

Секція 5

Полімери, рідкі кристали та проблеми технології

ОСТВАЛЬДІВСЬКЕ ДОЗРІВАННЯ НАНОСТРУКТУР В СПЛАВАХ ТА КВАНТОВИХ ГЕТЕРОСИСТЕМАХ

*Венгреневич Р.Д., Гудима Ю.В., Ярема С.В.
Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
Чернівці, Україна*

Нанорозмірні фази і структури, які отримують шляхом кристалізації розплавів в умовах надвисоких швидкостей охолодження, під час відпалу аморфних сплавів та в процесі гетероепітаксialного росту в напівпровідникових системах є предметом інтенсивних фундаментальних та прикладних досліджень фізики твердого тіла, фізики напівпровідників та матеріалознавства. Зокрема, значна увага приділяється отриманню та вивченню металевих сплавів, зміцнених дисперсними частинками, когерентними з матрицею, нуль-мірним кристалом в аморфному середовищі та напівпровідниковим гетероструктурам з квантовими точками.

Спільною проблемою, яка об'єднує перераховані системи з нанорозмірними фазами є проблема стабільності їх структури. Власне, ця проблема має два аспекти. Перший – це створення самої структури. Другий - це її здатність зберігатись, тобто зберегти надані їй властивості: фізичні, механічні, хімічні та інші. Проте, в процесі експлуатації, наприклад, металевих сплавів, зміцнених когерентними частинками, спостерігається їх укрупнення, тобто коалесценція, яку тепер прийнято називати дозріванням за Оствальдом і яка в кінцевому етапі веде до деградації структури, а відповідно до знеміцнення сплавів [1-2].

У випадку нанорозмірних квантових структур, саме формування квантових точок відбувається під час оствальдівського дозрівання трьохмірних острівців, отриманих шляхом гетероепітаксialного росту в режимі Странського-Крастанова. Отже, властивості квантоворозмірних структур, які дозволяють використовувати їх в якості матеріалів для

виготовлення напівпровідникових лазерів, квантово-точкових світло-випромінювальних діодів, одноелектронних транзисторів, елементів пам'яті тощо, формуються в процесі оствальдівського дозрівання гетероепітаксialної структури. Велика зацікавленість напівпровідниковими гетероструктурами з квантовими точками обумовлена двома аспектами: по-перше – це практичне застосування, а по-друге – науковий інтерес.

З практичної точки зору гетероструктури з квантовими точками на основі напівпровідникових сполук представляють великий інтерес для оптоелектроніки. На основі гетеросистем Ge/Si з квантовими точками отримані результати, які відкривають нові можливості для мікро- і наноелектроніки. Що стосується наукового інтересу, то він пов'язаний, в першу чергу з можливістю вивчення в таких структурах фундаментальних фізичних ефектів, наприклад процесів локалізації та розсіювання носіїв струму, оптичних властивостей та інш. Самостійний інтерес представляють процеси росту та енергетичний спектр квантових точок.

Одним з найпоширеніших методів отримання квантових точок є метод гетероепітаксialного росту в режимі Странського–Крастанова: спочатку реалізується пошаровий (двомірний) ріст матеріалу на підложці з наступним утворенням трьохмірних острівців на покритій змочуючим шаром матеріалу осаду підложці. Зміна характеру росту пояснюється тим, що з ростом товщини шару, за наявності неузгодження постійних ґраток між матеріалом осаду та підложкою, виникає тенденція зменшити пружну енергію шляхом утворення наноструктур у вигляді ізольованих острівців, в яких накопичуватиметься пружна енергія внаслідок ґраткового неузгодження між острівцем і змочуючим шаром. Подальша релаксація пружних напружень проходить шляхом пружної взаємодії деформаційних полів острівців з матричними дислокаціями - їх захопленням та закріпленням в основах острівців. Достатньо повільний процес дозрівання за Оствальдом в умовах поверхневої дифузії, змінюється більш інтенсивним ростом острівців, що лімітується дислокаційною дифузією. Острівці, які укрупнюються за дислокаційним механізмом дифузії, випереджають у своєму рості острівці, в яких ще не пройшла релаксація пружних напружень і, які все ще укрупнюються шляхом поверхневої дифузії. Через різницю в швидкостях росту, багато з острівців, які ще відносились до розряду тих що ростуть, дуже швидко перейдуть в розряд тих, що розчиняються. Це зменшує відхилення розмірів частинок від середнього радіуса, а відповідно робить більш вузьким розподіл острівців за розмірами, що і спостерігалось на експерименті.

В рамках теорії оствальдівського дозрівання нами запропоновано два нових механізми росту острівців в умовах дислокаційної дифузії [3]. Перший механізм припускає, що число дислокаційних ліній, які закінчуються біля основи кожного острівця, постійне і не змінюється з

часом ($Z = \text{const}$). В процесі другого механізму росту відбувається повільна зміна числа дислокацій ($Z \neq \text{const}$, поступовий відрив дислокацій від місць закріплення). Такі механізми росту (розчинення) можливі, якщо потік речовини до острівця за рахунок дислокаційної дифузії набагато більший потоку за рахунок поверхневої дифузії. Для спрощення розрахунків ми вважали, що острівці мають дисковидну форму, у вигляді шайб, постійної висоти, але різних радіусів. В стаціонарних умовах острівці будуть рости (розчинятися) за рахунок дифузійного підводу до них речовини вздовж дислокацій, як дислокаційних канавок, які утворюються в результаті виходу дислокацій на поверхню змочуючого шару.

Для обох запропонованих механізмів росту розраховані функції розподілу острівців за розмірами

$$g(u) = \frac{u^3 \exp\left(-\frac{1}{3(1-u)}\right) \exp\left(-\frac{1}{9\sqrt{2}} \arctg\left(\frac{u+1}{\sqrt{2}}\right)\right)}{(1-u)^{25/9} (u^2 + 2u + 3)^{29/18}} \quad (1)$$

$$g(u) = u^4 \exp\left(-\frac{0,2}{1-u}\right) \exp\left(-\frac{1}{8,6\sqrt{2}} \arctg(0,65u + 0,113)\right) (1-u)^{-\alpha} (u+a)^{-\beta} (u^2 + bu + c) \quad (2)$$

де $a \cong 1,65063$; $b \cong 0,34937$; $c \cong 2,42332$; $\alpha \cong 2,6$; $\beta \cong 1,46$; $\gamma \cong 1,47$.

Залежність для числа дислокаційних ліній, які закріплені на частинці для другого випадку описується співвідношенням

$$Z = \frac{Z_0 d}{2\pi r} \quad (3)$$

Розрахунки проведені в рамках запропонованих механізмів якісно добре узгоджуються з численними дослідними даними. Крім того, розраховано цілий ряд функцій розподілу за розмірами, значення дисперсій та середньоквадратичних відхилень для яких наближаються до значень, які експериментально спостерігаються в реальних гетероструктурах з квантовими точками.

- [1]. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике дифузного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. – 1958. – Т.35, №2. – С.479 – 492.
- [2]. Венгреневич Р.Д., Гудыма Ю.В., Ярема С.В. Рост частиц второй фазы в условиях нарушения когерентности // ФММ.- 2001.- Т. 91, № 3.- С. 16-20.

- [3]. Венгреневич Р.Д., Гудыма Ю.В., Ярема С.В. // Оствальдовское созревание наноструктур с квантовыми точками // ФТП.- 2001.- Т. 35, № 12.- С. 1440-1444.

НАНОРОЗМІРНІ СТРУКТУРИ У БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА МЕТАЛООРГАНІЧНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

*Нізельський Ю.М., Козак Н.В., Нестеренко Г.М., Мніх Н.В.
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна*

Цілеспрямований синтез наноструктурованих багатфункційних систем шляхом хімічного збирання відомих полімерних та металоорганічних блоків дозволяє одержувати матеріали з заданими та новими властивостями. Варіюванням умов реакції поліприєднання можна отримати широкий набір нанооб'єктів від комплексів до нових функційних матеріалів шляхом проведення реакції по вибраних реакційних центрах, можливістю об'єднання металоорганічних комплексів в нові супрамолекулярні конструкції та ін.

Найчастіше металополімерні нанокомпозити одержують формуванням нанорозмірних частинок металів (сполук металів) у присутності спеціальним чином підготовленої полімерної матриці, значно рідше – завдяки поліприєднанню відповідних прекурсорів. Опубліковані варіанти одночасного формування нанорозмірних частинок і полімерної матриці є поодинокими.

Напрямок формування полімеріммобілізованих металокомплексів *in situ* може дозволити отримувати структурно однорідні високодисперсні нанокомпозити, в яких агрегація нанокомплексів утруднена за рахунок комплексоутворення з полярною полімерною матрицею.

Вплив регулярності полімерних сіток на розмір областей структурної неоднорідності розглянуто для поліізоціануратних сіток (ПІЦ) з гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) (1) та олігомерних діізоціанатів, одержаних на основі ГМДІ та тетраетиленгліколю (ТЕГ)(2), поліоксипропіленгліколю (ППГ-400) (3), поліокситетраметиленгліколю (ПТМГ-1000) (4), а також з 4,4'-дифеніл-метандіізоціанату (ДФМДІ) (5) та взаємопроникних сіток (ВПС) з ГМДІ та ДФМДІ, які утворюють під дією специфічних каталізаторів ПІЦ та полікарбодіімід (ПКД) (6). За допомогою малокутової рентгенографії розраховано середній розмір областей неоднорідності l_c (нм): 1 - 1,22; 2 - 3,15; 3 - 3,70; 4 - 4,13; 5 - 1,15; 6 - 1,56; ВПС (ГМДІ-сітка (80%) - ПКД (20%)) - 1,74 .

