure of the glass they not only play the role of hopping centers, but also move themselves. This complicates the picture of conductivity: both polaron hopping and ionic conduction becomes nonstationary.

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ

Кулик Ю.О., Королишин А.В., Гальчак В.П.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Аморфні металічні сплави на основі Al представляють як фундаментальний, так і практичний інтерес, як перспективні конструкційні матеріали. В даній роботі методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру ближнього порядку та термічну стабільність аморфних сплавів системи Al-Ni-Y. За допомогою високотемпературної приставки УВД-2000 до рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 отримано криві інтенсивності розсіяння аморфних сплавів $Al_{80}Ni_{15}Y_5$ та $Al_{80}Ni_{10}Y_{10}$ в температурному інтервалі 293 К- 673 К. Вимірювання проводились в атмосфері гелію високої чистоти з використання $K\alpha$ -Ni випромінювання, монохроматизованого відбиванням від площини (200) монокристала LiF. Для досліджень використовувались фольги товщиною 30 μm , отримані методом швидкого охолодження з рідкої фази.

На основі аналізу кривих інтенсивності розраховувались структурні фактори та бінарні функції розподілу атомів. Як показали результати досліджень, структурний фактор аморфного сплаву характеризується наявністю чітко вираженого напливу на правому схилі головного максимуму, що вказує на наявність мікрообластей з відмінним ближнім порядком. В аморфному сплаві $Al_{80}Ni_{10}Y_{10}$ асиметрія головного максимуму виражена слабше, а положення максимуму зміщується в область менших значень хвильового вектора. При цьому спостерігається збільшення міжатомної віддалі з $r_1=2.72 \text{ \AA}$ до $r_1=3.00 \text{ \AA}$. Нагрів до передкристалізаційних температур не спричиняє суттєвих змін параметрів ближнього порядку аморфних сплавів.

Більш суттєві зміни спостерігаються при нагріві аморфних сплавів вище 453 К. Так, в сплаві $Al_{80}Ni_{15}Y_5$ при 453 К спостерігається розщеплення головного максимуму структурного фактора, що вказує на розпад аморфної фази на дві аморфні фази з різним вмістом атомів Y. Кристалізація починається при 473 К виділенням первинних кристалів фази на основі Al. При 500 К спостерігається виділення фази на основі хімічної сполуки Al_3Ni . Суттєві зміни дифракційної картини спостерігаються при нагріві аморфного сплаву до 563 К. При цьому максимуми фази на основі Al_3Ni послаблюються і спостерігається ряд відбивань нової фази. Аналіз отриманих результатів вказує на виділення потрібної хімічної сполуки $Al_{23}Ni_6Y_4$ (просторова група C 2/m, $a=15.836 \text{ \AA}$, $b=4.0681 \text{ \AA}$, $c=18.311 \text{ \AA}$, $\beta=112.97^\circ$). Кристалізація аморфного сплаву $Al_{80}Ni_{10}Y_{10}$ супроводжується виділенням фази на основі Al, потрібної хімічної сполуки $Al_{23}Ni_6Y_4$ і подвійної хімічної сполуки Al_3Y (просторова група R -3 m, $a=6.204 \text{ \AA}$, $c=21.184 \text{ \AA}$)

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ПРОЦЕСІВ ІЗОТЕРМІЧНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО СПЛАВУ $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$

*Беднарська Л.М., Герцик О.М., Данилюк О.Б.,
Ковбуз М.О., Котур Б.Я.*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна
E-mail: L_Bednarska@franko.lviv.ua*

Зміна електрорушійної сили попередньо відпалених зразків АМС при 670 К пов'язана із нанокристалічними утвореннями, які неможливо зафіксувати дифрактометрично.

За значеннями електрорушійної сили гальванічного елемента, який складається з електродів відпалених зразків АМС та кристалічного заліза в 0,01М розчині $Fe(NO_3)_3$, можна судити про здатність сплавів розчинятися, що, в свою чергу, лімітується структурним станом їхніх поверхонь. Як видно з даних, наведених у таблиці, попередній відпал $Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0}$ в межах 0...24 год. приводить до суттєвої зміни вільної енергії. Зменшення $-\Delta G^0$ в залежності від тривалості відпалу свідчить про виділення нових фаз з іншою реакційною здатністю, тобто утворення на поверхні дрібнодисперсних кристалічних областей, що підтверджується результатами електронної мікроскопії. Відповідно до цього, значення $-\Delta G^0$ зменшуються від 143 до 8 кДж/моль та сплав наближається до термодинамічно рівноважного стану.

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що із збільшенням тривалості відпалу структуризація АМС підвищується, а здатність до подальших перетворень знижується.

