

22.1
Б 53

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ВІСНИК

ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА.

ВИПУСК 1



Івано-Франківськ
2000

78 94 66 78

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ**

**МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА.
ВИПУСК 1**



НБ ПНУС



789466

Івано-Франківськ
"ПЛАЙ"
2000

ББК
22.1+22.3
Б53

Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 2000. Вип. 1.

Автори наукових статей з природничо-математичних наук висвітлюють актуальні проблеми в галузі математики та фізики.

Для науковців, викладачів, аспірантів, магістрів, студентів, вчителів та інженерів

The authors of the articles on natural science and mathematics, highlight topical problems in the field of mathematics and physics.

For scholars, professors, post-graduate students, graduate students, students, teachers and engineers.

Редакційна рада: ГРЕЩУК В.В. – доктор філологічних наук – голова ради, ВОЗНЯК С.М. – доктор філософських наук, КОНОНЕНКО В.І. – доктор філологічних наук, КУГУТЯК М.В. – доктор історичних наук, ЛУЦЬ В.В. – доктор юридичних наук, МАТВІЙШИН В.Г. – доктор філологічних наук, ОСТАФІЙЧУК Б.К. – доктор фізико-математичних наук, СТУПАРИК Б.М. – доктор педагогічних наук, ФРЕЙК Д.М. – доктор хімічних наук.

Редакційна колегія: ФРЕЙК Д.М. – доктор хімічних наук – голова редколегії, БОДНАР Д.І. – доктор фізико-математичних наук, ГУЦУЛЯК Б.М. – доктор хімічних наук, ЗАРІЧНИЙ М.М. – доктор фізико-математичних наук, ІВАСИШЕН С.Д. – доктор фізико-математичних наук, КАЛЕНЮК П.І. – доктор фізико-математичних наук, КЛИМИШИН І.А. – доктор фізико-математичних наук, ЛІСНЯК С.С. – доктор хімічних наук, МЕЛЬНИК П.І. – доктор технічних наук, ОСТАФІЙЧУК Б.К. – доктор фізико-математичних наук, ПТАШНИК Б.Й. – доктор фізико-математичних наук, ПИЛИПІВ В.М. – кандидат фізико-математичних наук – відповідальний секретар, РУВІНСЬКИЙ М.А. – доктор фізико-математичних наук, СОЛТИС М.М. – доктор хімічних наук, ХАБЕР М.В. – доктор технічних наук, ШИЙЧУК О.В. – доктор хімічних наук.

Адреса редакційної колегії:

76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57,

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника.

© Видавництво "Плай" Прикарпатського університету, 2000.

код 02125256 Тел.: 59-60-51

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

Видається з 1995 р.

Інв. № 78 94 66

МАТЕМАТИКА

П.Б.Василишин, Б.Й. Пташник

БАГАТОТОЧКОВА ЗАДАЧА ДЛЯ НЕІЗОТРОПНИХ БЕЗТИПНИХ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ З ЧАСТИННИМИ ПОХІДНИМИ ЗІ СТАЛИМИ КОЕФІЦІЄНТАМИ

Встановлено умови однозначної розв'язності задачі з багатоточковими умовами за виділеною змінною t та умовами періодичності за просторовими координатами для лінійних безтипних рівнянь високого порядку зі сталими коефіцієнтами, неізотропних стосовно похідних за змінною t та змінними $x_1, \dots, x_p$. Доведено нові метричні теореми про оцінки знизу малих знаменників, які виникають при побудові розв'язку розглядуваної задачі.

1. Запровадимо деякі позначення та функціональні простори, які використовуватимемо при вивченні задачі:

$k = (k_1, \dots, k_p) \in Z^p$; $|k| = |k_1| + \dots + |k_p|$; $s = (s_0, s_1, \dots, s_p) \in Z_+^{p+1}$;

$|s| = s_0 + s_1 + \dots + s_p$; $\Omega_{2\pi}^p$ – p -вимірний тор $R^p / [0, 2\pi]^p$;

Γ – простір всіх тригонометричних поліномів

$$P(x) = \sum_{k_1=-m}^m \dots \sum_{k_p=-m}^m C_k(P) \exp(i(k, x)), \quad m = 0, 1, \dots, x \in [0, 2\pi]^p,$$

з комплексними коефіцієнтами, в якому збіжність визначається наступним чином: $P_n \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{} P$, якщо, починаючи з деякого номера, степені всіх поліномів $P_n(x)$ не перевищують деякого фіксованого числа N і $C_k(P_n) \rightarrow C_k(P)$ при кожному k ;

Γ' – простір усіх антилінійних неперервних функціоналів над Γ зі слабкою збіжністю, який співпадає з простором формальних тригонометричних рядів [1];

$C^n([0, T], \Gamma)(C^n([0, T], \Gamma'))$ – простір функцій $z(t, x)$, визначених в області $\bar{Q}^p$ і n раз неперервно диференційовних за t , і таких, що при кожному $t \in [0, T]$ $\frac{\partial^m z}{\partial t^m} \in \Gamma(\Gamma')$, $m = 0, 1, \dots, n$;

$C^{(n,N)}(\bar{Q}^p)$ – простір функцій $u(t,x)$, визначених в області $\bar{Q}^p$, які є n раз неперервно диференційовні за t та N раз неперервно диференційовні за сукупністю змінних $t, x_1, \dots, x_p$,

$$\|u\|_{C^{(n,N)}(\bar{Q}^p)} = \sum_{\substack{|s| \leq N \\ s_0 \leq n}} \max_{(t,x) \in \bar{Q}^p} \left| \frac{\partial^{|s|} u(t,x)}{\partial t^{s_0} \partial x_1^{s_1} \dots \partial x_p^{s_p}} \right|;$$

$A_\delta^p(\Omega_{2\pi}^p), \delta > 0, p > 0$, – простір 2π -періодичних комплекснозначних функцій вигляду $g(x) = \sum_{|k| \geq 0} g_k \exp(i(k, x))$, для яких

$$\|g\|_{A_\delta^p(\Omega_{2\pi}^p)} = \sum_{|k| \geq 0} |g_k| \exp(\delta |k|^\beta) < \infty;$$

$C^n([0, T], A_\delta^p(\Omega_{2\pi}^p))$ – простір функцій $h(t,x)$, визначених в області $\bar{Q}^p$ і n раз неперервно диференційовних за змінною t , і таких, що при кожному $t \in [0, T]$ $\frac{\partial^m h}{\partial t^m} \in A_\delta^p(\Omega_{2\pi}^p), m = 0, 1, \dots, n$,

$$\|h\|_{C^n([0, T], A_\delta^p(\Omega_{2\pi}^p))} = \sum_{m=0}^n \max_{t \in [0, T]} \left\| \frac{\partial^m h(t, \cdot)}{\partial t^m} \right\|_{A_\delta^p(\Omega_{2\pi}^p)}.$$

2. В області Q^p розглянемо задачу

$$Hu(t, x) \equiv \frac{\partial^n u(t, x)}{\partial t^n} + \sum_{\substack{|s| \leq N \\ s_0 \leq n}} A_s \frac{\partial^{|s|} u(t, x)}{\partial t^{s_0} \partial x_1^{s_1} \dots \partial x_p^{s_p}} = 0, \quad N \in \mathbb{N}, \quad (1)$$

$$\sum_{\substack{|l| \leq N-1 \\ l_0 < n}} b_{l,j} \frac{\partial^{|l|} u(t_j, x)}{\partial t^{l_0} \partial x_1^{l_1} \dots \partial x_p^{l_p}} = \varphi_j(x), \quad \begin{pmatrix} j = 1, \dots, n, \\ 0 \leq t_1 < t_2 < \dots < t_n \leq T, \end{pmatrix} \quad (2)$$

де $A_s \in \mathbb{C}, |s| \leq N, s_0 < n; b_{l,j} \in \mathbb{C}, b_{(0),j} \neq 0, |l| \leq N-1, l_0 < n, j = 1, \dots, n$.