Досліджено вплив природи центрального йона функціоналізованих хелатів металів Co(3+), Cr(3+), Fe(3+), Al(3+), використаних для зшивання

поліуретанкарбамідів, на розміри гетерогенності сформованих сіток. Встановлено, що вплив йонів металів, зв'язаних з полімерною матрицею, на її структурну організацію визначається спроможністю фрагментів макроланцюгів, що містять йони металів, вступати у міжмолекулярні донорно-акцепторні взаємодії з функційними групами, що входять до складу гнучких блоків сітки. Це приводить до розпушування структури. Оцінено розмір областей неоднорідностей одержаних сіток: $l_c = 20,1 - 20,4$ нм.

Вивчено також стан йона металу у вузлі зшивання поліуретанової сітки при температурному впливові та у випадку координації центральним йоном металу макроцикла, що впливає на формування міжмолекулярної сітки водневих зв'язків в поліуретановій матриці.

Розглянуто вплив модифікування хелатними комплексами металів на поверхневі властивості, теплофізичні характеристики та динаміку комплексоутворення у процесі фізичного старіння для поліуретанових сіток та напів-ВПС на їх основі.

МАЛОКУТОВЕ РЕНТГЕНІВСЬКЕ РОЗСПЮВАННЯ ІНДУКОВАНИМИ ХОЛЕСТЕРИКАМИ

Микитюк З.М.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Форма експериментального профілю інтенсивності розсіювання рентгенівських променів визначається як видом кореляційної функції, так і вкладом структурного фактора або формфактора. Як кореляційні функції для аналізу рідкокристалічних систем використовують лоренцові, кореневі лоренцові або степеневі функції. Формфактор визначає вид малокутового рентгенівського рефлекса. Найпоширенішим видом малокутових рефлексів від орієнтованих рідкокристалічних речовин є рефлекс у вигляді меридіального "штриха", "чотириточки" та радіального типу у вигляді кулі. Проаналізовано види малокутових рентгенівських рефлексів від нематичних рідких кристалів, та отриманих на їх основі індукованих холестеричних рідких кристалів. Показано, що структурна організація нематичної матриці та характеристики молекул холестеричних речовин визначають структуру індукованого холестерика.

Впровадження молекул ефірів холестерину до слабовпорядкованої нематичної матриці не приводить до зміни виду малокутового рефлексу, а саме, меридіальний "штрих", властивий нематичній матриці, спостерігаємо і для індукованих холестериків, причому незалежно від положення холестерика в гомологічному ряді.

Показано, що вид малокутового рефлексу для індукованих холестериків на основі впорядкованих матриць з різними ефірами – членами гомологічного ряду – змінюється або залишається незмінним, а саме, якщо нематична матриця при низьких температурах має рефлекс у вигляді “чотириточки” або розмитої “чотириточки”, то впровадження в неї холестеричних речовин (верхніх членів гомологічного ряду) приводить до зміни виду малокутового рефлексу: “чотириточка” перетворюється в “меридіальний штрих”. При впровадженні холестеричних речовин (нижніх членів гомологічного ряду) зміни виду малокутового рефлексу не спостерігається.

ЗМІНА НАМАГНІЧЕНОСТІ НАСИЧЕННЯ ПРИ РОЗШАРУВАННІ ЗАЛІЗОХРОМИСТОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

*Кондир А.І., Паздрій І.П., Борисюк А.К., Богун Л.І.
Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна*

Дослідження особливостей зміни магнітних властивостей залізохромистих сплавів при внутрішньофазовому розпаді твердого розчину має важливе практичне значення, оскільки подібне явище спостерігається у сплавах системи Fe-Cr-Co, широко використовуваних для виготовлення постійних магнітів.

Мета роботи полягала у дослідженні магнітних властивостей залізохромистих сплавів з 18...34 ат. % Cr у зв'язку з концентраційним перерозподілом хрому при розшаруванні твердого розчину на збагачену дрібнодисперсну хромом фазу та збіднену ним матрицю після ізотермічних витримок при 753 К до 1000 год. Для розв'язання поставленої задачі використовували мессбауревську спектроскопію та магнітний фазовий аналіз.

Мессбауревські спектри зразків з вмістом хрому більше 20 ат. % Cr після тривалих витримок при 753 К мають типовий вигляд спектра для випадку магнітного надтонкого розщеплення і є характерними для спінодального механізму розпаду твердого розчину. З часом витримки сплавів, що містять понад 20 ат. % Cr, зростає напруженість ефективного магнітного поля та зменшується ширина ліній крайніх піків.

Результати магнітометричних дослідженнях, вказують на те, що найістотніше розшарування високохромистого твердого розчину у досліджуваних сплавах впливає на магнітні властивості після їх витримок при 753 К до 100 год. Характерним є зростання самовільної намагніченості насичення σ_s , величини гістерезису між кривими температурної залежності σ_s при нагріванні та охолодженні та зміни точки Кюрі зі збільшенням часу ізотермічної витримки при зазначеній температурі.

Проте відносна зміна питомої намагніченості насичення не відповідає зростанню точки Кюрі. Гістерезис на кривих температурної залежності σ_s виявляли після довготривалого відпалу, що пояснюється природньою схильністю сталей до створення концентраційних неоднорідностей у високохромистому твердому розчині. Проведено аналіз температурної залежності намагніченості насичення поблизу точки Кюрі, який показав, що діапазон затухання цієї характеристики зі збільшенням ступеню розшарування твердого розчину зменшується, але не зникає навіть після найтриваліших випробувань. Виявлено, що температурна залежність намагніченості насичення високохромистих сплавів після розшарування не може бути пояснена у моделі парамагнітних часточок у феромагнітному твердому розчині. На підставі детального аналізу кривих температурної залежності σ_s висловлено припущення, що антиферомагнітні багаті на хром часточки взаємодіють з феромагнітним оточенням. За зміною точки Кюрі при розшаруванні твердого розчину на багату та бідну хромом фази у сплавах з різним вмістом хрому визначена ступінь концентраційного перерозподілу, що створюється при внутрішньофазовому розпаді; найбільшою вона є у сплаві з 34 ат. % С, що й викликає істотніші зміни магнітних властивостей порівняно з іншими досліджуваними сплавами.

Показано, що зміна магнітних властивостей при внутрішньофазовому розпаді у високохромистих сплавах, який проходить за спінодальним механізмом, не може бути пояснена тільки збідненням твердого розчину хромом: між багатими на хром часточками розміром до 10 нм та матричним твердим розчином має місце обмінна взаємодія, яка і є причиною значних відхилень від модельної кривої Вейсса-Гейзенберга. Початкова швидкість розпаду твердого розчину у сплавах, що містять до 20 ат. % Сг є невисокою; вона зростає зі збільшенням концентрації хрому.

STRUCTURAL, MAGNETIC AND ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF $R\text{Pt}_4\text{B}$ ($R=\text{La, Ce, Pr, Nd}$)

*Gonçalves A.P.¹, Salamakha P.¹, Lopes E.B.¹, Sologub O.^{1,2}, Rizzoli C.³,
Hester J.R.⁴, Stepien-Damm J.⁵, Almeida M.¹*

¹ *Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal*

² *Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, Austria*

³ *Dipartimento di Chimica GIAF, Università degli Studio di Parma, Parma, Italy*

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

⁵ *Institute for Low Temperature and Structure Research, Wroclaw, Poland*

Intermetallic rare earth borides with RM_4B (R = rare earth, M = 3d-transition element) general formula have been widely investigated due to their physical properties, which range from ferromagnetism to unconventional

magnetic ordering. Similar 4d and 5d compounds have been only partially explored. The CePt₄B compound was previously described in Ref. [1] as having a CeCo₄B type structure, and LaPt₄B was reported not to be stable in this structure type, probably crystallizing in a more complicated structure which was not solved. In this work we report studies on the crystal structure, magnetic and electrical transport properties of the RPt₄B (R = La-Nd) compounds.

RPt₄B (R = La-Nd) samples were prepared by arc melting the constituent elements, followed by annealing at 1070 K. The analysis of the X-ray data indicates that all the samples are single phase and crystallize in the hexagonal CeCo₄B type structure, with no signs of any superstructure.

A-c susceptibility and magnetization measurements indicate that the LaPt₄B does not order magnetically down to 1.5 K, and all the other compounds have a low temperature magnetic transition. CePt₄B orders antiferromagnetically below 2.5 K, while PrPt₄B and NdPt₄B order ferromagnetically at 4.2 and 5 K, respectively.

Resistivity versus temperature measurements between 20-300 K show a metallic-like behaviour for all the four compounds. Thermoelectric power, S, results indicate that in all compounds the transport processes are dominated by holes, and the continuous change of S from La to Nd suggests the influence of the 4f electrons in the electrical transport properties.

[1] S. Süllo, B. Ludoph, G.J. Nieuwenhuys, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, Physica B 1996, 223&224, 347.

MATERIALS ASPECTS OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS FOR APPLICATIONS

Luticiv R.V.

Ivan Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine

E-mail: *luticiv@wups.lviv.ua*

Sixteen years after their discovery, cuprate high-temperature superconductors (HTS) are still one of the topical centers of interest in physics. The mechanism of superconductivity is still under lively debate [1].