Таблиця
Термодинамічні характеристики відпалених зразків аморфного сплаву $\text{Fe}_{80,0}\text{Si}_{6,0}\text{B}_{14,0}$ при 670 К

Час, год	ЕРС, мВ	$-\Delta G^0$, кДж/моль	$\ln K_p$	K_p
0	494,2	143,0	57,7	$1,14 \cdot 10^{25}$
2	342,5	99,0	40,0	$2,35 \cdot 10^{17}$
3	120,6	34,7	14,0	$1,20 \cdot 10^6$
4	100,7	28,9	11,7	$1,21 \cdot 10^5$
5	100,9	28,9	11,7	$1,21 \cdot 10^5$
24	28,1	8,1	3,3	27,1

ПРО ДВІ АМОΡФНІ ФОРМИ СПЛАВІВ ІНДІЮ З СЕЛЕНОМ

Дутчак З.А.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Методом електронної мікроскопії проведено дослідження термічної стійкості та кінетики кристалізації аморфних плівок системи індій-селен, які відповідають діаграмі стану $\text{Se-In}_2\text{Se}_3$. Для дослідження були взяті сплави селену з 0,5; 1,0; 0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 ат.% індію.

Термічна стійкість та кінетика кристалізації сказаних аморфних сплавів вивчалась при їх безпосередньому нагріві в колоні електронного мікроскопа УЕМВ-100 з використанням приставки ПРОН-2. Дослідження проводились при неперервному нагріві зі швидкістю 5 і 10 град/хв. За температуру кристалізації приймалась температура, при якій на фоні дифузійного гало виникали перші брегівські рефлекси від кристалічної фази.

У результаті проведених досліджень встановлено, що при неперервному нагріванні аморфні сплави In-Se залежно від концентрації характеризуються різною термічною стійкістю і механізмами переходу в кристалічний стан, тобто проявляється наявність двох аморфних форм. Першій аморфній формі відповідають сплави з концентрацією індію до 3,0 ат.%, а другій – 5-10 ат.% індію.

Сплави першої аморфної форми при неперервному нагріві не переходять у кристалічний стан, а випаровуються.

Плівки першої аморфної форми можна перевести в кристалічний стан лише в режимі довготривалого відпалу. При цьому кристалізація

починається з α -моноклінної кристалізації селену і закінчується гексагональним селеном, а також випаданням кристалічної фази α - In_2Se_3 .

Плівки другої аморфної форми в результаті неперервного нагрівання при певній температурі переходять у кристалічний стан. Первинною стадією кристалізації другої аморфної форми є α - In_2Se_3 . З підвищенням температури починається кристалізація α -моноклінної модифікації селену, яка переходить у β -моноклінну модифікацію, а кристалізація завершується формуванням двофазної кристалічної системи: α - In_2Se_3 і гексагональної модифікації селену.

Протягом процесу кристалізації у плівках неперервно відбуваються морфологічні зміни, пов'язані з перекристалізацією і укрупненням зерен.

Випаровування кристалічних плівок другої аморфної форми відбувається при температурах, вищих за 473 К.

ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ УМОВ НАПИЛЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ТА КІНЕТИКУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ КОНДЕНСАТІВ Hf-Fe, Co, Ni – Ge

Байцар Г.С.¹, Миколайчук О.Г.¹, Яцишин Б.П.²

¹ *Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

² *Львівська комерційна академія, Львів, Україна*

Метою цієї роботи було вивчення процесів кристалізації аморфних конденсатів перехідний метал (Fe, Co, Ni, Hf)–Ge за зміною їх електрофізичних властивостей та структури. Конденсати отримували методом узгодженого випаровування сплавів у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па з швидкістю конденсації від 4 до 30 нм/с на ситалових підкладках. Як об'єкти досліджень були взяті сплави з вмістом перехідного металу до 25-34 ат. %, які мали схильність до аморфізації.

Електрофізичними дослідженнями встановлено, що плівки сплавів Me-Ge-Hf, які конденсуються в діапазоні температур $T_{\text{кімн.}} \leq T_{\text{п}} \leq 520$ К, перебувають в аморфному стані. Питома електропровідність аморфних конденсатів залежить від складу і товщини плівок та є постійною при дотриманні ідентичних технологічних умов отримання (швидкостей конденсації, пересичення, тощо). Кристалізація плівок, отриманих у різних термодинамічних умовах, має особливості: при великих значеннях швидкості росту процес кристалізації відбувався лавиноподібно, при малих – поетапно, з переходами в різні метастабільні стани. При цьому, температура кристалізації конденсатів, отриманих при малих швидкостях росту, зміщувалась в сторону вищих температур. Процес кристалізації плівок характеризується послідовним спадом величини питомого

електроопору аж до моменту повної кристалізації матеріалу плівки, причому збільшення кількості 5d металу в плівці приводить до підвищення температури кристалізації, незалежно від умов отримання конденсату. Температурна залежність електропровідності характеризується зростанням крутизни зміни цього параметру у порівнянні з аналогічними характеристиками для конденсатів без вмісту гафнію. Кристалізація конденсатів проходить в температурному діапазоні від 500К до 730 К. Збільшення вмісту гафнію (більше 15 ваг.%) спричиняє пониження температур кристалізації при збереженні різкого лавиноподібного фазового переходу.