Вигляд області Q^p накладає умови 2π -періодичності за змінними $x_1, \dots, x_p$ на функції $u(t, x)$ та $\varphi_j(x), j = 1, \dots, n$. На тип диференціального виразу H ніяких обмежень не накладається.

Задача з простішими, ніж (2), багатоточковими умовами для коректного за Петровським рівняння (1) вивчена в роботі [2]. Частинний випадок задачі (1)-(2), коли $N = n, b_{l,j} = 0, l \neq (0), b_{(0),j} \equiv 1, j = 1, \dots, n$, досліджений у роботі [3].

Розв'язок задачі (1), (2) шукаємо у вигляді ряду

$$u(t, x) = \sum_{|k| \geq 0} u_k(t) \exp(i(k, x)). \quad (3)$$

Припустимо, що

$$\varphi_j(x) = \sum_{|k| \geq 0} \varphi_{jk} \exp(i(k, x)), \quad j = 1, \dots, n, \quad (4)$$

$$\varphi_{jk} = \frac{1}{(2\pi)^p} \int_{\Omega_{2\pi}^p} \varphi_j(x) \exp(-i(k, x)) dx, \quad j = 1, \dots, n. \quad (5)$$

Підставивши ряди (3), (4) у рівняння (1) та умови (2), одержимо, що кожна з функцій $u_k(t), k \in Z^p$, є розв'язком наступної багатоточкової задачі для звичайного диференціального рівняння:

$$\frac{d^n u_k(t)}{dt^n} + \sum_{\substack{|s| \leq N \\ s_0 < n}} A_s (ik_1)^{s_1} \dots (ik_p)^{s_p} u_k^{(s_0)}(t) = 0, \quad (6)$$

$$\sum_{\substack{|l| \leq N-1 \\ l_0 < n}} b_{l,j} (ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} u_k^{(l_0)}(t) = \varphi_{jk}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (7)$$

Для спрощення викладок припустимо, що для всіх $k \in Z^p$ λ -корені характеристичного рівняння, яке відповідає рівнянню (6),

$$P(\lambda, k) \equiv \lambda^n + \sum_{\substack{|s| \leq N \\ s_0 < n}} A_s (ik_1)^{s_1} \dots (ik_p)^{s_p} \lambda^{s_0} = 0 \quad (8)$$

є різні; позначимо їх таким чином: $\lambda_j(k) \equiv \lambda_j^{(1)}(k) + i\lambda_j^{(2)}(k), \lambda_j^{(m)}(k) \in \mathbb{R}, j = 1, \dots, n, m = 1, 2$. Зі структури рівняння (8) випливає, що

$$|\lambda_j(k)| \leq C|k|^{N-n+1}, \quad k \in Z^p, |k| \geq K > 0, j = 1, \dots, n, C > 0. \quad (9)$$

Для кожного $k \in Z^p$ розв'язок задачі (6), (7) зображується формулою

$$u_k(t) = \sum_{m=1}^n C_{km} \exp(\lambda_m(k)t), \quad (10)$$

де сталі $C_{km}, m = 1, \dots, n$, визначаються зі системи рівнянь

$$\sum_{m=1}^n \sum_{\substack{|l| \leq N-1 \\ l_0 < n}} b_{l,j} (ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} (\lambda_m(k))^{l_0} \exp(\lambda_m(k)t_j) C_{km} = \varphi_{jk}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (11)$$

визначник $\Delta(k)$ якої має вигляд

$$\Delta(k) \equiv \det \left\| \sum_{\substack{|l| \leq N-1, l_0 < n}} b_{l,j} (ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} (\lambda_m(k))^{l_0} \exp(\lambda_m(k)t_j) \right\|_{j,m=1}^n. \quad (12)$$

Теорема 1. Для єдиності розв'язку задачі (1), (2) у просторі $C^n([0, T], \Gamma')$ необхідно і достатньо, щоб виконувалась умова

$$(\forall k \in Z^p) \quad \Delta(k) \neq 0. \quad (13)$$

Доведення модифікує схему доведення теореми 3.1 [4, розд.2].

3. Нехай справджується умова (13). Тоді для кожного $k \in Z^p$ система (11) має єдиний розв'язок

$$C_{km} = \sum_{j=1}^n \frac{\Delta_{jm}(k)}{\Delta(k)} \varphi_{jk}, \quad m=1, \dots, n,$$

а розв'язок задачі (1), (2) формально зображається рядом

$$u(t, x) = \sum_{|k| \geq 0} \sum_{m,j=1}^n \frac{\Delta_{jm}(k)}{\Delta(k)} \varphi_{jk} \exp(i(k, x) + \lambda_m(k)t), \quad (14)$$

де $\Delta_{jm}(k)$ – алгебраїчне доповнення елемента

$$\sum_{\substack{|l| \leq N-1 \\ l_0 < n}} b_{l,j}(ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} (\lambda_m(k))^{l_0} \exp(\lambda_m(k)t_j)$$

у визначнику $\Delta(k)$.

Зауваження 1. Із формули (14) (враховуючи, що у просторі Γ' будь-який тригонометричний ряд збіжний) випливає, що якщо $\varphi_j \in \Gamma(\Gamma')$, $j=1, \dots, n$, то, за умови (13), існує єдиний розв'язок задачі (1), (2) із простору $C^n([0, T], \Gamma)$ ($C^n([0, T], \Gamma')$).

В інших випадках ряд (14), взагалі, розбіжний, оскільки відмінна від нуля величина $|\Delta(k)|$ може ставати як завгодно малою для нескінченної множини векторів $k \in Z^p$.

Теорема 2. Нехай справджується умова (13) і нехай існують сталі $\alpha > 0$, $N \geq 0$ такі, що

$$(\forall k \in Z^p, |k| \geq K > 0) \quad |\Delta(k)| \geq |k|^{-\alpha} \exp(-N|k|^{N-n+1}T). \quad (15)$$

Якщо $\varphi_j \in A_\delta^{N-n+1}(\Omega_{2\pi}^p)$, $j=1, \dots, n$, $\delta > (N+nC)T$, де C – стала з нерівностей (9), то існує розв'язок задачі (1), (2) із простору $C^{(n,N)}(\overline{Q}^p)$, який неперервно залежить від функцій $\varphi_j(x)$, $j=1, \dots, n$.

Доведення. Враховуючи (9) і (12), одержуємо нерівності

$$|\Delta_{jm}(k)| \leq H_1 |k|^v \exp((n-1)C|k|^{N-n+1}T), \quad j, m=1, \dots, n, \quad (16)$$

де

$$H_1 = H_1(n, N, p, C) > 0, \quad v = (n(N-n) + 2(n-1))(n-1)/n.$$

На підставі формули (14) та нерівностей (9), (15), (16) отримуємо

$$\|u\|_{C^{(n,N)}(\overline{Q}^p)} = \sum_{\substack{|s| \leq N \\ s_0 \leq n}} \max_{(t,x) \in \overline{Q}^p} \left| \frac{\partial^{s_0} u(t,x)}{\partial t^{s_0} \partial x_1^{s_1} \dots \partial x_p^{s_p}} \right| =$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\substack{|s| \leq N \\ s_0 \leq n}} \max_{(t,x) \in \overline{Q}^p} \left| \sum_{|k| \geq 0} \sum_{m,j=1}^n \frac{\Delta_{jm}(k)}{\Delta(k)} (\lambda_m(k))^{s_0} (ik_1)^{s_1} \dots (ik_p)^{s_p} \varphi_{jk} \exp(i(k, x) + \lambda_m(k)t) \right| \leq \\ &\leq n H_1 C^n \sum_{j=1}^n \sum_{|k| \geq 0} |\varphi_{jk}| |k|^{v+\alpha+N(n+1)-n(n-1)} \exp((nC+H)|k|^{N-n+1}T). \end{aligned} \quad (17)$$

Скориставшись елементарною нерівністю

$$\delta^\mu \leq A(\mu) \exp(\theta \delta), \quad A(\mu) > 0, \quad (18)$$

яка при $0 < \delta < +\infty$ справедлива для довільних $\mu \geq 0$ і $\theta \geq 0$, і поклавши в ній $\theta = \delta - (N+nC)T$, із (17) одержуємо оцінку

$$\|u\|_{C^{(n,N)}(\overline{Q}^p)} \leq n H_1 C^n A \sum_{j=1}^n \sum_{|k| \geq 0} |\varphi_{jk}| \exp(\delta |k|^{N-n+1}) = n H_1 C^n A \sum_{j=1}^n \|\varphi_j\|_{A_\delta^{N-n+1}(\Omega_{2\pi}^p)},$$

де $A = A(v, \alpha, N) > 0$, з якої випливає доведення теореми.