The development of technically applicable HTS materials has progressed on several routes. Epitaxial HTS thin films achieve excellent superconducting properties ($T_c > 90$ K; critical current density $J_c(77\text{ K}, 0\text{ T}) > 10^6$ A/cm²; microwave surface resistance $R_s(77\text{ K}, 10\text{GHz}) < 500$ $\mu\Omega$, $R_s(T,f) \propto f^2$) that are well-suited for superconductive electronics. They are already in use in commercial and military microwave filter systems. HTS Josephson junctions based either on Josephson tunneling through ultra-thin artificial barriers or on the Josephson junction behavior of HTS grain boundaries have become available

that can be used for the construction of highly sensitive magnetic field sensors. They are also tested for active electronic devices that can broaden the range of HTS thin-film applications. HTS single crystals are not suitable for applications due to their small size and their low J_c values as a consequence of a low density of pinning centers. However, the “quick and dirty” version melt-textured HTS bulk materials shows superb magnetic pinning properties and are already applied as high-field permanent magnets e.g. in magnetic bearings and motors.

Among these technical HTS materials, the Bi-HTS conductor material represents the only exception to the rule that strong biaxial texture is necessary to achieve technically relevant currents. Much higher critical current densities have been achieved in polycrystalline HTS materials, but their use implies a higher risk for applications. In all these cases, substantial J_c reduction compared to the J_c (77 K, 0 T) $\sim 1 \text{ MA/cm}^2$ encountered in well-textured material with a sufficiently high amount of pinning centers always indicates a high degree of structural and electrical inhomogeneity with potentially devastating consequences [2].

YBCO [3] and Tl-HTS (Tl-2212) [4] thin films are nowadays produced in quantities of several thousand wafers per year for commercial and military microwave filters. RE-123 films (RE = Nd, Sm, Gd, Dy,....) are investigated as YBCO alternatives with slightly higher T_c values. However, the required higher processing temperature increases the risk of cracks in the films. Bi-HTS thin films are too soft for applications. Hg-HTS films are still restricted to small substrate sizes since fabrication in sealed quartz tubes is required in order to obtain good and stable films [5].

In sixteen years since their discovery, High-Temperature Superconductors proceeded quite far towards the goal of a materials basis from which engineers can choose well-specified products to build technical systems. However, the HTS spectrum of such industrial feedstock is still limited. Nevertheless, from the experience gained in the development of these materials it has become clear that certain promised benefits can be expected from a technical use of HTS within the next couple of years.

- [1] P.W.Anderson, *The Theory of Superconductivity in High-Tc Cuprates Superconductors* (Princeton University Press, Princeton, 1997).
- [2] A. Usoskin, A. Issaev, H. C. Freyhardt, M. Leghissa, M. P. Oomen, H. -W. Neumueller, *Physica C* 378-381 (2002) 857.
- [3] W. Prusseit, S. Furtner, R. Nemetschek, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 519.
- [4] D. W. Face, R. J. Small, M. S. Warrington, F. M. Pellicone, P. J. Martin, *Physica C* 357-360 (2001) 1488;
- [5] R. S. Aga, Jr., Y.-Y. Xie, S. L. Yan, J. Z. Wu, S. S. Han, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2417.

ВИКОРИСТАННЯ ЕВТЕКТИЧНОГО СПЛАВУ InGaSn У ЯКОСТІ РОБОЧОЇ РЕЧОВИНИ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕПЕРУ

Прохоренко С.В.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Температурні вимірювання найбільш поширені. Разом з тим, температура – неаддитивна фізична величина, досить точна кількісна оцінка котрої можлива лише в межах, МТШ-90 (міжнародній температурній шкалі). Використовувані у ній для гарантування стабільності відтворювання вищої 0°C температури фазові переходи (плавлення (Ga) та кристалізація (In, Sn, Z, Al., Ag, Au, Cu)) металів високої чистоти є досить віддаленими між собою та нерівномірно розташованими по температурі.

Вимоги сучасних галузей промисловості до точності вимірювання температури дуже високі і вже не забезпечуються повіркою термоперетворювачів на існуючих температурних реперах. Окрім того, впровадження прогресивних технологій вимагає створення допоміжних/(проміжних) температурних реперів для динамічного локального контролю датчиків температури. У світі проводяться інтенсивні пошуки фізичних джерел надійно-відтворюваних температур віднесення. Найбільш перспективним очікується використання температури топлення металевих сплавів евтектичної концентрації. Однак таке застосування вимагає солідного фізичного обґрунтування, котре можна реалізувати на основі доробку Дутчаківської наукової школи Львівського національного університету.

Для зменшення кроку по температурі між реперами – проведена апробація використання металевих сплавів евтектичної концентрації у якості робочої речовини температурного репера, котрий забезпечував би можливість повірки 100-омних термометрів опору класу “А”.

Для цього було виготовлено циліндричний тигель (матеріал – неіржавіюча сталь, внутрішні стінки – хонінгування) з герметичною покриттям, у котрій було передбачено гніздо для температурного датчика. Тигель було виповнено та щільно запресовано в умовах охоронної атмосфери синтезованим біяевтектичним еутектичним сплавом In-Ga-Sn: 66.960 мас % Ga; 20.497 мас % In; 12.543 мас % Sn. Попередньо успішно проведені (у співпраці з проф.А.Панасом з WAT, Варшава) калориметричні дослідження сплавів такої концентрації. Чистота вихідних металів становила не менш як 99.999% (5N).

Для вимірювання температури у реперній комірці було використано платиновий термометр опору Pt100, тип ОР2530, виготовлений на Краківській KFAP S.A (довжина $L = 32\text{мм}$, діаметр $\varnothing f = 2.5\text{мм}$) Для

покращення теплового контакту проміжок термометр/стінка шахти було виповнено силіконовою змазкою. Реєстрація зміни опору проводилася -А- автоматичним реєстратором Keithley 2700 – встановлений діапазон вимірювання $90 \div 120$ Ом, інтервал опитування термометра 1.5с, усереднення за 200мс, реєстрація у внутрішню пам'ять з записом на комп'ютер по завершенні досліду) та -В- автоматичним мостом змінного струму СА-300 (тривалість виміру: 3 сек робочий струм: 1 мА, частота: 325 Гц).

Реперна комірка разом з термостабілізуючою оболонкою піддавалася охолодженню до -20°C з послідуочим виходом на режим (на полицю плавлення) у кімнатних умовах.

Повірка використовуваного термометру проводилася на базі Харківського інституту метрології на державних еталонах температури (потрійна точка води та плавлення галію), що оточували досліджувану температуру.

У результаті проведених експериментів можна переконано ствердити, що є можливість проводити повірку вторинних термометрів з використанням температурного репера, що має InGaSn-евтектику у якості робочої речовини, оскільки гарантованою є стабільність відтворення температури $+10,587^{\circ}\text{C} \pm 0,003^{\circ}\text{C}$ на протязі 4.5 години.

ЕЛЕКТРОННІ ТА ІОННІ ПРОЦЕСИ У РОЗУПОРЯДКОВАНИХ СУПЕРІОННИХ МАТЕРІАЛАХ Ag_2CdI_4

Болеста І.М., Карбовник І.Д.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Суперіонні матеріали належать до особливого класу неупорядкованих систем, у яких за температур, значно нижчих від температури плавлення, спостерігається структурне розупорядкування однієї з іонних підґраток. Перехід у суперіонний стан матеріалів з розплавленою катіонною підґраткою супроводжується появою носіїв двох типів: електронів (дірок) та іонів, взаємодія між якими обумовлює появу нових явищ та ефектів, що виникають як в об'ємі суперіоніка, так і на гетеропереході „твердий електроліт –електрод”.

Кристали Ag_2CdI_4 належать до класу катіонних суперіоніків, у яких фазовий перехід у стан з високою іонною провідністю спостерігається при $T \approx 419$ К [1, 2]. За допомогою електричних вимірювань на змінному струмі досліджено електронні та іонні процеси в об'ємі провідника та на межі розділу „суперіонік – блокуючий електрод” в широкому температурному діапазоні (77–450 К). Встановлено, що суперіонний фазовий перехід є розмитий (відбувається в температурному діапазоні 390...420 К) і

супроводжується зростанням іонної (σ_i) та електронно-діркової (σ_e) складових електропровідності. На тлі загальної монотонної залежності $\sigma_e(T)$ можна виділити дві температурні області ($T=180\dots220$ К; $T=390\dots420$ К) де спостерігаються стрибкоподібні зміни, що можуть бути пов'язані із фазовими переходами. Величина σ_e з переходом матеріалу у суперіонний стан зростає приблизно у три рази. У циклах нагрівання–охолодження зареєстровано гістерезис $\sigma_e(T)$ в околі високотемпературного переходу. Цей факт свідчить про „запізнення” зміни реальної структури і властивостей суперіоніка зі зміною температури, а характер гістерезису (типу „паралелограм”) може вказувати на формування несумірної фази у температурному діапазоні 390...420 К.

Низькотемпературні аномалії у температурних залежностях провідності, діелектричних втрат та ємності узгоджуються із моделлю, запропонованою раніше на основі результатів досліджень на постійному струмі [3]. Локальні екстремуми на цих температурних залежностях, що виявляються лише у режимі охолодження (тобто за умови наявності від'ємного градієнту температури) пояснюються виникненням піроелектричного стану Ag_2CdI_4 (при $T < 210$ К).