Порівняння експериментальних результатів та отриманих розрахункових величин температур кристалізації показало невідповідність конденсатів, отриманих при малих термодинамічних пересиченнях, моделі, що базується на визначенні переходу як процесу зміни в'язкості матеріалу. Це виявляється в значних відхиленнях від закону прямо пропорційної залежності температури кристалізації ентальпії утворення ($T_{кр} = 7.5 \Delta H$). Аналогічні відхилення спостерігаються в конденсатах, товщиною менше 100 нм.

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ТЕМПЕРАТУРИ ДЕБАЯ АМОРФНИХ ТЕЛУРИДІВ Ga та In

Цалий В.З.

*Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
Чернівці, Україна E-mail: general@chnu.cv.ua*

Досліджувались аморфні сплави зі вмістом 15; 20; 25; 28,57 (стехіометрія A_2Te_5) ат.% Ga та In. В аморфний стан матеріали переводились методом спінінгування розплаву. Розрахунок характеристичної температури Дебая (ХТД) здійснювався за формулою Сироти [1]: $\theta_D = 19,37(\bar{A} V_M^{3/2} \alpha)^{-1/2}$. Коефіцієнт термічного розширення (α) розраховувався по даних дилатометрії. Величина $m\theta_D^2$ в першому наближенні вважається пропорційною енергії ґратки [1]. Порівняльна характеристика проводилась з величинами ХТД для Te в рідкому та кристалічному стані, к-Ga₂Te₃ та к-In₂Te₃.

При плавній екстраполяції концентраційної залежності значень ХТД для сплавів Ga-Te до чистого Te отримується значення, досить близьке до р-Te, що свідчить про збереження в аморфних сплавах характеру коливного спектру атомів, притаманного рідкому Te. При екстраполяції до Ga₄₀Te₆₀ отримується значення, яке значно перевищує величину ХТД у відносно "рихлого" к-Ga₂Te₃. Таким чином, процес плавлення телуридів з

великим вмістом Ga призводить до більш компактного розташування атомів. Загалом зростання значень ХТД при збільшенні вмісту Ga свідчить про збільшення жорсткості сітки зв'язків у склі, а зростання величини $m\theta_D^2$ про збільшення сил зчеплення між атомами.

Для сплавів системи In-Te отримані значення ХТД вписуються в інтервал значень для к-Te та к-In₂Te₃. Отже, при переході в аморфний стан тип зв'язків суттєво не змінюється. Причому, визначені ХТД більш наближені до значень к-Te та к-In₂Te₃, ніж до р-Te. Це означає, що в даних аморфних матеріалах коливний спектр атомів наближений саме до коливного спектру складових у кристалічному стані. Концентраційна зміна повних середньоквадратичних зміщень атомів ($\sqrt{u^2}$) та $m\theta_D^2$ також дозволяє зробити такі висновки. Для складу In₂₀Te₈₀ визначене значення ХТД найбільше. Отже, з'являється фактор, що суттєво збільшує жорсткість сітки зв'язків у склі. Беручи до уваги результати [2], таким фактором може бути поява "кристалоподібних" фрагментів структури.

ат.% Ga	θ_D , К	$\sqrt{u^2} \times 10^{11}$, м	$m\theta_D^2 \times 10^{18}$	ат.% In	θ_D , К	$\sqrt{u^2} \times 10^{11}$, м	$m\theta_D^2 \times 10^{18}$
15	111,4	2,9552	2,4627	15	136,2	2,3666	3,8942
20	123,8	2,6834	2,9687	20	160,3	2,0185	5,3632
25	140,6	2,2389	3,7355	25	148,4	2,1838	4,5756
28,57	181,7	1,8666	6,1243	28,57	155,9	2,0830	5,0325

- [1]. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов.-М.: Наука, 1978.- 309с.
 [2]. Цалий В.З., Венгреневич Р.Д. Структура аморфних сплавів системи In_xTe_{100-x} // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 50: Фізика. - Чернівці: ЧДУ, 1999. - С. 39 - 40.

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Fe, Co ТА Ni

*Куницький Ю.А., Лисов В.І., Турков О. В., Цареградська Т.Л.
 Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

За останній час проведена значна кількість дифракційних досліджень з виявлення структурних особливостей бінарних металевих систем типу Me-Me і Me-X, що перебувають в рідкому й аморфному станах. Особливий інтерес як з наукового, так і практичного погляду представляють багатоконцентні АМС на основі металів групи заліза.