Зауваження 2. За умов теореми 2 розв'язок задачі (1), (2) належить простору $C^n([0, T], A_{\delta_1}^{N-n+1}(\Omega_{2\pi}^p))$, $\delta_1 < \delta - (N+nC)T$.

З'ясуємо, коли виконується умова (15). Позначимо через $\hat{A} = (z_1, \dots, z_{2\sigma})$ вектор, складений із дійсних та уявних частин коефіцієнтів A_s , а через $\hat{b}_j = (y_{1j}, \dots, y_{2\tau j})$ – вектор, складений із дійсних та уявних частин коефіцієнтів b_{lj} , $j=1, \dots, n$, де σ – число розв'язків $(s_0, s_1, \dots, s_p) \in Z_+^{p+1}$ нерівностей $|s| \leq N$, $s_0 < n$, а τ – число розв'язків $(l_0, l_1, \dots, l_p) \in Z_+^{p+1}$ нерівностей $|l| \leq N-1$, $l_0 < n$.

Лема 1. Для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\sigma}$) векторів $\hat{A}$ нерівність

$$\prod_{1 \leq r < q \leq n} |\lambda_q(k) - \lambda_r(k)| > |k|^{-(p-N)(n-1)/2 - \varepsilon_1/2}, \quad 0 < \varepsilon_1 < 1, \quad (19)$$

виконується для всіх (крім скінченного числа) векторів $k \in Z^p$.

Доведення проводиться за схемою доведення теореми 4.5 із [4, розд.2] і належить Б. О. Салізі [2].

Лема 2. Для майже кожного (стосовно міри Лебега в $R^{2\tau}$) вектора $\hat{b}_j$, нерівність

$$\left| \sum_{\substack{|l| \leq N-1 \\ l_0 < n}} b_{l,j}(ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} (\lambda_j(k))^{l_0} \right| > |k|^{-p - \varepsilon_1/(2n)}, \quad 0 < \varepsilon_1 < 1, \quad (20)$$

де $j=1, \dots, n$, справджується для всіх (крім скінченного числа) векторів $k \in Z^p$.

Доведення. Зафіксуємо $j, 1 \leq j \leq n$. Позначимо через M множину тих векторів $\hat{b}_j$, що належать деякому 2τ -вимірному паралелепіпеду $P_{2\tau} = [\alpha_1, \beta_1] \times P_{2\tau-1}$, для яких нерівність

$$\left| \sum_{\substack{|| \leq N-1 \\ l_0 < n}} b_{l,j}(ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} (\lambda_j(k))^{l_0} \right| < |k|^{-p-\epsilon_1/(2n)} \quad (21)$$

має безмежне число розв'язків $k \in Z^p$. Зафіксуємо вектор k та вектор $\hat{b}'_j = (y_{2j}, y_{3j}, \dots, y_{2nj})$ і припустимо (без обмеження загальності), що $y_{1j} = \operatorname{Re} b_{(0),j} \neq 0$. Тоді для $M_k(\hat{b}'_j)$ -множини тих $y_{1j} \in [\alpha_1, \beta_1]$, що задовольняють нерівність (21) при фіксованих k та $\hat{b}'_j$, справджується оцінка

$$\operatorname{mes} M_k(\hat{b}'_j) < 2|k|^{-p-\epsilon_1/(2n)}. \quad (22)$$

Інтегруючи оцінку (22) по паралелепіпеду $P_{2\tau-1}$, одержуємо, що міра множини $M(k)$ тих векторів $\hat{b}_j$, для яких нерівність (21) виконується при фіксованому k , задовольняє оцінку

$$\operatorname{mes} M(k) < 2V|k|^{-p-\epsilon_1/(2n)},$$

де V – об'єм паралелепіпеду $P_{2\tau-1}$. Оскільки ряд $\sum_{|k| \geq 0} 2V|k|^{-p-\epsilon_1/(2n)}$ збігається, то з леми 2.1 [4, розд.1] випливає, що $\operatorname{mes} M = 0$, тобто для майже всіх векторів $\hat{b}_j$ нерівність, протилежна до нерівності (21), виконується для всіх (крім скінченного числа) векторів $k \in Z^p$. Враховуючи, що простір $R^{2\tau}$ можна покрити зліченим числом паралелепіпедів $P_{2\tau}$, одержуємо доведення леми.

Побудуємо функції $g_j(k, \hat{t}), j = 1, \dots, \mu(n), \mu(n) = n(n-1)/2$, наступним чином (див. схему доведення теореми 6 із [5]):

$$g_r(k, \hat{t}) = \sum_{j=r}^n \prod_{s=1}^{r-1} (\lambda_j(k) - \lambda_s(k)) S_{n,j}(k) \exp((\lambda_j(k) - \lambda_r(k))t_n), \quad (23)$$

де $\hat{t} = (t_1, \dots, t_n)$, $S_{m,j}(k) = \sum_{\substack{|| \leq N-1, l_0 < n}} b_{l,m}(ik_1)^{l_1} \dots (ik_p)^{l_p} (\lambda_j(k))^{l_0}$, $m, j = 1, \dots, n$,

$A_{n,j}$ – алгебраїчне доповнення елемента $S_{n,j}(k) \exp(\lambda_j(k)t_n)$ у визначнику $\Delta(k), r = 1, 2, \dots, n-1$;

$$g_{n+r-1}(k, \hat{t}) = S_{n,n}(k) \prod_{s=1}^{n-1} (\lambda_n(k) - \lambda_s(k)) \times$$

$$\times \sum_{j=r}^{n-1} \prod_{s=1}^{r-1} (\lambda_j(k) - \lambda_s(k)) S_{n-1,j}(k) \exp((\lambda_j(k) - \lambda_r(k))t_{n-1}) A_{n-1,j}, \quad r = 1, \dots, n-2;$$

$$g_{\mu(n)+r-3}(k, \hat{t}) = \prod_{m=4}^n S_{m,m}(k) \prod_{l=4}^n \prod_{q=1}^{l-1} (\lambda_l(k) - \lambda_q(k)) \times \\ \times \sum_{j=r}^3 \prod_{s=1}^{r-1} (\lambda_j(k) - \lambda_s(k)) S_{3,j}(k) \exp((\lambda_j(k) - \lambda_r(k))t_3) A_{3,j}, \quad r = 1, 2;$$

$$g_{\mu(n)}(k, \hat{t}) = \prod_{m=3}^n S_{m,m}(k) \prod_{\substack{l < s \leq n \\ s \neq 2}}^{l-1} (\lambda_s(k) - \lambda_r(k)) (S_{1,1}(k) S_{2,2}(k) \times \\ \times \exp((\lambda_2(k) - \lambda_1(k))t_2 + \lambda_1(k)t_1) - S_{1,2}(k) S_{2,1}(k) \exp(\lambda_2(k)t_1)), \quad (24)$$

де $A_{r-1,j}$ – алгебраїчне доповнення елемента $S_{r-1,j}(k) \exp(\lambda_j(k)t_{r-1})$ у визначнику $A_{r,r}, r = n, n-1, \dots, 4$.

Із (24) знаходимо, що

$$\frac{\partial g_{\mu(n)}(k, \hat{t})}{\partial t_2} = B(k) \prod_{m=1}^n S_{m,m}(k) \exp((\lambda_2(k) - \lambda_1(k))t_2 + \lambda_1(k)t_1), \quad (25)$$

де $B(k) = \prod_{1 \leq r < s \leq n} (\lambda_s(k) - \lambda_r(k))$.