У іонній підсистемі фазовий перехід в околі $T=420$ К виражений значно суттєвіше, величина σ_i у розупорядкованій фазі приблизно на три порядки перевищує значення отримані за кімнатної температури. Складний характер залежності $\sigma_i(T)$ у діапазоні 390...420 К, подібно до залежності $\sigma_e(T)$, є наслідком існування несумірної фази. Енергії активації іонів срібла, розраховані для низько - та високотемпературної фаз, становлять ≈ 4 еВ та ≈ 1 еВ відповідно.

- [1] I.M.Bolesta, O.V.Futey, O.G.Syrbu. Sol. Stat. Ionics, 119, 103 (1999).
- [2] I.M.Bolesta, O.V.Futey. Fiz. Tverd. Tela, 39, 2717 (1992) (in Russian).
- [3] I.M.Bolesta, I.D.Karbovnyk, S.R.Velgosh, O.V.Futey. Rad. Effects & Deffects In Sol, 158, 157(2003).

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРІЄНТОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК

Доманцевич Н.І.

Львівська комерційна академія, Львів, Україна

На основі проведених досліджень полімерних провідних плівок та теоретичних обґрунтувань їх провідності була вказана можливість створення нових композицій, в яких проявлялись механізми провідності, близькі до високоомних аморфних та гранульованих конденсатів, а анізотропія властивостей сприяла б тунелюванню носіїв. Такими є

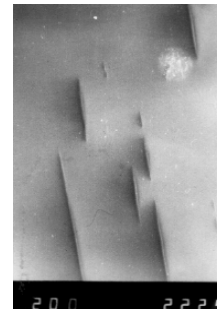
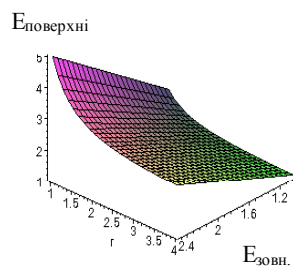
полімерні композиції з високопровідними наповнювачами та наведеною анізотропією структурних і фізичних характеристик. Саме такими матеріалами можуть виступати полімерні покриття, в яких проходить зміна фазового стану при додатковому впливі зовнішнього спрямовуючого фактора. Відомо, що накладання однорідного електричного поля приводить змін умов формування кристалічних утворень в аморфній матриці. Зростання напруженості поля на границі кристалічної та аморфної фаз досягає максимального значення по лініях напруженості й визначається формулою

$$E = E_0 \left(1 + \frac{r_0^2}{r^2} \right),$$

де E_0 – напруженість зовнішнього поля, r_0 – радіус кристалічного зародку (рис.). Виділення тепла на межі розділу фаз, спричинене анігіляцією зарядів, які поступають в кристал, буде найбільшим у місцях максимальної напруженості поля. Це, у більшості випадків, приводить до анізотропії росту кристалічної фази, структури та властивостей.

Об'єктом для досліджень було вибрано в якості полімерної основи гліцидилметакрилат. Плівки отримували на полімеризацією розплаву при ультрафіолетовому опромінуванні. Електропровідні полімерні композиції отримували введенням порошків сполук на основі рідкісноземельних металів та алюмінію.

Вимірюванням електропровідних характеристик при низьких (до 77К) температурах встановлено, що полімерним композиціям на основі гліцидилметакрилату, які були отримані в електричному полі, притаманна анізотропія властивостей. Електропровідні плівки, характеризувались підвищеною електропровідністю ($\sigma = 10^{-4} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) та анізотропією електроопору ($R_{\perp}/R_{\parallel} = 0,8 - 0,9$).



Електронномікроскопічні дослідження виявили анізотропію росту кристалічних утворень з аморфної фази, яка виявлялась у їх видовженні по лініях накладеного електричного поля. Орієнтаційний розкид головних осей симетрії таких утворень від напрямку ліній поля був незначний – до 5 град (рис).

ЗМІНА СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АМОРФНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК З ДОДАВАННЯМ МОДИФІКУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Доманцевич Н.І.

Львівська комерційна академія, Львів, Україна

Збільшення показників по захисних властивостях полімерних плівок, які використовуються для захисту металевої продукції, досягається введенням в полімерну матрицю модифікуючих елементів – інгібіторів, пластифікаторів, наповнювачів. Проте при використанні великої кількості додатків необхідно враховувати їх сполучену дію на структуру та властивості полімерної основи.

Спектральними дослідженнями інгібованих покриттів виявлено, що початкова руйнація плівок (виходячи з вимірювань смуги 1378 см^{-1} , кількість метильних груп в матеріалі зростає) має місце для поліетиленових плівок ($h = 90 - 200\text{ мкм}$) модифікованих інгібіторами (ДЦГАБ; ЦГАБ, НДА, Г-2) – до 3 років, а при додатковому введенні пластифікатора (ДОФ, ДБФ, дибутилсебацінат, диоктилсебацінат, ди-2-етилгексилфталат) – до 5 років. Саме в ці періоди проходить початкова кристалізація інгібованого полімерного зразку, виникають напруження по лінії розділу аморфної та кристалічної фаз, що приводить до порушення цілості покриття.

Особливістю кристалізації при довготривалому старінні (більше 7 років) для інгібованих поліетиленових покриттів без пластифікаторів або з незначними його додатками є: 1) ріст кристалів з аморфної матриці, утворення огранених монокристалічних блоків ($l \approx 3 \div 8 \cdot 10^{-6}\text{ м}$) 2) напрямлений ріст групи монокристалів, нашарованих один на одного або окремих кристалів орієнтованих в межах невеликої області полімерної матриці (в межах одного матеріалу визначається, в основному, умовами отримання та зберігання); 3) підвищена дефектність, утворення тріщин вздовж границі розділу аморфної та кристалічної фази; 4) ріст з полімерного кристалічного блоку гольчатих кристалів ($l \leq 6 \cdot 10^{-8}\text{ м}$).

Для пластифікованих інгібованих поліетиленових покриттів довготривала кристалізація (до 10 років) проходить наступними етапами: 1) утворення дрібнокристалічної структури з розмірами сферолітів $l \approx 2 \cdot 10^{-7}\text{ м}$; 2) зменшена дефектність; 3) часткове витіснення пластифікатора з полімерної матриці та утворення нової квазікристалічної структури ($l \approx 10^{-7}\text{ м}$), як наслідок хімічної взаємодії складових захисного покриття; 4) утворення тріщин вздовж границі розділу фаз, які обмежують (локалізують) кристалічну область, що сприяє появі пор $D \approx 4 \cdot 10^{-7}\text{ м}$; 5)

конгломератний ріст нової структури на утвореннях старої або по межі розділу фаз ($D \approx 10^{-6}$ м).

ВПЛИВ В'ЯЗКОСТІ РОЗЧИНІВ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ НА ПРОЦЕС НАНЕСЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ОБОЛОНОК В ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

*Демчук І.А., Мудрий С.І., Якимович А.С., Дацко В.Б.
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна*

В'язкість є одним з основних факторів, від якого залежать процес нанесення та властивості лікарських препаратів покритих полімерною оболонкою.

Існує співвідношення, яке встановлює взаємозв'язок між концентрацією полімеру та в'язкістю.

$$\eta = (1 + kc)^8$$

де η – в'язкість у мПа*с; k – стала, що характеризує властивості полімеру; c – концентрація в процентах.

При використанні полімеру, з характерними для нього фізико-хімічними показниками коефіцієнта в'язкості можна змінити його концентрацію і покращити якість полімерних оболонок та якість продукції.

В даній роботі проведено дослідження в'язкості та її температурні залежності для розчинів ефіру целюлози.

Використовувався метод крутильних коливань. Зразок розміщувався в циліндричному контейнері, який після закручення здійснює затухаючі коливання. Контейнер знаходиться у вакуумній камері, яка під час проведення експерименту заповнювалась інертним газом при надлишковому тиску. Експериментально визначався декремент затухання, який після ряду розрахунків зводився до коефіцієнта кінематичної в'язкості. Аналіз цієї залежності дозволив установити роль структури та особливостей хімічного зв'язку при формуванні в'язких властивостей полімерної рідини. Чисельні значення коефіцієнта кінематичної в'язкості використовувались для розрахунку коефіцієнта динамічної в'язкості η , використовуючи експериментальні значення густини. З температурної залежності коефіцієнта динамічної в'язкості визначалась енергія активації. Отримані результати свідчать про чутливість структурного стану полімеру до температури, що обумовлює важливість коефіцієнта в'язкості до технологічних параметрів нанесення покриття на медичні препарати.

ТОПОЛОГІЧНА СТРУКТУРА БІКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ СФЕРИЧНИХ ЧАСТИНОК

Яремко З.М.¹, Федущинська Л.Б.¹, Мороз І.А.²

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

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

Формування однорідної топологічної структури керамічних матеріалів у процесі їх виготовлення безпосередньо пов'язане з проблемою забезпечення рівномірного розподілу високодисперсних частинок порошків в об'ємі системи при підготовці керамічної шихти. Встановлено, що збільшення дисперсності порошків призводить до підвищення рівномірності розподілу частинок у системі, але цей ефект спостерігається тільки до певного ступеня дисперсності. При подальшому підвищенні дисперсності проявляється зворотній ефект, а саме зростає неоднорідність топологічної структури і, як наслідок, погіршуються електрофізичні властивості матеріалів. Тому вивчення топологічної структури порошків – актуальне завдання, вирішення якого відкриває передумови для формування необхідних властивостей керамічних матеріалів.