Дослідження проводились як у молібденовому монохроматизованому випромінненні, що дає змогу одержувати дифракційну картину до $S_{\max} = 120 \text{ nm}^{-1}$ і розраховувати ФРРА, так і в м'якому Fe_α -випромінненні, що дає змогу спостерігати тонку структуру перших максимумів на кривих інтенсивності розсіяння рентгенівських променів і детально вивчати структурні зміни в сплавах за теплового впливу. Аналіз першого дифракційного максимуму багатокомпонентних АМС, отриманих швидким охолодженням з розплаву, дає підставу стверджувати, що положення максимуму і його напівширина залежать як від концентрації компонентів у сплаві, так і від умов охолодження. Остання обставина обумовлена насамперед гартівними напруженнями. Профіль першого дифракційного максимуму в початковому стані АМС, як правило, не відповідає нормальному закону розподілу: залежно від складу й умов одержання асиметричність дифракційної кривої може виявлятися як у бік більших, так і менших значень s і знаходиться в межах $0,9 < A/B < 1,2$.

Характерною рисою висококобальтових аморфних сплавів системи Co-Fe-Si-B є явно виражене плече на другому максимумі структурного фактора $a(s)$. При зміні вмісту бору і кремнію в цих сплавах від 6 до 12 % (ат.) на кривій $g(r)$ спостерігається як зміна профілю другого максимуму, так і зсув його положення. В аморфних сплавах цієї системи за малого вмісту бору і кремнію перший підпік другого дифракційного максимуму на кривих $g(r)$ вищий, ніж другий. За збільшення концентрації металодів (Si+B) у системі Co-Fe-Si-B спостерігається інверсія співвідношення висот підпиків другого дифракційного максимуму на кривих $g(r)$, обумовлена, ймовірно, зміною просторової групи мікрогрупвань, що утворюються, які відрізняються параметрами БП.

Дослідження аморфних сплавів систем Fe-B і Fe-Ni-P-B показують, що ці сплави мікронеоднорідні за типом упакування атомів і розподілу компонентів, тобто в них існують мікрогрупвання, що відрізняються міжатомними відстанями, координаційними числами і розмірами упорядкувань.

Таким чином, аналіз параметрів БП для багатокомпонентних сплавів і порівняння результатів дослідження структурних особливостей бінарних АМС указує на їхню складну мікронеоднорідну будову, що при ідентичних умовах одержання істотно залежить від складу. В багатокомпонентних АМС можна припустити існування різних мікрогрупвань: в одних угрупованнях найближчими сусідами є в основному атоми металу з упакуванням щільного типу, а в інші – сусідами виявляються атоми металу і металодів. Стабільність і конфігурація таких мікрогрупвань залежить від сил міжатомної взаємодії різних компонентів сплаву, а набір переважних відстаней r_m , що виявляються

рентгенографічно за кривими ФРРА, визначає суперпозицію різних розподілів для найближчих атомних сусідів.

ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЇ В АМОРФНИХ ТА НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

*Куницький Ю.А., Лисов В.І., Турков О. В., Цареградська Т.Л.
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна*

Гомогенна кристалізація в аморфних сплавах пов'язана з процесами локальної структурної та концентраційної перебудови системи. Обидва ці процеси мають дифузійний характер і визначаються температурною залежністю коефіцієнта дифузії. Експериментально встановлено, що коефіцієнти дифузії в аморфних металевих сплавах (АМС) суттєво відрізняються від відповідних значень для їх кристалічних аналогів. Значення енергії активації E дифузії металів в аморфних сплавах значно менше порівняно із середніми значеннями $\langle E \rangle$ для кристалів, передекспоненційний множник D_0 в АМС у разі дифузії атомів металу менший, ніж у кристалах, а для атомів металоїдів такої різниці немає.

На відміну від кристалічних матеріалів, концепція вакансій для аморфних структур не має сенсу. В АМС провідну роль у дифузійній рухливості атомів грає вільний об'єм на різних рівнях (міжатомна пора, області підвищеної концентрації атомів і розрідження, макропори тощо). Оскільки вільний об'єм істотно залежить від технології одержання аморфних сплавів, режимів і методів їхньої обробки, то коефіцієнт дифузії може мінятися на порядки для АМС номінально однакового хімічного складу.

Коефіцієнти дифузії в АМС визначались за результатами вимірювання швидкості росту кристалів початкової кристалізації, використовуючи рівняння Зенера:

$$R = a(Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

де R – розмір кристалу, a – константа.

У цьому рівнянні розмір кристала R параболічно залежить від часу t , а безрозмірна константа a визначає морфологію і склад зростаючого кристала, а також склад аморфної матриці на межі поділу кристал – матриця.