Теорема 3. Для майже всіх (стосовно міри Лебега в R^n) векторів $\hat{t}$, для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\tau n}$) векторів $\hat{b} = (y_{11}, \dots, y_{2\tau 1}, \dots, y_{1n}, \dots, y_{2\tau n})$ і для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\sigma}$) векторів $\hat{A}$ умова (15) виконується при $\alpha > (p(n^2+2n-1)+(N-n)(n-1)^2)/2$ і $N = nC$, де C – стала з оцінок (9).

Доведення. Без обмеження загальності вважатимемо, що $\lambda_1^{(1)}(k) \leq \lambda_2^{(1)}(k) \leq \dots \leq \lambda_n^{(1)}(k)$. На підставі лем 1 і 2, із (25) одержуємо, що для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\sigma}$) векторів $\hat{A}$ і для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\tau n}$) векторів $\hat{b}$ нерівність

$$\left| \frac{\partial g_{\mu(n)}(k, \hat{t})}{\partial t_2} \right| > |k|^{-\beta-\epsilon_1} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1), \quad (26)$$

де $\beta = (p-N)(n-1)/2 + np, 0 < \epsilon_1 < 1$, справджується для всіх (крім скінченного числа) $k \in Z^p$. За нерівністю (26) інтервал $[0, T]$ розбивається на підмножини (які, можливо, перетинаються) A_1 і B_1 , $A_1 \cup B_1 = [0, T]$, такі, що

$$(\forall t_2 \in A_1) \quad \left| \operatorname{Re} \frac{\partial g_{\mu(n)}(k, \hat{t})}{\partial t_2} \right| = \frac{1}{\sqrt{2}} |k|^{-\beta-\epsilon_1} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1), \quad (27)$$

$$(\forall t_2 \in B_1) \quad \left| \operatorname{Im} \frac{\partial g_{\mu(n)}(k, \hat{t})}{\partial t_2} \right| = \frac{1}{\sqrt{2}} |k|^{-\beta-\varepsilon_1} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1). \quad (28)$$

Покладемо $\varepsilon_j = j\varepsilon/(\mu(n)+1)$, $j=1, \dots, \mu(n)+1$, $0 < \varepsilon < 1$. На підставі (27) та леми 2.2 [4, розд.1] для кожного з інтервалів множини A_1 одержуємо оцінку

$$\operatorname{mes} \left\{ t_2 : \left| \operatorname{Re} g_{\mu(n)}(k, \hat{t}) \right| < \frac{1}{\sqrt{2}} |k|^{-\beta-p-N+n-1-\varepsilon_2} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1) \right\} \leq H_1 |k|^{-p-N+n-1-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}.$$

Оскільки функція

$$\begin{aligned} & \exp(-((\lambda_2^{(1)}(k) - \lambda_1^{(1)}(k))t_2 + \lambda_1^{(1)}(k)t_1)) \operatorname{Re} g_{\mu(n)}(k, t) / \partial t_2 = \\ & = \operatorname{Re} B(k) \cos((\lambda_2^{(2)}(k) - \lambda_1^{(2)}(k))t_2 + \lambda_1^{(2)}(k)t_1) - \\ & - \operatorname{Im} B(k) \sin((\lambda_2^{(2)}(k) - \lambda_1^{(2)}(k))t_2 + \lambda_1^{(2)}(k)t_1) \end{aligned}$$

є періодичною за змінною t_2 з періодом $2\pi/|\lambda_2^{(2)}(k) - \lambda_1^{(2)}(k)|$, то число інтервалів множини A_1 не перевищує такої величини:

$$(1 + T|\lambda_2^{(2)}(k) - \lambda_1^{(2)}(k)|) / \pi \leq H_2 |k|^{N-n+1}.$$

Отже,

$$\operatorname{mes} \left\{ t_2 \in A_1 : \left| \operatorname{Re} g_{\mu(n)}(k, \hat{t}) \right| < \frac{1}{\sqrt{2}} |k|^{-\beta-p-N+n-1-\varepsilon_2} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1) \right\} \leq H_3 |k|^{-p-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}, \quad H_3 = H_1 H_2. \quad (29)$$

Аналогічними міркуваннями з нерівності (28) одержуємо

$$\operatorname{mes} \left\{ t_2 \in B_1 : \left| \operatorname{Im} g_{\mu(n)}(k, \hat{t}) \right| < \frac{1}{\sqrt{2}} |k|^{-\beta-p-N+n-1-\varepsilon_2} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1) \right\} \leq H_4 |k|^{-p-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}. \quad (30)$$

Із (29) і (30) випливає, що

$$\operatorname{mes} \left\{ t_2 \in [0, T] : \left| g_{\mu(n)}(k, \hat{t}) \right| < \frac{1}{\sqrt{2}} |k|^{-\beta-p-N+n-1-\varepsilon_2} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1) \right\} \leq (H_3 + H_4) |k|^{-p-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}. \quad (31)$$

Інтегруючи оцінку (31) в кубі $[0, T]^{n-1}$ за змінними $t_1, t_3, \dots, t_n$, отримуємо

$$\operatorname{mes} \{ t_2 \in [0, T]^n : |g_{\mu(n)}(k, \hat{t})| < |k|^{-\beta-p-N+n-1-\varepsilon_2} \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_1) \} \leq H_5 |k|^{-p-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}.$$

Аналогічно, переходячи послідовно від оцінки для $|g_{\mu(n)}(k, \hat{t})|$ до оцінки для $|g_{\mu(n)-1}(k, \hat{t})|$ і т. д., знаходимо, що для майже всіх векторів $\hat{A} \in \mathbb{R}^{2\sigma}$ і для майже всіх векторів $\hat{b} \in \mathbb{R}^{2n\tau}$ нерівність

$$|g_1(k, \hat{t})| < |k|^{-(p(n^2+2n-1)+(N-n)(n-1)^2)/2-\varepsilon} \exp\left(\lambda_1^{(1)}(k) \sum_{j=1}^{n-1} t_j\right)$$

справедлива для множини векторів $t \in [0, T]^n$ (позначимо її $M(k)$), міра якої задовольняє оцінку)

$$\operatorname{mes} M(k) < H_6 |k|^{-p-\varepsilon_1}, \quad H_6 > 0; \quad (32)$$

при цьому використовується той факт, що кількість інтервалів зміни компоненти $t_s \in [0, T]$, $s=3, 4, \dots, n$, на яких виконуються нерівності вигляду

$$\left| \operatorname{Re} \frac{\partial g_r(k, \hat{t})}{\partial t_s} \right| > \frac{l(k)}{\sqrt{2}}, \quad r=1, \dots, \mu(n)-1,$$

або

$$\left| \operatorname{Im} \frac{\partial g_r(k, \hat{t})}{\partial t_s} \right| > \frac{l(k)}{\sqrt{2}}, \quad r=1, \dots, \mu(n)-1,$$

при фіксованих k і $t_1, \dots, t_{s-1}, t_{s+1}, \dots, t_n$, не перевищує $L|k|^{N-n+1}$, $L > 0$. Доведення цього твердження проводиться за схемою доведення аналогічного факту в теоремі 6 із [5].

Підсумовуючи оцінку (32) за всіма $k \in \mathbb{Z}^p$, одержимо, що

$$\sum_{|k| \geq 0} \operatorname{mes} M(k) < H_6 \sum_{|k| \geq 0} |k|^{-p-\varepsilon_1}. \quad (33)$$

Оскільки ряд у правій частині нерівності (33) збігається, то, на основі леми 2.1 [4, розд.1], одержуємо, що для майже всіх векторів $\hat{t} \in [0, T]^n$, для майже всіх векторів $\hat{A} \in \mathbb{R}^{2\sigma}$ і для майже всіх векторів $\hat{b} \in \mathbb{R}^{2n\tau}$ оцінка

$$|g_1(k, \hat{t})| \geq |k|^{-(p(n^2+2n-1)+(N-n)(n-1)^2)/2-\varepsilon} \exp\left(\lambda_1^{(1)}(k) \sum_{j=1}^{n-1} t_j\right) \quad (34)$$

справджується для всіх (крім скінченного числа) $k \in \mathbb{Z}^p$.