У цьому повідомленні обговорюються результати моделювання топологічної структури бікомпонентної системи сферичних частинок. Вивчення розподілу частинок у такій системі проводилося шляхом фізичного моделювання топологічної структури випадкових упаковок сферичних частинок трьох розмірів: $r_1 = 6,00 \pm 0,07$ мм, $r_2 = 3,27 \pm 0,04$ мм і $r_3 = 0,86 \pm 0,02$ мм. Топологічну структуру формували шляхом перемішування частинок у лабораторному кульковому млині. Для кількісної оцінки топологічної структури випадкових упаковок сферичних частинок використовували щільність упаковки частинок ϕ та середнє координаційне число k , між якими існує залежність [1]:

$$\phi = k/16,2(1 + \delta/2r)^3,$$

де δ – товщина прошарку між частинками, r – радіус частинок.

Однакові сферичні частинки формують структури з щільністю упаковки біля 0,625. Для таких систем знайдено, що при формуванні випадкової структури частинки, які оточують центральну вибрану частинку, можна поділити на два типи: частинки, які безпосередньо контактують з вибраною і частинки, які безпосередньо не контактують з вибраною і віддалені від неї прошарком товщиною $\delta = 0,12r$. Встановлено, що в околі центральної частинки знаходиться в середньому 11 частинок, з них 6 мають безпосередній контакт з центральною частинкою, а 5 не мають його.

У бікомпонентних системах для трьох співвідношень радіусів частинок $r_1/r_2 = 1,8$, $r_2/r_3 = 3,8$ і $r_1/r_3 = 7,0$ знайдено, що найбільша щільність

упаковки спостерігається при співвідношенні кількості частинок у межах від 0,5 до 0,6. При цьому із збільшенням співвідношення радіусів частинок найбільша щільність їх упаковки зростає від 0,68 до 0,74.

[1] Яремко З.М. Залежність координаційного числа дисперсної системи від об'ємного наповнення // Укр. хім. журн. – 1999.– Т. 65, № 3. – С. 32-38.

ВПЛИВ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛІВ

*Гриценко О.М., Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Ємчура А.В.
Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна*

В останні роки помітно зріс інтерес до гідрогельних полімерних матеріалів. Систематичні дослідження в цьому напрямку проводяться кафедрою хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка», зокрема – синтез полімерних гелів для контактних лінз, мембран, систем контрольованого виділення ліків, матеріалів для дублювання в ортопедичній стоматології.

У попередніх роботах встановлена можливість одержання швидкотверднучих полімер-олігомерних композицій на основі полівінілпіролідону (ПВП) та 2-оксиетиленметакрилату (ОЕМА), що містять солі металів змінного ступеня окиснення, які відзначаються високою реакційною здатністю і можуть отверджуватись на повітрі при кімнатній температурі протягом 2...30 хв.[1], розроблена швидкотверднуча еластогелева композиція на основі ПВП та суміші (мет)акрилових естерів, яка придатна для виготовлення контрформ для протезування в стоматологічній практиці.

Метою даної роботи було покращення фізико-механічних властивостей одержаних матеріалів та здешевлення їх вартості. Поставлені завдання вирішувались введенням до складу вихідної композиції наповнювача та вдалого його вибору. Досліджували вплив природи і кількості наповнювача на основні технологічні та експлуатаційні властивості гідрогелевих кополімерів на основі композицій ОЕМА з ПВП, що містять невеликі кількості зшиваючого агента диметакрилата триетиленгліколю (ТГМ-3). Для досліджень використовували наповнювачі органічної природи (деревна мука, подрібнені відходи гідрогельного матеріалу) та мінеральні (аеросил, мелене скло, аморфний кремнезем SiO₂ (хч)). Вивчався вплив природи та кількості наповнювача на життєздатність композицій, швидкість полімеризації та на основні експлуатаційні властивості матеріалу, такі як твердість, пружність, пластичність та

усадку. Було досліджено, що із збільшенням вмісту наповнювача зменшується час життєздатності вихідних композицій. Введення наповнювача в основному позитивно впливає на фізико-механічні властивості кополімерів. Зокрема, наповнювач різко впливає на усадку, яка зменшується в кожному випадку, незалежно від його природи. Значним зменшенням усадки характеризуються композиції з SiO_2 , аеросилом та деревною мукою. Композиції, що містять як наповнювач подрібнені відходи гідрогельного матеріалу та аеросилу характеризується стабільністю розмірів еластогелевого відбитка в часі, навіть через 24 год.

Виявлено екстремальну залежність зміни розмірів еластогелевого відбитку від вмісту наповнювача. У випадку меленого скла найкращі результати отримані при вмісті його у кількості 50% від маси композиції.

Проведені дослідження експлуатаційних властивостей наповнених гідрогельних матеріалів виявили позитивний вплив наповнення на усадку й твердість гідрогелів, що поряд із здешевленням, передбачає ефективність їх застосування у стоматології та ортопедії.

- [1] Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // Вопросы химии и хим. технологии. - 2000. - № 1. - С. 236-238.

РАДІАЦІЙНО ІНДУКОВАНІ ЗМІНИ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛІВ $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ У БОРОСИЛКАТНІЙ МАТРИЦІ

*Ажнюк Ю.М.¹, Лопушанський В.В.¹, Гомоннай О.В.¹,
Краньчець М.^{2,3}, Мегела І.Г.¹*

¹ *Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна,
E-mail: azh@iep.uzhgorod.ua*

² *Інститут фізики ім. Руджера Бошковича, Загреб, Хорватія*

³ *Геотехнічний факультет, Вараждин, Хорватія*

Вкраплені у скляну матрицю напівпровідникові нанокристали $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ належать до модельних нанорозмірних об'єктів, для яких досить широко вивчено зміни оптичних характеристик під дією температури й тиску [1]. Водночас вплив опромінення на об'єкти такого типу, яке може істотно змінювати їх оптичні характеристики за рахунок ряду факторів, вивчено вкрай недостатньо.

Дане дослідження присвячено аналізу факторів, що обумовлюють зміни оптичного поглинання та фотолюмінесценції нанокристалів $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ у матриці лужноцинкоборосилікатного скла під дією опромінення високоенергетичними (10 МеВ) електронами та рентгенівським

випромінюванням. Параметри нанокристалів визначено з раманівських спектрів з урахуванням розупорядкування та зі спектрів оптичного поглинання.

Зі збільшенням дози опромінення спостерігається розмиття квантово-розмірних максимумів у спектрах оптичного поглинання вкраплених у скло нанокристалів $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ та короткохвильове зміщення краю поглинання. Трансформація спектрів при електронному та рентгенівському опроміненні має подібний характер, а величина зміщення залежить від складу та радіусу нанокристалів, а також від типу, енергії та дози опромінюючих частинок [2, 3]. Наприклад, для нанокристалів $\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ середнім радіусом 2.76 нм при опроміненні електронами енергією 10 MeV максимальне зміщення краю поглинання $\Delta E_g^* = 0.12$ eV досягається при величині потоку електронів 10^{14} см⁻².

Проведено аналіз можливих механізмів, відповідальних за спостережувані радіаційно індуковані зміни оптичних характеристик: 1) радіаційне розупорядкування нанокристалів внаслідок утворення в них дефектів; 2) додатковий тиск на нанокристали з боку скляної матриці внаслідок збільшення її об'єму при опроміненні; 3) радіаційно стимульована дифузія цинку з матриці в нанокристали; 4) перенесення носіїв заряду між індукованими опроміненням електронними (дірковими) пастками в скляній матриці та нанокристалами.

На основі порівняння отриманих результатів з даними відповідних вимірювань, проведених для аналогічних об'ємних кристалів та скляної матриці без нанокристалів, зроблено висновок про те, що основний механізм, відповідальний за зміни в спектрах оптичного поглинання, пов'язаний з радіаційно індукованою іонізацією нанокристалів за рахунок переносу носіїв заряду між ними та матрицею внаслідок утворення в останній радіаційних центрів забарвлення.

- [1] J.Schroeder and P. D.Persans, J. Luminesc. 70, 69 (1996).
- [2] A.V.Gomonnai, Yu.M.Azhniuk, M.Kranjčec et al., Solid State Commun. 119, 447 (2001).
- [3] A.V.Gomonnai, Yu.M.Azhniuk, V.V.Lopushansky et al., Phys. Rev. B . 65, 245327 (2002).

КОНФОРМАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЙОНОГЕННИХ ПОЛІМЕРІВ В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Дутка В.С., Невідомська С.О., Сіховська Н.М.
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна
E-mail: *dutka@franko.lviv.ua*

Йоногенні полімери широко застосовують як стабілізатори мінеральних дисперсій, флокулянти, агенти поверхневої обробки волокон, поверхонь різної природи. Ефективне використання такого типу полімерів можливе при наявності інформації про конформаційний стан макромолекул в розчинах. Змінювати конформаційний стан макромолекул полімерів можна міняючи ступінь нейтралізації йоногенних груп.