В АМС регулярна структура відсутня, а локальні параметри ближнього порядку окремих мікрооб'ємів матеріалу відрізняються від середньостатистичних. Внаслідок цього геометричний фактор a , у рівнянні (1), що враховує ефект кореляції, частоту коливань f атома, що дифундує, довжину перескоку d в процесі дифузії, ентропію ΔS_i і енергію активації

ΔE_i у локальних мікрооб'ємах АМС будуть різними. Ймовірність різних дифузійних пересkokів атомів в АМС визначається розподілом активаційних бар'єрів і їхньою температурною залежністю.

Розраховано коефіцієнти дифузії сплавів систем Fe-B-Si і Fe-B за рівнянням (1). Проведено порівняння коефіцієнтів дифузії, визначених за рівнянням (1), з коефіцієнтами дифузії, отриманими іншими методами. Оскільки коефіцієнти дифузії переважно визначають механізм кристалізації, то значення D , обчислені різними методами, не завжди збігаються. У зв'язку з цим, що досі не існує загальноновизнаних уявлень про механізм дифузії і температурну залежність $D=f(T)$ в АМС і наноструктурних матеріалах, особливої актуальності набуває безпосереднє спостереження за структурою АМС і наноструктурних матеріалів у електронному мікроскопі з високим розділенням. Експериментально досліджено закономірності процесу кристалізації на прикладі плівок системи Ti-Si. На підставі аналізу оптичних фур'є-спектрів електронно-мікроскопічних зображень і електроннограм можна вважати, що в процесі релаксації плівок $TiSi_2$ відбувається перерозподіл кремнію і вільного об'єму. Ріст частинок фази $TiSi_2$, що виділяються в матриці, контролюється переважно дифузією кремнію.

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРООПОРУ В АМОΡФНИХ ПЛІВКАХ СИСТЕМ Gd-Fe і Sc-Cu

Присяжнюк В.І.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Одержано температурні залежності питомого електроопору аморфних плівок систем Gd-Fe і Sc-Cu [1,2]. В залежності від методів отримання (термічне наплення, магнетронне розпилення) і умов осадження (температура підкладки) отримувались аморфні плівки товщиною порядку 100 нм (наявність аморфної структури підтверджувалась електроннографічно) з різними характеристиками температурних залежностей питомого електроопору; в одних випадках це були напівпровідникові залежності, в інших – металеві. А в деяких випадках спостерігалася навіть зміна характеру температурних залежностей електроопору (мова іде про плівки $ScCu_4$ отримані магнетронним розпиленням при температурі підкладки 500К).

Дані факти можна пояснити виходячи з уявлень про кореляцію Муїджі [3,4,5]. Мова іде про той факт, що всі аморфні метали можна розділити на дві групи. До першої групи відносяться метали, електроопір яких зростає при зростанні температури. Це метали з відносно низьким електроопором. До іншої групи відносяться метали електроопір яких

зменшується при зростанні температури. Межею між ними є електроопір порядку 150-200 мкОм см. З цієї точки зору було проаналізовано дані, отримані для аморфних плівок систем Gd-Fe і Sc-Cu. Прослідковується чітка залежність між величиною питомого електроопору і типом температурної залежності питомого електроопору.

- [1] Присяжнюк В.І. Структурні особливості та електричні властивості тонких плівок ScCu₄. // Вісник львівського у-ту. Сер.фіз. 1998. Вип.30 С.129-131.
- [2] Присяжнюк В.І., Миколайчук О.Г., Дуцяк І.С. Електрофізичні властивості тонких плівок хімічних з'єднань системи Gd-Fe. // Тези доповідей VIII міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. Івано-Франківськ, 2001. С.99-100.
- [3] Швець В.Т. Электрон-фононное взаимодействие и электро-сопротивление аморфных переходных металлов в приближении сильной связи. // ФНТ. 1994. Т.20. №12. С.1263-1266.
- [4] Швець В.Т. Динаміка іонної підсистеми і електронні явища переносу в неупорядкованих системах. // УФЖ. 1991. Т.36. №4. С.581-588.
- [5] Швець В.Т. Електрон-фононна взаємодія та електронні явища переносу в аморфних перехідних металах у моделі майже вільних електронів. // УФЖ. 1997. Т.42. №3. С.320-327.