Оскільки, $|\Delta(k)| = \exp(\lambda_1^{(1)}(k)t_n) |g_1(k, \hat{t})|$, то, на підставі (9) і (34), отримуємо доведення теореми.

5. В цьому пункті розглянемо частинний випадок задачі (1), (2), коли рівняння (1) є коректним за Петровським, тобто коли справджуються умови

$$\lambda_j^{(1)}(k) < M, \quad k \in \mathbb{Z}^p, \quad j=1, \dots, n, \quad M \in \mathbb{R}. \quad (35)$$

Теорема 4. Нехай справджуються умови (13), (35), і нехай $\varphi_j \in A_{\delta_2}^{N-n+1}(\Omega_{2n}^p)$, $j=1, \dots, n$, $\delta_2 > nCT$. Тоді для майже всіх (стосовно міри Лебега в R^n) векторів $\hat{t}$, для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\alpha}$) векторів $\hat{A}$ і для майже всіх (стосовно міри Лебега в R^{2n}) векторів $\hat{b}$ існує єдиний розв'язок задачі (1), (2) із простору $C^{(n,N)}(\overline{Q^p})$, який неперервно залежить від $\varphi_j(x)$, $j=1, \dots, n$.

Доведення. За умов (35) вірні такі нерівності (див. оцінки (16)):

$$|\Delta_{jm}(k)| \leq C_1 |k|^\nu, \quad j, m = 1, \dots, n, \quad (36)$$

де $C_1 = C_1(n, N, p, C, M) > 0$. На підставі формули (14), теореми 3 та нерівностей (9), (18), (35), (36) отримуємо, що для майже всіх векторів $\hat{t}$ та для майже всіх векторів $\hat{A}$ і $\hat{b}$ справедлива оцінка

$$\|u\|_{C^{(n,N)}(\overline{Q^p})} \leq C_2 \sum_{j=1}^n \sum_{|k| \geq 0} |\varphi_{jk}| |k|^{\mu+\varepsilon} \exp(nC|k|^{N-n+1}T) \leq C_3 \sum_{j=1}^n \|\varphi_j\|_{A_{\delta_2}^{N-n+1}(\Omega_{2n}^p)},$$

в якій $\mu = \nu + (p(n^2 + 2n - 1) + (N - n)(n - 1)^2) / 2 + N(n + 1) - n(n - 1)$, $C_3 = C_3(M, C, C_1, N, n, p, \varepsilon) > 0$, $\varepsilon > 0$. З останньої нерівності випливає доведення теореми.

Теорема 5. Нехай справджуються умови (35) і умови

$$\lambda_j^{(1)}(k) > -\gamma \ln|k| \quad k \in Z^p \setminus \{(0)\}, \quad j=1, \dots, n, \quad \gamma > 0. \quad (37)$$

Тоді для майже всіх векторів $\hat{t} \in R^n$, для майже всіх векторів $\hat{A} \in R^{2\alpha}$ і для майже всіх векторів $\hat{b} \in R^{2n}$ нерівність

$$|\Delta(k)| \geq |k|^{-\omega}, \quad (38)$$

виконується при $\omega > (p(n^2 + 2n - 1) + (N - n)(n - 1)^2 + n(n + 1)\gamma T) / 2$ для всіх (крім скінченного числа) векторів $k \in Z^p$.

Доведення проводиться за схемою доведення теореми 3; при цьому використовується той факт, що, за умов (37), вірні оцінки

$$\exp(\lambda_j^{(1)}(k)T) > |k|^{-\gamma T}, \quad k \in Z^p \setminus \{(0)\}, \quad j=1, \dots, n.$$

Теорема 6. Нехай справджуються умови (13), (35) і (37). Якщо $\varphi_j \in C^r(\Omega_{2n}^p)$, $j=1, \dots, n$, $r = [\nu + \omega] + p + 2N + 1$, де ν, ω – сталі з нерівностей (16), (38) відповідно, то для майже всіх (стосовно міри Лебега в R^n) векторів $\hat{t}$, для майже всіх (стосовно міри Лебега в $R^{2\alpha}$) векторів $\hat{A}$ і для майже всіх (стосовно міри Лебега в R^{2n}) векторів $\hat{b}$ існує єдиний розв'язок задачі (1), (2), який належить простору $C^{(n,N)}(\overline{Q^p})$ і неперервно залежить від $\varphi_j(x)$, $j=1, \dots, n$.

Доведення. За умов теореми з (5) отримуємо, що

$$|\varphi_{jk}| \leq C_4 |k|^{-r} \|\varphi_j\|_{C^r(\Omega_{2n}^p)}, \quad j=1, \dots, n, \quad C_4 > 0. \quad (39)$$

На підставі (9), (14), (35)-(39) одержуємо, що нерівність

$$\|u\|_{C^{(n,N)}(\overline{Q^p})} \leq C_5 \sum_{|k| \geq 0} |k|^{-\tau} \sum_{j=1}^n \|\varphi_{jk}\|_{C^r(\Omega_{2n}^p)} = C_5 \sum_{|k| \geq 0} |k|^{-p-\varepsilon_1} \sum_{j=1}^n \|\varphi_j\|_{C^r(\Omega_{2n}^p)}, \quad (40)$$

де

$$C_5 = C_5(M, C, C_1, C_4) > 0, \quad \tau = \nu + (p(n^2 + 2n - 1) + (N - n)(n - 1)^2 + n(n + 1)\gamma T) / 2 + 2N + \varepsilon, \quad \varepsilon_1 = 1 - \varepsilon - \{\nu + \omega\}, \quad 0 < \varepsilon < 1 - \{\nu + \omega\},$$

справджується для майже всіх векторів $\hat{t}$ та для майже всіх векторів $\hat{A}$ і $\hat{b}$. Зі збіжності ряду у правій частині нерівності (40) випливає доведення теореми.

Conditions are established of uniqueness solvability of the problem with multipoint conditions on chosen variable t and with conditions of periodicity on space coordinates for high order linear typeless equations with constant coefficients, nonisotropic rather derivatives on a variables $x_1, \dots, x_p$. The new metric theorems are proved on the lower bounds of small denominators, which appear in the problem.

1. Горбачук В. И., Горбачук М. Л. Граничные задачи для дифференциально-операторных уравнений. – К.: Наук. Думка. – 1984. – 284с.
2. Салыга Б. О. Аналог многоточечной задачи для уравнений, корректных по И.Г.Петровскому // Мат. методы и физ.-мех. поля. – 1983. – Вып.17. – С. 8-13.
3. Пташник Б. Й., Силюга Л. П. Багатоточкова задача для безтипних диференціальних рівнянь із сталими коефіцієнтами // Допов. НАН України. – 1996. – №3. – С. 10-14.
4. Пташник Б. И. Некорректные граничные задачи для дифференциальных уравнений с частными производными. – Київ: Наук. думка, 1984. – 264с.
5. Василюшин П. Б., Пташник Б. Й. Багатоточкова задача для інтегродиференціальних рівнянь із частинними похідними // Укр. мат. журн. – 1998. – 50. – №9. – С. 1155-1168.

Г. П. Малицька

ЕЛІПТИКО-ПАРАБОЛІЧНІ РІВНЯННЯ ВИСОКОГО ПОРЯДКУ

Побудовано і досліджено фундаментальний розв'язок задачі Коші для еліптико-параболічних рівнянь, що узагальнюють рівняння Колмогорова високого порядку

В цій статті побудовано і досліджено фундаментальний розв'язок задачі Коші для класу рівнянь, що узагальнюють рівняння дифузії з інерцією в інерціальній частині, зокрема, мають довільну кількість груп змінних, за якими є виродження, а за просторовими змінними містять похідні порядку, не вищого $2b$, $b \geq 1$.

Одержані результати дають можливість побудувати фундаментальний розв'язок для такого ж типу рівнянь, але із змінними коефіцієнтами в параболічній частині.