Нами вивчено особливості конформаційного перетворення глобула-макромолекулярний клубок для поліметакрилової кислоти (ПМАК) та кополімерів малеїнового ангідриду з стиролом (МА-СТ), з метакриловою кислотою (МА-МАК) та вінілацетатом (МА-ВА). Мономерні ланки в кополімерах МА-СТ, МА-ВА та МА-МАК послідовно чергуються, тому після гідролізу у водних середовищах ангідридної ланки, отримуються макромолекули з регулярним чергуванням йоногенних груп. Поступова нейтралізація карбоксильних груп головного ланцюга йоногенного полімеру призводить до зростання в'язкості розчину, причому для ПМАК в'язкість зростає в ~ 2 рази, тоді як кополімерів малеїнового ангідриду в $4\div 6$ разів. Вивчено електропровідність розчинів йоногенних полімерів. Електропровідність розчинів ПМАК зростає з ростом ступеня нейтралізації йоногенних груп. На кривих залежності електропровідності від ступеня нейтралізації кислотних груп для розчинів кополімерів спостерігається мінімум, що вказує на захоплення рухливих катіонів K^+ чи Na^+ полімерною матрицею. На основі візкозиметричних вимірювань та за даними електропровідності розчинів, можна зробити висновок, що конформаційний перехід глобула-полімерний клубок спостерігається при 20-25 % нейтралізації карбоксильних груп. Методом потенціометричного титрування визначена зміна вільної енергії Гіббса для конформаційного переходу, яка залежить як від природи полімеру, так і складу змішаного розчинника. На зміну ΔG конформаційного переходу впливає концентрація полімеру в розчині та температура. Залежність зміни вільної енергії Гіббса конформаційного переходу від концентрації полімеру вказує на взаємодію макромолекул в глобулярному стані між собою. За температурними залежностями ΔG обчислені значення ентальпії (ΔH) та ентропії (ΔS) конформаційного переходу. Показано, що з ростом температури величина ΔS збільшується ~ 2 рази.

РІДКОКРИСТАЛІЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ З ОРГАНІЧНИМИ НАПІВПРОВІДНИКАМИ

Федишин Я. І., Ціж Б. Р.

Львівська державна академія ветеринарної медицини ім. С.Гжицького,
Львів, Україна E-mail: tsizh@vetacad.lviv.ua.

Швидкодіючі рідкокристалічні (РК) перетворювачі є одними з найперспективніших завдяки високій чутливості і роздільній здатності, низькій напрузі живлення, здатності обертати хвильовий фронт, різноманітності функціональних можливостей, технологічності і простоті експлуатації.

В багатьох типах пристроїв на основі РК важливу роль відіграють фотопровідні матриці. Традиційно в РК-модуляторах використовують тонкі плівки fotocутливих неорганічних напівпровідників таких, як бінарні і потрійні сполуки $A^{II}B^{VI}$, халькогенідні склоподібні напівпровідники, Si, GaAs та ін. Характерною особливістю даних неорганічних фотопровідників є наявність в них різкого краю фундаментального поглинання і, відповідно до нього, спектрального розподілу оптичного пропускання та фотопровідності. Такий спектральний розподіл при виконанні умови:

$$\rho_{\text{ФП}}^T > \rho_{\text{РК}}, \quad \rho_{\text{ФП}}^C < \rho_{\text{РК}},$$

де $\rho_{\text{ФП}}$ і $\rho_{\text{РК}}$ – питомий електроопір відповідно фотопровідника і РК в темноті (ρ^T) і при освітленні (ρ^C), забезпечує записування інформації тільки на довжині хвилі $\lambda < \lambda_{\text{КП}}$, а відтворення – тільки світлом з $\lambda > \lambda_{\text{КП}}$, де $\lambda_{\text{КП}}$ – довжина хвилі краю власного поглинання. Дані спектральні обмеження робочих довжин хвиль модуляторів суттєво звужують їхні функціональні можливості, а уникнути цього можна шляхом зсуву fotocутливості активної матриці в довгохвильову область спектру, а її прозорості – в короткохвильову область. Для неорганічних матеріалів з чітко вираженим краєм власного поглинання такий перерозподіл принципово неможливий, однак для органічних напівпровідників з наявністю цілого ряду смуг поглинання як у видимій, так і в ближніх УФ та ІЧ спектральних областях, варіюючи їхнім хімічним складом можна вибирати необхідне співвідношення довжин хвиль записування і зчитування оптичної інформації. Питомий опір ОН можна підібрати співрозмірним з опором РК, і хоча fotocутливість ОН значно нижча, ніж в класичних неорганічних напівпровідниках, з ряду аценів і фталоціанінів можна вибрати матеріали, які задовільняють умови роботи РК-модуляторів. Тому нами запропоновано використання в структурі фотопровідник – РК тонких плівок ОН замість неорганічних фотопровідників.

З цією метою розроблені однорідні шари металофталоціанінів, препаративаних методом термовакуумного напилення, що поглинають випромінювання в ближній ІЧ області спектру, зокрема на довжині хвилі сучасних напівпровідникових лазерів $\lambda=830$ нм, і пропускають – у видимій області, зокрема на довжині хвилі He-Ne лазера $\lambda=633$ нм, що видно з представленої таблиці.

Використання вказаних фоточутливих ОН дозволить проводити записування оптичної інформації в РК – модуляторі світлом з довжиною хвилі більшою, ніж довжина хвилі зчитування, що неможливо для неорганічних фотопровідників.

ТАБЛИЦЯ 1. Залежність різниці коефіцієнту оптичного пропускання на довжинах хвиль 830 нм і 633 нм для тонких плівок PbPc і VOPs від температури підкладки при термічному напиленні

Температура підкладки, К		303	373	403	413	433	473	483	523
$\Delta T = T_{633} - T_{830}, \%$	PbPc	12	15	17	26	32	29	21	18
	VOPs	14	17	18	27	34	30	22	17

ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ РОСТУ ТА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПЛІВОК II–VI, ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

Курило І.В.¹, Рудий І.О.¹, Вірт І.С.², Лопатинський І.Є.¹, Фружинський М.С.¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, Україна
² Дрогобицький державний педагогічний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Відомо, що основними факторами, які впливають на структуру та морфологію плівок II–VI є стан поверхні підкладок перед нарощуванням та умови зародкування і росту перших моношарів. Методами електроннографії та трансмісійної електронної мікроскопії досліджено початкові стадії росту епітаксійних плівок (ЕП) CdHgTe на підкладках KCl, Si, GaAs, Al₂O₃ та CdTe. Досліджено характеристики дислокацій невідповідності в багатошарових структурах, у тому числі й структурах з анодним оксидом, пружні властивості меж поділу та деякі механічні властивості ЕП. ЕП CdHgTe отримували методами імпульсного лазерного осадження (ІЛО), парофазної епітаксії в ізотермічних умовах (ізоПФЕ) та молекулярно променевої епітаксії (МПЕ).

На початкових стадіях росту ЕП CdHgTe, вирощені методом ІЛО на підкладках KCl, GaAs та Al₂O₃ при температурі підкладки T_n = 273-473 К, мають дрібнодисперсну (аморфну) структуру з розмірами кристалітів 6-7 нм. Зі збільшенням товщини конденсату така структура зникає і з'являється текстурована полікристалічна фаза з невеликими залишками аморфної. Подальше збільшення товщини веде до зростання текстурованої полікристалічної фази аж до появи структури мозаїчного монокристала. Розміри кристалітів, які формують ЕП, становлять 100–300 нм.

При отриманні ЕП методом МПЕ при температурах підкладки нижче 570 К ріст плівки CdTe, починається з появи сильного дифузного фону на картині дифракції електронів високих енергій на відбивання. При температурах росту вище 570 К дифузного фону не спостерігали. Появу цього фону можна пояснити за рахунок утворення неупорядкованої (аморфної) фази на початкових стадіях росту. Напевно існують умови, за яких замість очікуваного епітаксійного росту можливе отримання енергетично вигіднішої аморфної фази. Першопричиною аморфізації на початкових стадіях росту слід вважати малу рухливість атомамів на поверхні підкладки та невідповідність параметрів ґраток плівки та підкладки.

На відміну ЕП, отриманих методами ІЛО та МПЕ, ЕП CdHgTe, отримані методом ізоПФЕ на підкладках CdTe при T_n = 873 К, на початкових етапах росту мають полікристалічну структуру. На поверхні підкладки утворюється проміжна метастабільна фаза Cd–Hg, а вже далі йде ріст HgTe у вигляді дрібнодисперсної фази, яка формує перехідний шар. Слід зазначити, що при цьому методі як джерело ми використовували монокристалічний HgTe.

Розрахунками ми встановили межу подрібнення напівпровідникових кристалів II–VI та III–V, нижче якої кристал переходить в аморфний стан. Необхідні для обчислень значення питомої поверхневої енергії оцінювали на основі методик Б.Ф.Ормонта та С.Н.Задумкіна, а також експериментальними дослідженнями крихкої міцності з використанням критерію Гріффітса. Критичний розмір зерна для CdTe становить 2,8 нм, а для HgTe – 4.2 нм (293 К). Це добре погоджується з даними наших електроннографічних досліджень та літературними даними. Відповідь на питання, за яких умов відбувається полікристалічний ріст, а за яких аморфна конденсація залежить від роздільної здатності апаратури щодо розмірів кристалітів, так і межі подрібнення напівпровідникових матеріалів. “Чистий” аморфний стан має лише середньостатистичний ближній порядок і не має дальнього, а отже, не має смислу говорити про наявність кристалітів.