СТРУКТУРА, КІНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОΡФНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ СПОЛУК A³B⁵

Миколайчук О.Г., Луцик Н.Ю.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Структура та кінетика фазових перетворень в плівках систем A³B⁵ (GaSb, InSb, GaAs)–Ge і систем A³B⁵ – Sb(Ga) вивчались на електроннографі ЕГ-100 та на просвічуючому електронному мікроскопі УЕМВ-100К. Плівки товщиною біля 500А отримували дискретним випаровуванням шихти відповідного хімічного складу у вакуумі на скляних та ситалових підкладках, а також на відколах лужно-галоїдних монокристалів. В результаті електрофізичних досліджень виявлено, що вирішальний вплив на структуроутворення в плівках систем A³B⁵ – Ge має такий технологічний параметр як температура підкладки (T_п); підтримувана в процесі осадження плівок. Плівки всіх досліджуваних складів, одержаних при кімнатній T_п, були аморфними. На відміну від тетраедрично координованих зв'язків в кристалах, в аморфних плівках A³B⁵ спостерігається потрійна координація в розподілі найближчих атомів. З підвищенням T_п структура ближнього порядку аморфних плівок

неперервно змінюється. В аморфних плівках систем $A^3B^5 - Ge$ з ростом концентрації Ge спостерігається перехід до тетраедричної координації в розподілі найближчих атомів.

Кінетика кристалізації та термічна стійкість аморфних плівок вивчалися безпосереднім нагрівом їх в колоні мікроскопа з використанням приставки ПРОН-2. В плівках систем $A^3B^5 - Ge$ з ростом концентрації Ge підвищується термічна стійкість аморфного стану. Первинною фазою кристалізації є кристаліти A^3B^5 . В закристалізованих плівках не спостерігається утворення аморфних кристалічних твердих розчинів, які відповідали б складу аморфної фази. Процес кристалізації завершується формуванням полікристалічних плівок з фазами A^3B^5 і Ge. Суттєво відмінна картина структурних перетворень спостерігається у випадку формування неоднорідних аморфних плівок на підігрітих підкладках. У вузькому перекристалізаційному інтервалі температур проходить формування неоднорідних аморфних плівок з областями первинного впорядкування на основі A^3B^5 . З подальшим підвищенням T_n проходить нарощування полікристалічних плівок метастабільних твердих розчинів, зовсім не характерних для масивного стану. В системах $A^3B^5 - Sb(Ga)$ з ростом концентрації Sb(Ga) стабілізується потрібна координація в розподілі найближчих атомів і спостерігається різке зменшення термічної стійкості аморфного стану. Первинною фазою кристалізації є кристаліти Sb(Ga).

Температурні залежності питомої електропровідності аморфних плівок вивчалися в температурному інтервалі 100-600K. Електропровідність при температурах нижче кімнатної зумовлена стрибковою провідністю по локалізованих станах навколо рівня Фермі, а при температурах близьких до кристалізаційних домінуючою стає активаційна провідність. З ростом T_n в аморфних плівках, особливо в плівках систем $A^3B^5 - Ge$, різко знижується густина локалізованих станів біля рівня Фермі.

КІНЕТИКА КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ АМОРФНИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ GaSb-Ga

Миколайчук О.Г., Луцик Н.Ю., Мельник О.Й.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Плівки системи GaSb-Ga товщиною біля 500Å осаджувались методом дискретного випаровування у вакуумі на скляні та ситалові підкладки, а також на сколи лужно-галоїдних монокристалів. У зв'язку зі схильністю рідкого Ga до переохолодження масивна шихта перед використанням охолоджувалась. Субструктура шихти досліджувалась на

растровому електронному мікроскопі РЕМ-200. Як показали електронографічні дослідження, в системі GaSb-Ga при осадженні на підкладки, що знаходились при кімнатній температурі, формувалися аморфні плівки в концентраційному інтервалі 0-30 ат.%Ga. Структура ближнього порядку досліджувалась електронографічним методом з використанням обертових секторів. При збільшенні концентрації Ga в аморфних плівках спостерігається зменшення найближчої міжатомної віддалі (від 2.72Å для *a*-GaSb до 2.69Å для *a*-(GaSb)_{0.8}Ga_{0.2}), при цьому залишається потрібною координація в розподілі найближчих атомів.

Кінетика кристалізації вивчалась безпосереднім нагрівом аморфних плівок в колоні електронного мікроскопу УЕМВ-100К. З ростом концентрації Ga термічна стійкість аморфних плівок різко знижується. На відміну від плівок GaSb, які кристалізуються у вузькому температурному інтервалі, плівки проміжних складів кристалізуються в досить широкому температурному діапазоні. В інтервалі концентрацій 0-10 ат.%Ga первинною фазою кристалізації є тверді розчини на основі GaSb, а в інтервалі 10-30 ат.%Ga спочатку проходить формування мікротвілень рідкого галію з наступною кристалізацією GaSb. Густина і розміри первинних виділень рідкого Ga суттєво залежить від швидкості безперервного нагріву. Температурні залежності питомої електропровідності аморфних плівок вивчались на постійному струмі в температурному інтервалі 100-500К. Електропровідність аморфних плівок в широкому температурному інтервалі визначається стрибковою провідністю по локалізованих станах навколо рівня фермі. Мінімальна густина локалізованих станів $N(E_F)=4.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ спостерігається в аморфних плівках GaSb. Зі збільшення вмісту Ga в аморфних плівках спостерігається ріст густини локалізованих станів біля рівня Фермі і зниження енергій активації процесу електропровідності (від 0.32 eV для *a*-GaSb до 0.24 eV для *a*-(GaSb)_{0.8}Ga_{0.2}). При температурах близьких до кристалізаційних домінуючою стає активаційна провідність.