1) Позначення: m_r - фіксовані цілі невід'ємні числа,

$m_r \leq m_{r-1} \leq m_{r-2} \leq \dots \leq m_1 \leq p$, r, p - деякі фіксовані натуральні числа.

$N = \sum_{j=1}^r m_j + n$, $X = (x, y_1, y_2, \dots, y_r)$, $x = (x_1, \dots, x_n)$, $x \in \mathbb{R}^n$.

$y_1 = (y_{11}, y_{12}, \dots, y_{1m_1})$, $y_1 \in \mathbb{R}^{m_1}$, $\dots$, $y_r = (y_{r1}, y_{r2}, \dots, y_{rm_r})$, $y_r \in \mathbb{R}^{m_r}$,

$M = n + (2b+1)m_1 + \dots + (2b_r+1)m_r$.

$x^{(1)} = (x_1, \dots, x_{m_1})$, $x^{(2)} = (x_1, \dots, x_{m_2})$, $\dots$, $x^{(r)} = (x_1, \dots, x_{m_r})$,

$x^{(k,j)} = (x_k, x_{k+1}, \dots, x_j)$, $k < j$, $y_j^{(s)} = (y_{j1}, y_{j2}, \dots, y_{jm_j})$, $j < s$, $X \in \mathbb{R}^N$

Аналогічний зміст мають символи:

$E = (\xi, \eta_1, \dots, \eta_r)$, $\Lambda = (\lambda, \mu_1, \dots, \mu_r)$.

$(X, E) = \sum_{j=1}^n x_j \xi_j + \sum_{j=1}^r \sum_{k=1}^{m_j} (y_{jk}, \eta_{jk}) = (x, \xi) + (y_1, \eta_1) + \dots + (y_r, \eta_r)$,

$(x^{(1)}, D_{y_1}) = \sum_{j=1}^{m_1} x_j D_{y_{1j}}$, $(y_1^{(2)}, D_{y_2}) = \sum_{j=1}^{m_2} y_{1j} D_{y_{2j}}$, $\dots$, $(y_{r-1}^{(r)}, D_{y_r}) = \sum_{j=1}^{m_r} y_{r-1,j} D_{y_{rj}}$,

$D_{y_{si}} = \frac{\partial}{\partial y_{sj}}$, $\Pi = \{(tX), t \in (0, T], X \in \mathbb{R}^N\}$.

2) Постановка задачі.

Розглянемо таку задачу Коші:

$$(D_t - (x^{(1)}, D_{y_1}) - (y_1^{(2)}, D_{y_2}) - \dots - (y_{r-1}^{(r)}, D_{y_r}) - \sum_{k \leq 2b} a_k(t) D_x^k) u(t, X) = 0, \quad (t, X) \in \Pi, \quad (1)$$

$$u(t, X)|_{t=\tau} = \varphi(x), \quad (2)$$

де $(D_t - \sum_{k \leq 2b} a_k(t) D_x^k) u(t, X) = 0$ - рівномірно параболічне в сенсі

Петровського рівняння, $a_k(t)$ комплекснозначні неперервні і обмежені функції, $t \in (0, T]$. $\varphi: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$ - досить гладка і фінітна функція.

Розв'язок шукатимемо у вигляді оберненого перетворення Фур'є функції $v(t, E)$, тобто:

$$u(t, X) = (2\pi)^{-N} \int_{\mathbb{R}^N} \exp\{i(X, E)\} v(t, E) dE, \quad (3)$$

$t > \tau$, $X \in \mathbb{R}^N$. Для визначення функції $v(t, E)$, одержимо задачу

$$(D_t + (\eta_1, D_{\xi^{(1)}}) + (\eta_2, D_{\eta_1^{(2)}}) + \dots + (\eta_r, D_{\eta_{r-1}^{(r)}}) + \sum_{k \leq 2b} a_k(t) (i\xi)^k) v(t, E) = 0, \quad (4)$$

$t > \tau$, $X \in \mathbb{R}^N$,

$$v(t, E)|_{t=\tau} = \psi(E), \quad E \in \mathbb{R}^N, \quad (5)$$

$$\text{де } \psi(E) = \int_{\mathbb{R}^N} \exp\{-i(X, E)\} dX. \quad (6)$$

3) Розв'язання задачі Коші (5),(6).

Задачу (5),(6) розв'яжемо методом характеристик:

$$\begin{aligned} dt = \frac{d\xi_1}{\eta_{11}} = \dots = \frac{d\xi_{m_1}}{\eta_{1m_1}} = \frac{d\eta_{11}}{\eta_{21}} = \dots = \frac{d\eta_{1m_2}}{\eta_{2m_2}} = \frac{d\eta_{21}}{\eta_{31}} = \dots = \frac{d\eta_{r-1,m_r}}{\eta_{m_r}} = \\ = \frac{dv}{\sum_{|k| \leq 2b} a_k(t) (i\xi)^k v} \end{aligned} \quad (7)$$

Ця система містить $\sum_{j=1}^r m_j + 1$ незалежних перших інтегралів. З

рівнянь

$$dt = \frac{d\eta_{r-1,j}}{\eta_{r,j}} \quad j=1,2,\dots,m_r \text{ знаходимо } \eta_{r-1,j} = t\eta_{r,j} + C_{1,j,r-1}, \quad C_{1,j,r-1} = \text{const}, \quad (7_1)$$

$$\text{а із } dt = \frac{d\eta_{r-2,j}}{\eta_{r-1,j}}, \quad j=1,2,\dots,m_r - \eta_{r-2,j} = \frac{t^2}{2} \eta_{r,j} + C_{1,j,r-1}t + C_{2,j,r-2} \quad (7_2)$$

і т. д. Із $dt = \frac{d\eta_{1,j}}{\eta_{2,j}}, \quad j=1,2,\dots,m_r$ знаходимо

$$\eta_{1,j} = \frac{t^{r-1}}{(r-1)!} \eta_r + C_{1,j,r-1} \frac{t^{r-2}}{(r-2)!} + \dots + C_{r-2,j,2} t + C_{r-1,j,1}, \quad (7_{r-1})$$

а із $dt = \frac{d\xi_i}{\eta_{1j}}$ визначимо ξ_i , $i=1,2,\dots,m_r$:

$$\xi_j = \frac{t^r}{(r)!} \eta_{rj} + \frac{t^{r-1}}{(r-1)!} C_{1,j,r-1} + \frac{t^{r-2}}{(r-2)!} C_{2,j,r-2} + \dots + t C_{r-1,j,1} + C_j. \quad (7_r)$$

Якщо $j = m_r + 1, \dots, m_{r-1}$, то

$$\eta_{r-2,j} = t\eta_{r-1,j} + C_{1,j,r-2}, \quad (7_{r+1})$$

$$\eta_{r-3,j} = \frac{t^2}{2} \eta_{r-1,j} + C_{1,j,r-2}t + C_{2,j,r-2}, \quad (7_{r+2})$$

$$\dots \dots \dots \eta_{1,j} = \frac{t^{r-2}}{(r-2)!} \eta_{r-1,j} + C_{1,j,r-2} \frac{t^{r-3}}{(r-3)!} + \dots + C_{r-2,j,1}, \quad (7_{2r-1})$$

$$\xi_j = \frac{t^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r-1,j} + \frac{t^{r-2}}{(r-2)!} C_{1,j,r-2} + \dots + C_{r-2,j,1}t + C_j. \quad (7_{2r})$$

Поступово дійдемо до $j = m_3 + 1, \dots, m_2$, тоді

$$\eta_{1j} = t\eta_{2j} + C_{1,j,1}, \quad \xi_j = \frac{t^2}{2}\eta_{2,j} + C_{1,j,1} + C_j. \quad (8)$$

$$\text{Якщо } j = m_2 + 1, \dots, m_1, \text{ то } \xi_j = t\eta_{1j} + c_j. \quad (9)$$

Оскільки $v = c \exp \left\{ \int_{\tau} \sum_{|k| \leq 2b} a_k (\beta) (i\xi)^k d\beta \right\}$, то, використовуючи перші

інтеграли для ξ_j , можемо записати: $v = c \exp \left\{ \int_{\tau} \sum_{|k| \leq 2b} a_k (\beta) (i\xi(\eta, \beta, c))^k d\beta \right\}$.