ОПТИЧНІ ЕЛЕМЕНТИ З ЕЛЕКТРОХРОМНИМ ПОЛІМЕРНИМ ШАРОМ

*Аксiментьєва О.І., Конопельник О.І., Грицив М.Я., Стахiра П.Й.,
Дорош О.Б., Черпак В.В., Фечан А.В.*

*Львiвський нацiональний унiверситет iм. Iвана Франка, Львiв, Україна
Нацiональний унiверситет "Львiвська полiтехнiка", Львiв, Україна*

Перспективним методом одержання невипромiнюючих дисплеїв є застосування електрохромних органiчних плiвок на прозорих поверхнях, що також дає можливiсть створювати оптоелектроннi пристрої з триваючою оптичною пам'яттю [1-3]. Ряд конструкцiй запропоновано для електрохромних дисплеїв з шаром WO_3 у протонному електроліті, здатних до змiни кольору вiд безбарвного до синього пiд дiєю прикладеного потенцiалу [1], натомiсть оптичнi елементи з полiмерним шаром, якi могли б працювати як дисплеї, екрани, свiтлові клапани та оптичнi волокна на даний час не реалiзованi. З метою вибору оптимального електрохромного матерiалу i спрощення конструкцiї оптичного елемента, який би мiг працювати як за трьох-, так i за двох-електродною схемою, нами досліджувались полiамiноарени рiзного типу – полiанiлiн, полi-орто-толуїдин, полi-орто-метоксiанiлiн та полiамiнофеноли, електро-осадженi на поверхню SnO_2 згiдно [2].

Спектроелектрохімічні вимiрювання i вивчення часових характеристик оптичних елементiв показало, що швидкiсть переключення кольорiв визначається як типом полiмеру, так i електроліту. При цьому процеси запису-стирання iнформацiї суттєво залежать вiд напрямку, дiапазону та швидкостi змiни електродного потенцiалу. В залежностi вiд швидкостi розгортки крива змiни оптичної густини з потенцiалом може мати форму вiсiмки, елiпса або петлi, характерних для електрохромної поведiнки спряжених полiаренiв [3]. Такi переходи можуть бути описанi за допомогою математичних рiвнянь, i вiдповiдно змодельованi, що важливо для керування роботою електрооптичних пристроїв. Водночас сильна залежнiсть оптичного вiдклику системи вiд швидкостi змiни потенцiалу вказує на суттєву роль процесiв транспорту заряду на межi плiвка-електроліт, ускладненого процесами релаксациї полiмерного ланцюга.

На основi проведених досліджень запропоновано технологiю одержання оптичних елементiв з електрохромним органiчним шаром на поверхнi ITO, SnO_2 електродiв, яка може бути використана для створення плоских неемiсійних дисплеїв для вiзуалiзацiї зображення, цифрових табло, монiторiв, iндикаторiв, а також для конструювання свiтлових клапанiв, оптичних фiльтрiв, сенсорних пристроїв. Перевагами даної розробки над вiдомими неемiсійними дисплеями, в тому числi на основi рiдких кристалiв, є висока ефективнiсть, проста технологiя отримання

електрохромного полімерного шару, використання вітчизняної сировинної бази. В технічному плані такі елементи характеризуються достатньою швидкістю (час переключення 1-2 мс), оптичною пам'яттю, що дозволяє здійснювати роботу дисплею в режимі широтно-імпульсної модуляції при низькій зовнішній напрузі. Оптичні елементи на основі спряжених поліаренів є м'якими для людського ока, не дають шкідливого електромагнітного та іонізуючого випромінювання, і тому можуть застосовуватись в побутовій електронній техніці, безпечній для користувачів.

- [1] Дисплеи./ Под ред. Ж.Панкова. Пер. с англ.-М.:Мир (1982) 228-264.
- [2] Konopelnik O., Aksimentyeva O., Grytsiv M.// Mater.Sci., 20,N4.(2002).49-59.
- [3] D.Goncalves, R.C.Faria, M.Yonashiro L.O.S.Bulhoes, J.Electroanal.Chem., 487(2000)90

PAL TECHNIQUE IN APPLICATION TO NANOSCALE EXTENDED DEFECTS IN GLASSY-LIKE ARSENIC SELENIDE

Filipecki J.¹, Swiatek J.¹, Hyla M.¹, Kozdras A.², Shpotyuk O.³ and Vakiv M.³

¹*Institute of Physics of Pedagogical University, Czestochowa, Poland
E-mail: j.filipecki@wsp.czyst.pl*

²*Institute of Mathematics, Physics and Chemistry of Technical University,
Opole, Poland E-mail: koan@po.opole.pl*

³*Lviv Scientific Research Institute of Materials, Scientific Research Company
"Carat", Lviv, Ukraine, E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua*

A meaningful interpretation of positron annihilation lifetime (PAL) characteristics for glassy-like chalcogenide semiconductors is still a problem for discussion since the first experiments, carried out yet in the beginning of the 70-s. In this connection, the glassy arsenic selenide, which is especially well investigated now in respect to crystal-glass transition and technological regimes of preparation, can be accepted as the best model object despite existing controversy in the results of different authors.

To resolve this problem in a more correct way, we

(1) performed a great number of PAL measurements for glassy arsenic selenide obtained by a well-known melt-quenching method using an ORTEC spectrometer and

(2) analysed the obtained PAL data, taking into account:

– the theoretical calculations for positron lifetimes trapped by so-called open-volume vacancy-type defects (vacancies and vacancy clusters) in crystalline arsenic selenide [1],

- the void volume distribution for 146-atoms layer-biased and random computer models of amorphous arsenic selenide developed by M.A. Popescu yet in 1980 [2],
- the methodological possibilities of different fitting procedures in application to multi-state positron trapping models.

It is concluded that the obtained PAL data can be distinguished into two large groups of different positron trapping coefficients, the first one having short positron lifetime 0.22 ns with 46 % intensity and long positron lifetime 0.37 ns with 54 % intensity, while the second one having short positron lifetime 0.20 ns with 40 % intensity and long positron lifetime 0.37 ns with 60 % intensity. This discrepancy can be well explained in the framework of the average positron lifetime approach by applying two-state positron trapping model for mathematical treatment of the obtained data.

[1] Jensen, K.O. et al. (1994) Journal of Non-Crystalline Solids 170, 57-64.

[2] Popescu, M.A. (1980) Journal of Non-Crystalline Solids 35-36, 549-554.

PHOTOPLASTIC EFFECT IN CHALCOGENIDE GLASSES

Trunov M.¹, Bilanich V.²

¹ *Department of Engineering, Uzhgorod National University,
Uzhgorod, Ukraine, E-mail: stm@tn.uz.ua*

² *Department of Physics, Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine.*

It has been known for a very long time that inorganic glasses are typically brittle materials at ambient temperature and this is due to the relatively low hardness as compared to their flow limit. By applying *in-situ* stress measurement to photostuctural changes in chalcogenide films based on As-S(Se) films we have found essential dynamic changes in films plasticity, i.e. a reversible photoinduced transition from brittle to ductile state in chalcogenide glasses (the photoplastic effect) produced by successive on-off cycles of band-gap illumination [1, 2]. A macroscopic model is proposed, which explains this effect in terms a viscous flow of glasses under irradiation with the viscosity near 10^{12} - 10^{13} Poise (see, for example, a review in English in [3-4]). This phenomenon was confirmed later by Hisakuni and Tanaka [5], as photoinduced fluidity of chalcogenide glasses for sub-gap illumination. Recently, the change of internal stresses under linearly polarized light was observed in As₅₀Se₅₀ film by Elliott et al [6], the so called polarization-dependent opto-mechanical effect. In [7] we had tried to prove that the opto-mechanical effect and the effect of fotofluidity is a part of the photoplastic effects. The photoplastic effect has been employed to fabricate refractive lenslets in As₂S₃ glasses as was demonstrated in [8] and may

be used for other applications in which the surface shape modification is necessary.

Now we have new results on the dynamics of forced stress relaxation measurements under light action and “in situ” microindentation measurements which have shed new light to our understanding of photoplastic effects - for $As_{50}Se_{50}$ film we have found the sign change in its plastic properties during long time band gap illumination, i.e. essentially hardening of film's material (positive photoplastic effect). A review is given on these topics through the recently obtained results on the positive and negative photoplastic effects for As-S (Se) films. This effect consists of two parts, namely negative (sharp decreasing in viscosity to $1 \cdot 10^{12}$) and positive (its increase to $1 \cdot 10^{13}$) stages. All parts are temporary and exist under irradiation only. We assume that the first part is general, it corresponds to the transition from elastic to high-elastic state of materials and causes all photostructural and related phenomena in chalcogenide glasses.

- [1] M.L. Trunov, A.G. Anchugin, Sov. Technical Physics Letters 18 (1992) 37.
- [2] M.L. Trunov, A.G. Anchugin, Sov. Technical Physics Letters 18 (1992) 78.
- [3] M.L. Trunov, A.G. Anchugin, N.D. Savchenko et al., Proc. SPIE 2113 (1994) 183.
- [4] M.L. Trunov, J. of Non-Cryst. Solids 1995 (192&193) 431-434
- [5] H. Hisakuni and K. Tanaka, Science 1995 (270) 974-975
- [6] P. Krecmer, A.M. Moulin, R.J. Stephenson et al., Science 1997 (277) 1799-1802
- [7] M.L. Trunov, V.S. Bilanych, in Extended Abstracts of the XIIIth International Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses, September 9-13, 2002 Pardubice, Czech Republic, part I, 401-404
- [8] S. Ramachandran, J.C. Pepper, D.J. Brady, S.G. Bishop, J. Lightwave Technol. 15 (1997) 1371.

ТЕНДЕНЦІЯ ДО КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В РОЗПЛАВЛЕНОМУ $PbWO_4$

*Гладишевський Р.Є.¹, Крутяк Н.Р.¹, Миколайчук О.Г.¹, Мудрий С.І.¹,
Пашковський М.В.¹, Сольський І.М.²*

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

² НВП “Карат”, Львів, Україна

Інтерес до вивчення структурних особливостей розплавленого $PbWO_4$ зумовлений в першу чергу особливостями вирощування монокристалів цієї сполуки. З даних вимірювання оптичних властивостей монокристалів, їх кристалічної структури та інших фізичних

характеристик впливає, що більшість з властивостей залежать від типу структурних дефектів.