ОКСИДУВАННЯ СУЛЬФІДІВ ІНДІЮ Й ГАЛІЮ

Балицький О.О., Савчин В.П.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

E-mail: balitskii@wups.lviv.ua

Процеси оксидування бінарних напівпровідникових сполук широко застосовуються для формування гетеропереходів. Використання у якості підкладки шаруватих кристалів дозволяє уникнути напружень на інтерфейсі, викликаних розбіжністю параметрів ґратки. На жаль, оксидування шаруватих моноселенідів індію й галію веде до появи на

границі розділу додаткових фаз типу Me_2Se_3 [1], які значно погіршують електричні і фотоелектричні властивості створених структур [2]. Метою даної роботи був аналіз процесів окисдування моносольфідів індію та галію, яке здійснювали ізотермічним відпалом монокристалів на повітрі при певних температурах. Експериментальні рентгенофазові та люмінесцентні дослідження свідчать, що продуктами окислення є фази In_2O_3 та Ga_2O_3 . На відміну від процесів окислення селенідів індію й галію проміжних фаз виявлено не було. Дані експериментальних досліджень добре узгоджуються з термодинамічним аналізом фазових рівноваг, який вказує на те, що для сполук InS та GaS найбільш ймовірним є безпосереднє окислення з утворенням оксиду відповідного металу.

[1] O.A. Balitskii, V.P. Savchyn, I.M. Stakhira // *Functional Materials*, 2001, v. 8, No 4, p. 642-648.

[2] Васильців В., Кицай В., Савчин В., Фіяла Я. Електричні та фотоелектричні властивості гетероструктур на основі моноселеніду галію // *УФЖ*. –1999. –Т. 44, №11. – С.1380-1386.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВІВ HgSe-GeSe_2 ДИФРАКЦІЮ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

Мудрий С.І.¹, Кулик Ю.О.¹, Галян В.В.², Парасюк О.В.², Божко В.В.²

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

² Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, Україна

E-mail: galyan@lab.univer.lutsk.ua

Основним фактором, що визначає всю сукупність фізичних властивостей скла є його структура. Хоч модельні уявлення, що базуються на аналізі їх властивостей, відіграють певну роль, проте основним критерієм достовірності є прямі структурні методи. До них належать всі дифракційні методи, зокрема дифракція рентгенівських променів.

Рентгенографічним методом вивчались аморфні сплави системи $\text{HgSe}_{(x)}\text{-GeSe}_{2(100-x)}$ при $x = 0, 20, 30, 42, 44, 48, 50, 52, 54$. Дослідження проводилось у вакуумі на дифрактометрі ДРОН-3,0, з'єднаному зі спеціальною високотемпературною вакуумною камерою. Фокусування здійснювалось за геометрією Брега-Брентано. Монохроматичний промінь отримувався за допомогою кристал-монохроматора LiF , вставленого на шляху первинного променя.

Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання характеризуються наявністю трьох основних інтерференційних максимумів, більшість з яких виявляють тонку структуру, що проявляється в їх асиметрії, наявності напливів та підмаксимумів.

На основі кривих розсіювання рентгенівських променів розраховувався структурний фактор дев'яти склоподібних сплавів системи HgSe-GeSe_2 . Положення першого максимуму структурного фактора свідчить, що при додаванні HgSe має місце стабільність структурного стану GeSe_2 в досить значному концентраційному інтервалі. Досить чутливим є профіль другого максимуму, що проявляється у вигляді напливу справа і зліва. Це вказує на зміни в характері атомної впорядкування за межами першої координаційної сфери. При великих вмістах модифікатора (48 мол.%) відбувається роздвоєння другого максимуму. Найбільших змін зазнає структурний фактор в зразку, де вдалось ввести максимальну кількість модифікатора – $\text{HgSe}_{(54)}$. В цьому зразку відбуваються зміни профілю не тільки другого, але й проявляється асиметрія першого основного максимуму, у вигляді напливу зліва, тобто зазнає змін ближній порядок в межах першої координаційної сфери. Припускаємо, що трансформаційні зміни структурного фактору в сплавах, що лежать близько до межі області склоутворення пов'язані з виникненням кристалічних мікронеоднорідностей.