де

$$\xi(\eta, \beta, c) = \left(\frac{\beta^r}{r!} \eta_{r,1} + c_{1,1,r-1} \frac{\beta^{r-1}}{(r-1)!} + \dots + c_{1,\dots}, \frac{\beta^r}{r!} \eta_{r,m_r} + c_{1,m_r,r-1} \frac{\beta^{r-1}}{(r-1)!} + \dots + c_{m_r,\dots}, \beta \eta_{1,m_1} + c_{m_1,\xi_{m_1+1},\xi_n} \right).$$

Нехай $\bar{\xi}_j, \bar{\eta}_1, \dots, \bar{\eta}_{r-1}$ і $\bar{v}$ - значення при $t = \tau$ відповідно $\xi_j, \eta_1, \dots, \eta_{r-1}, v$,

тому при $j = 1, \dots, m_r$ $\bar{\eta}_{1j} = \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \eta_j + \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} C_{1,j,r-1} + \dots + C_{r-1,j,1}$,

$$\bar{\xi}_j = \frac{\tau^r}{r!} \eta_{rj} + \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} C_{1,j,r-1} + \dots + \tau C_{r-1,j,1} + C_j.$$

Якщо $m_r + 1 \leq j \leq m_{r-1}$, то

$$\bar{\eta}_{1j} = \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} \eta_{r-1,j} + \frac{\tau^{r-3}}{(r-3)!} C_{1,j,r-2} + \dots + C_{r-1,j,1},$$

$$\bar{\xi}_j = \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r-1,j} + \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} C_{1,j,r-2} + \dots + \tau C_{r-1,j,1} + C_j \text{ і т. д.}$$

При $m_k + 1 \leq j \leq m_{k-1}$, $1 < k < r$,

$$\bar{\eta}_{1j} = \frac{\tau^{k-1}}{(k-1)!} \eta_{k,j} + \frac{\tau^{k-2}}{(k-2)!} C_{1,j,k-1} + \dots + C_{k-1,j,1},$$

$$\bar{\xi}_j = \frac{\tau^{k1}}{k!} \eta_{k,j} + \frac{\tau^{k-1}}{(k-1)!} C_{1,j,k-1} + \dots + \tau C_{kr-1,j,1} + C_j.$$

Зокрема, при $m_2 + 1 \leq j \leq m_1$ $\bar{\xi}_j = t\eta_{1j} + C_j$.

Аналогічно знаходимо $\bar{\eta}_{r-k,j}$ при відповідних $j, \bar{v} \equiv C$, але $\bar{v} = \psi$,

тому $C = \psi(\bar{\xi}, \bar{\eta}_1, \dots, \bar{\eta}_{k-1}, \eta_k)$

Окремо випишемо аргументи $\bar{\xi}, \bar{\eta}_1, \dots, \bar{\eta}_{k-1}, \eta_k$:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\tau^r}{r!} \eta_{r1} + \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} C_{1,1,r-1} + \dots + \tau C_{r-1,1,1} + C_1, \dots, \right. \\ & \frac{\tau^r}{r!} \eta_{rm_1} + \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} C_{1,m_r,r-1} + \dots + \tau C_{r-1,m_r,1} + C_{m_r}, \\ & \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r-1,1+m_r} + \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} C_{2,m_r,r-2} + \dots + \tau C_{r-2,m_r+1,1} + C_{m_r+1}, \\ & \tau \eta_{1,m_r+1} + C_{m_r+1}, \dots, \tau \eta_{1m_1} + C_{m_1}, \\ & \xi_{m_1+1}, \dots, \xi_n, \\ & \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r1} + \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} C_{1,1,r-1} + \dots + C_{r-1,1,1}, \\ & \eta_{r,m_r} \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} + \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} C_{1,m_r,r-1} + \dots + C_{r-1,m_r,1}, \\ & \eta_{r-1,1,r} \frac{\tau^{r-2}}{(r-2)!} + \frac{\tau^{r-3}}{(r-3)!} C_{1,1,r-2} + \dots + C_{r-2,1,1}, \dots, \\ & \tau \eta_{2,m_2} + C_{1,m_2,1}, \\ & \eta_{1,m_2+1}, \dots, \eta_{1,m_1}, \dots, \tau \eta_{r1} + C_{1,1,r-1}, \dots, \tau \eta_{m_1} + C_{1,m_r,r-1}, \\ & \left. \eta_{r-1,m_r+1}, \dots, \eta_{r-1,m_r-1}, \dots, \eta_{r1}, \dots, \eta_{m_r} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Використовуючи (7)-(9), знайдемо сталі C_{ijk}, C_j і, підставивши їх в (10) та в показник ехр, одержимо:

$$\begin{aligned} v(t, E) = \exp \left\{ \sum_{|k| \leq 2b} \int_{\tau} a_k (\beta) (i\xi(\eta, t - \beta, c))^k d\beta \right\} & \Psi(\xi^{(r)} - (t - \tau)\eta_1^{(r)} + \\ & + \frac{(t - \tau)^2}{2!} \eta_2^{(r)} + \dots + \frac{(-1)^r (t - \tau)^r}{r!} \eta_r, \xi^{(r-1)} - (t - \tau)\eta_1^{(r-1)} + \frac{(t - \tau)^2}{2!} \eta_2^{(r)} + \\ & + \dots + \frac{(-1)^{r-1} (t - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r-1}, \dots, \xi^{(1)} - (t - \tau)\eta_1^{(1)}, \xi^{(m_1+1,n)}, \eta_1^{(r)} - (t - \tau)\eta_2^{(r)} + \\ & + \dots + \frac{(-1)^{r-1} (t - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} \eta_r, \dots, \eta_1^{(k)} - (t - \tau)\eta_2^{(k)} + \dots + \frac{(-1)^{k-1} (t - \tau)^{k-1}}{(k-1)!} \eta_k, \\ & \dots, \eta_1^{(2)} - (t - \tau)\eta_2, \eta_1^{(m_2+1,m_1)}, \dots, \eta_{r-1}^{(r)} - (t - \tau)\eta_r, \eta_{r-1}^{(m_r+1,m_r-1)}, \eta_r \rangle, \quad t > \tau, E \in \mathbb{R}^N. \end{aligned} \quad (11)$$

4) Розв'язок задачі (1), (2).

Підставивши (11) у (3) та зробивши відповідну заміну змінних, одержимо:

$$u(t, X) = (2\pi)^{-N} \int_{\mathbb{R}^N} \exp \left\{ i \left(x^{(m_1+1, n)}, \xi^{(m_1+1, n)} \right) + i \left(x^{(m_2+1, m_1)}, \xi^{(m_2+1, m_1)} \right) + (t-\tau) \times \right. \\ \left. \times \eta_1^{(m_2+1, m_1)} \right) + \dots + i \left(x^{(m_r+1, m_{r-1})}, \xi^{(m_r+1, m_{r-1})} \right) + (t-\tau) \eta_1^{(m_r+1, m_{r-1})} + \frac{(t-\tau)^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r-1} \right) + \\ + i \left(x^{(r)}, \xi^{(r)} \right) + (t-\tau) \eta_1^{(r)} + \dots + \frac{(t-\tau)^r}{r!} \eta_r \left. \right) + \left(y_1^{(m_2+1, m_1)}, \eta_1^{(m_2+1, m_1)} \right) + \dots + \left(y_1^{(r)}, \eta_1^{(r)} \right) + \\ + (t-\tau) \eta_2^{(r)} + \dots + \frac{(t-\tau)^{r-1}}{(r-1)!} \eta_r \left. \right) + i \left(y_2^{(m_3+1, m_2)}, \eta_2^{(m_3+1, m_2)} \right) + \dots + i \left(y_2^{(r)}, \eta_2^{(r)} \right) + (t-\tau) \times \\ \times \eta_3^{(r)} + \dots + \frac{(t-\tau)^{r-2}}{(r-2)!} \eta_r \left. \right) + \dots + \left(y_r, \eta_r \right) + \int_{\tau}^t \sum_{k \leq 2b} i^k a_k(\beta) \xi^k(\beta - \tau, \eta) d\beta \} \Psi(E) dE,$$