Дослідження проводили при високих температурах на рентгенівському дифрактометрі в надлишковій атмосфері гелію. Монохроматизоване Cu-K_α випромінювання використовували для отримання кутової залежності інтенсивності розсіяних променів від вільної поверхні розплаву. Криві інтенсивності виправляли на поглинання і некогерентне розсіяння, після чого приводили до електронних одиниць.

Аналіз кривих інтенсивності проводили шляхом порівняння положень їх максимумів з відповідними максимумами на рентгенограмах кристалічних PbWO_4 , PbO , WO_3 . Для детальнішого аналізу досліджували профілі основного максимуму шляхом комп'ютерного моделювання. Зокрема, максимум розкладався на криві типу Гауса, які порівнювались з відповідними положеннями кристалічних речовин.

Криві інтенсивності використовували для розрахунку структурних факторів, які в свою чергу були використані для розрахунку функцій радіального розподілу атомної густини. Проводили модельний аналіз цих функцій з використанням таких основних параметрів: ймовірні міжатомні віддалі та середні координаційні числа атомів.

При вищевказанні монокристалів методом Чохральського спостерігалось випаровування компонентів з розплаву. Нами проведено аналіз продуктів розпаду, а також досліджено структуру різних забарвлених фаз, які виділяються на стінках при нагріванні монокристалів у динамічному вакуумі.

Електроннографічним методом досліджено структуру напилених на KCl шарів вольфрамату свинцю.

МЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ РЕАКТОРНОЇ ТЕРМОМЕТРІЇ

Гук О.П.

Науково-виробниче об'єднання „Термоприлад”, Львів, Україна

Температура є одним з найважливіших параметрів, які контролюються при експлуатації реакторних установок АЕС. Термоконтроль реакторних установок включає в себе контроль температури теплоносія і контроль температури обладнання та трубопроводів.

Одним з основних елементів термометричної системи є первинний термоперетворювач. Найбільш широко для цих цілей використовуються перетворювачі термоелектричні типу ХА і ХК.

“Радіаційні” компоненти похибки вимірювань носять як тимчасовий характер (при наявності опромінення), так і постійний, що не зникає з

припиненням опромінення. Оборотні зміни є результатом конкуруючої взаємодії ряду ядерноенергетичних процесів (збудження напруженого стану чутливого елемента, індукованими струмами, зміщення рівнів Фермі електронів, зміною електричного опору ізоляції, радіаційного енерговиділення в матеріалах перетворювача термоелектричного) і, які зникають з припиненням радіаційного впливу. Необоротні зміни є наслідком зміни складу і структурної дефектності чутливих елементів під впливом потоку нейтронів.

Відмічено, що поведінка перетворювачів термоелектричних в експлуатаційних умовах визначається сукупністю таких факторів як флюенс нейтронів і температурночасовий вплив. Відхилення значень термоелектрорушійної сили при цьому стає вищим за максимальну допустиме згідно ДСТУ 2837-94. Встановлено, що термоперетворювачі типу ХА є більш стабільними в порівнянні з ХК.

ІНІЦІЙОВАНІ ВОДНЕМ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$

Сокальська І.В.¹, Синюшко В.Г.¹, Булик І.І.², Тростянчин А.М.²

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

² *Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України,
Львів, Україна*

Водень, як технологічне середовище широко застосовується для обробки функціональних матеріалів. Мета даної роботи – встановити умови та характер фазових перетворень у системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$, де $x=0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,5$ і $2,0$ в діапазоні температур від кімнатної до 950°C та за початкового тиску водню $0,1 \dots 5,0$ МПа.

Процес взаємодії досліджували використовуючи диференціальний термічний аналіз (ДТА) та вимірюючи зміну тиску у автоклаві. Фазово-структурні дослідження (РФА) проводили методом зняття порошкових дифрактограм.

Нагрів системи $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$, де $x=0,2; 0,4; 0,6; 1,0$, до $900\text{-}950^\circ\text{C}$ супроводжувався утворенням гідридів при низьких температурах, їх розкладом при $165 \dots 260^\circ\text{C}$ та наступним утворенням при $120 \dots 105^\circ\text{C}$ під час охолодження без зміни структурного типу вихідного інтерметаліду (структурний тип CaCu_5). Сполуки з більшим вмістом кобальту зазнають фазових перетворень, характеристики яких подано у таблиці.

Умови, фазовий склад та кристалографічні характеристики продуктів взаємодії у системі $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$:

Склад сплаву	Умови обробки	Фаза	Періоди гратки, нм	
			а	с
LaNi _{4,4} Co _{0,6}	Вихідний сплав	LaNi _{4,6} Co _{0,4}	0,5029(1)	0,3983(2)
	ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $T_{\max}=950$ °С	LaNi _{4,6} Co _{0,4}	0,4973(8)	0,3962(9)
LaNi _{4,0} Co _{1,0}	Вихідний сплав	LaNi _{4,0} Co _{1,0}	0,4649(2)	0,3694(3)
	ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $\tau=1,5$ h, $T_{\max}=900$ °С	LaNi _{4,0} Co _{1,0}	0,4944(8)	0,3954(9)
LaNi _{3,5} Co _{1,5}	Вихідний сплав	LaNi _{3,5} Co _{1,5}	0,5034(2)	0,3987(2)
	ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $\tau=1,5$ h, $T_{\max}=880$ °С	рентгеноаморфний		
	ДР: $T_{\max}=940$ °С (ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $T_{\max}=810$ °С; $\tau=1,5$ h)	Ст.т. CaCu ₅ Co	0,5045(7) 0,3550(3)	0,4006(8) –
	ДР: $T_{\max}=285$ °С (ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $T_{\max}=810$ °С; $\tau=1,5$ h)	Ст.т. CaCu ₅ Co	0,502(1) 0,3827(5)	0,3945(8) –
LaNi _{3,0} Co _{2,0}	Вихідний сплав	LaNi _{3,0} Co _{2,0}	0,5030(2)	0,3980(3)
	ГД: $P_{H_2}=6,2$ МПа, $T_{\max}=955$ °С	рентгеноаморфний		
	ДР: $T_{\max}=880$ °С; $\tau=0$ h	Ст.т. CaCu ₅ ?	0,5027(2)	0,3980(0)
	ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $T_{\max}=810$ °С, $\tau=1,5$ h	Ст.т. CaCu ₅ Co LaH _x	0,5000(9) 0,3536(6) 0,5604(7)	0,4007(7) – –
	ДР: $T_{\max}=330$ °С (ГД: $P_{H_2}=5,0$ МПа, $T_{\max}=810$ °С, $\tau=1,5$ h)	Ст.т. CaCu ₅ Co LaH _x	0,5002(4) 0,3527(3)	0,3984(5) –

Примітки. ГД – гідрування, диспропорціонування (нагрів системи *сплав-водень*); ДР – десорбція, рекомбінація (нагрів продуктів ГД у вакуумі); T_{\max} – найвища температура нагріву; τ – час витримки при T_{\max} .

**ЕЛЕКТРОННА ГУСТИНА В КРИСТАЛАХ
ГОМОЛОГІЧНОГО РЯДУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ
НАДПРОВІДНИКІВ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$**

Луців Р.В., Бойко Я.В.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, Львів, Україна

Досліджено розподіл електронної густини в кристалах ртутного гомологічного ряду $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1-4$) з метою пояснення раніше виявлених особливостей нестехіометрії та рівноважних властивостей ртутновмісних високотемпературних надпровідників (ВТНП) [1]. Розподіли $\rho(\mathbf{r})$ отримано в результаті обчислення зонної структури за повнопотенціальним розширенням методу лінійних muffin-tin-орбіталей (ПП-ЛМТО) у наближенні локальної густини [2, 3]. Для введення повнопотенціальних поправок використано плоскохвильове Фур'є-представлення ЛМТО. Обчислено абсолютні значення електронної густини в кристалах ртутновмісних ВТНП, а також побудовано карти деформаційної електронної густини, яка описує її перерозподіл при утворенні речовини з атомів. Отримані розподіли демонструють немонотонну зміну типу хімічного зв'язку при збільшенні кількості мідно-оксидних площин у елементарних комірках членів ряду, з максимальним значенням ступеня ковалентності в речовині $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Зокрема, збільшення електронної густини між атомами ртуті та вершинного (апікального) кисню при збільшенні n від 1 до 3 можна інтерпретувати як слабку зміну типу хімічного зв'язку від іонного до ковалентного зі зворотною зміною при переході до члена з $n=4$.

Виявлені закономірності корелюють з надпровідними властивостями досліджуваних матеріалів і можуть служити підтвердженням однієї з моделей спарювання носіїв у ВТНП [4], яка ґрунтується на змішаному іонно-ковалентному характері зв'язку в площині CuO_2 і відповідно до якої надпровідність реалізується по асиметричному делокалізованому π -зв'язку. Підтверджується також особливе значення зв'язку Hg-O(A) у формування надпровідних властивостей ртутновмісних ВТНП.

- [1] R.V. Lutciv, Ya.V. Boyko, Cond. Matt. Phys. 2, 481 (1998).
- [2] H.L. Skriver: The LMTO Method. Muffin-tin Orbitals and Electronic Structure; Springer Series in Solid State sciences 41; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1984)
- [3] S.Y. Savrasov, Phys. Rev. B, 54, 16470 (1996)
- [4] М.В. Красинькова, Письма в ЖТФ, 23, 57 (1997).