Структурні фактори використовувались для розрахунку бінарних функцій атомного розподілу $g(r)$ та функцій радіального розподілу атомної густини $G(r)$. З цих функцій нами визначались найбільш ймовірні міжатомні віддалі r_1, r_2 за положенням максимумів, та координаційні числа за площами під максимумами функцій.

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Fe-B

Григор'єва О.В.

Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна

E-mail: grigoks@mail.ru

Проведено дослідження фазових перетворень при нагріванні сплавів Fe-B з вихідною аморфною структурою. Показано, що процес кристалізації цих сплавів відбувається шляхом виникнення зародків нової фази та встановлено роль внутрішніх напружень, які при цьому виникають. Визначено властивості вихідної фази та фаз, що утворюються під час кристалізації.

При кристалізації аморфних сплавів виділяються вторинні фази, що супроводжуються змінами намагніченості. Для аморфного сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ на ранніх етапах кристалізації – це утворення метастабільного бориду Fe_3B .

Оборотне зростання намагніченості пов'язане з наближенням до точок Кюрі тих фаз, що утворюються при переході системи Fe-B з

аморфного стану в кристалічній. Процес кристалізації відбувається у вузькому температурному інтервалі 400-450°C і супроводжується необоротним зростанням намагніченості. При цьому намагніченість аморфного сплаву менше намагніченості продуктів його кристалізації. У закристалізованих тонких шарах присутні феромагнітні фази, температура Кюрі яких близька до 550°C.

В даній роботі запропоновано метод, в якому фазові перетворення описуються системою лінійних рівнянь, що базуються на використанні адитивності намагніченості. Одержані співвідношення зв'язують експериментально реєстровані зміни властивостей із змінами кількості фаз в сплавах з нерівноважною структурою. Аналіз цих рівнянь дозволив визначити первинні магнітні характеристики фаз, що беруть участь в перетвореннях при кристалізації сплаву Fe-B. При цьому було використано як дані термомагнітного аналізу, так і результати рентгеноструктурних досліджень.

Проаналізувавши рівняння, що описують експериментальні магнітні ефекти, було встановлено температурні інтервали фазових перетворень та визначено магнітні властивості фаз.

Фазовий склад досліджуваних аморфних сплавів після кристалізації відповідає суміші фаз фериту α -Fe і метастабільного бориду Fe_3B , а також незначної кількості боридних фаз Fe_2B і FeB . З рівнянь, що описують ці фази, за величиною магнітних ефектів були визначені питомі намагніченості аморфної фази $Fe_{80}B_{20}$ і бориду Fe_3B при кімнатній температурі та температури Кюрі, чисельні значення яких близькі до відомих літературних даних. Визначено, що намагніченість сплаву $Fe_{80}B_{20}$ після його кристалізації не відрізняється (при кімнатній температурі) від намагніченості цього ж сплаву в аморфному стані.

Запропонований метод дозволяє також вивчати кінетику фазових перетворень, безпосередньо, при температурах, при яких відбуваються структурні зміни. Кінетика кристалізації носить характер швидкоплинного процесу, який відбувається в вузькому температурному інтервалі, і, таким чином, володіє характерними ознаками фазового перетворення II роду.

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ СТРУКТУРИ АМОРФНИХ МЕТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ

Кулик Ю.О., Смотрич В.З., Мудрий С.І., Купець Ю.С.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Зміна структури аморфних металічних сплавів залежно від температури пов'язана з багатьма фізичними характеристиками до яких в першу чергу належить електроопір, термо-е.р.с, магнітна сприйнятливність,

тощо. Враховуючи те, що при нагріванні область існування аморфної структури обмежена певним значенням температури фазового переходу в кристалічний стан, представляє інтерес вивчити загальні закономірності зміни атомного розподілу в цілому температурному інтервалі і особливо в околі фазового переходу.

На даний час існує дуже мало загальних теоретичних представлень, які могли б описати залежність структурного фактора аморфного сплаву від температури. Оскільки об'єкти дослідження знаходяться в нерівноважному стані, то існуючі моделі, як наприклад модель твердих кульок, не можуть правильно описати таку залежність. В іншого типу роботах використовують квазікристалічні наближення, в рамках яких вважають, що динамічні характеристики атомів в аморфному стані так само пов'язані зі структурою, як і в кристалічному стані. В рамках такого підходу використовують поняття характеристичної температури, визначення якої пов'язане з рядом методичних труднощів. Значення цієї величини отримане з даних по теплоємності не відповідає отриманому з рентгенівських даних. Нами проводилось дослідження структури аморфного сплаву Fe-Co-Ni-Si-B при різних температурах. Використовувався метод дифракції рентгенівських променів. Дослідження проводились в атмосфері гелію високої чистоти. Використовувалось Co-K α випромінювання, що дало можливість отримати високу роздільну здатність.