де

$$\xi(\beta - \tau, \eta) = \left(\xi^{(r)} + (\beta - \tau) \eta_1^{(r)} + \frac{(\beta - \tau)^2}{2} \eta_2^{(r)} + \dots + \frac{(\beta - \tau)^r}{r!} \eta_r, \xi^{(m_{r-1}+1, m_r)} + \right. \\ \left. (\beta - \tau) \eta_1^{(m_{r-1}+1, m_r)} + \dots + \frac{(\beta - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} \eta_{r-1}^{(m_{r-1}+1, m_r)}, \dots, \xi^{(m_r+1, m_1)} + (\beta - \tau) \eta_1^{(m_r+1, m_1)} + \right. \\ \left. \xi^{(m_1+1, n)} \right)$$

Скориставшись виразом (6) і змінивши порядок інтегрування та зробивши перепозначення змінних, прийдемо до формули

$$u(t, X) = (2\pi)^{-N} \int_{\mathbb{R}^N} Z(t, X; \tau, E) \Phi(E) dE, \quad t > \tau, \\ Z(t, X; \tau, E) = (2\pi)^{-N} \int_{\mathbb{R}^N} \exp \left\{ i \left(x - \xi, \lambda \right) + i \left(y_1 + x^{(1)}(t - \tau) - \eta_1, \mu_1 \right) + \right. \\ + i \left(y_2 + y_1^{(2)}(t - \tau) + \frac{x^{(2)}(t - \tau)^2}{2!} - \eta_2, \mu_2 \right) + i \left(y_3 + y_2^{(3)}(t - \tau) + y_2^{(3)} \times \right. \\ \times \frac{(t - \tau)^2}{2!} + \frac{x^{(3)}(t - \tau)^3}{3!} - \eta_3, \mu_3 \left. \right) + i \left(y_r + y_{r-1}^{(r)}(t - \tau) + y_{r-2}^{(r)} \frac{(t - \tau)^2}{2!} + \right. \\ + \dots + y_1^{(r)} \frac{(t - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} + \frac{x^{(r)}(t - \tau)^r}{r!} - \eta_r, \mu_r \left. \right) + \sum_{|k| \leq 2b} \int_{\tau}^t a_k(\beta) \times \\ \times (i\lambda(\beta - \tau, \mu))^k d\beta \} d\Lambda, \quad \Lambda = (\lambda, \mu_1, \dots, \mu_r).$$

В інтегралі (12) зробимо заміну змінних

$$\beta - \tau = (t - \tau) \bar{\beta}, \quad \lambda = (t - \tau)^{-\frac{1}{2b}} \bar{\lambda}, \quad \mu_1 = (t - \tau)^{-\frac{2b+1}{2b}} \bar{\mu}_1, \\ \mu_2 = (t - \tau)^{-\frac{4b+1}{2b}} \bar{\mu}_2, \dots, \mu_r = (t - \tau)^{-\left(r + \frac{1}{2b}\right)} \bar{\mu}_r.$$

і замість $\bar{\lambda}, \bar{\mu}_1, \dots, \bar{\mu}_r, \bar{\beta}$ знов запишемо відповідно $\lambda, \mu_1, \dots, \mu_r, \beta$, тоді фундаментальний розв'язок $Z(t, X; \tau, E)$ задачі Коші (1)-(2) матиме вигляд:

$$Z(t, X; \tau, E) = (2\pi)^{-N} \int_{\mathbb{R}^N} (t - \tau)^{-\frac{M}{2b}} \exp \left\{ i \left((x - \xi)(t - \tau)^{-\frac{1}{2b}}, \lambda \right) + i \left(y_1 + \right. \right. \\ \left. \left. (t - \tau) x^{(1)} - \eta_1 \right) (t - \tau)^{-\left(1 + \frac{1}{2b}\right)}, \mu_1 \right) + \dots + i \left(\left(y_r + y_{r-1}^{(r)}(t - \tau) + y_{r-2}^{(r)} \frac{(t - \tau)^2}{2!} + \right. \right. \\ \left. \left. + \dots + y_1^{(r)} \frac{(t - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} + \frac{x^{(r)}(t - \tau)^r}{r!} - \eta_r \right) (t - \tau)^{-\left(2 + \frac{1}{2b}\right)}, \mu_r \right) + \sum_{k \leq 2b} \int_{\tau}^t a_k(\tau - \\ - (t - \tau)\beta) (i\lambda^*(t - \tau)\beta, \mu))^k d\beta (t - \tau) \} d\Lambda,$$

де $\lambda^*((t - \tau)\beta, \mu)$ - вираз, що одержали з $\lambda(\beta - \tau, \mu)$ після заміни змінних.

5) Обґрунтування існування $Z(t, X; \tau, E)$.

Позначимо через $I(\Lambda)$ такий вираз

$$I(\Lambda) = \exp \left\{ \sum_{|k| \leq 2b} \int_0^1 a_k(\beta(t - \tau) + \tau) (i\lambda^*(t - \tau\beta, \mu))^k d\beta \right\}$$

і оцінимо $I(\Lambda)$ при дійсних Λ , використавши означення параболічності.

$$|I(\Lambda)| \leq C \exp \left\{ -c_0 \left(\sum_{j=m_1+1}^n |\xi_j|^{2b} + \sum_{j=m_2+1}^{m_1} \int_0^1 |\xi_j + \beta \mu_{1,j}|^{2b} d\beta + \dots + \sum_{j=1}^{m_r} \int_0^1 |\rho_{1j}^{2b} \xi_j + \right. \right. \\ \left. \left. + \beta \mu_{1,j} + \frac{\beta^2}{2} \mu_{2,j} + \dots + \frac{\beta^r}{r!} \mu_{r,j} \right|^{2b} d\beta \right\}, \quad C, c_0 > 0,$$

або

$$|I(\Lambda)| \leq C \exp \left\{ -c_0 \left(\sum_{j=m_1+1}^n |\xi_j|^{2b} + \sum_{j=m_2+1}^{m_1} \int_0^1 \rho_{1j}^{2b} \left| \frac{\xi_j}{\rho_{1j}} + \beta \frac{\mu_{1,j}}{\rho_{1j}} \right|^{2b} d\beta + \dots + \sum_{j=1}^{m_r} \int_0^1 \rho_{rj}^{2b} \left| \frac{\xi_j}{\rho_{rj}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \beta \frac{\mu_{1,j}}{\rho_{rj}} + \dots + \frac{\beta^r}{r!} \frac{\mu_{r,j}}{\rho_{rj}} \right|^{2b} d\beta \right) \right\}, \quad \text{де } \rho_{kj} = \sqrt{\xi_j^2 + \mu_{1,j}^2 + \dots + \mu_{k,j}^2}.$$

Для подальшої оцінки $I(\Lambda)$ використаємо таку лему:

Лема. Якщо $a_0(\Lambda), a_1(\Lambda), \dots, a_r(\Lambda)$ - неперервні функції на компактi K , які одночасно не перетворюються в нуль, то

$H(\Lambda) = \int_0^1 \sum_{j=0}^r (a_j(\Lambda) \beta^j)^{2b} \geq M_0 > 0$ де стала M_0 залежить тільки від $2b$.

$\sup a_j(\Lambda)$ і $\inf a_j(\Lambda)$, $j = 0, 1, 2, \dots, r$.

Тому для $I(\Lambda)$ справедлива оцінка:

$$|I(\Lambda)| \leq C \exp \left\{ -c_0 \left(|\xi|^{2b} + |\mu_1|^{2b} + \dots + |\mu_r|^{2b} \right) \right\}, \quad \Lambda \in \mathbb{R}^N. \quad (14)$$

Якщо розглянути $\Lambda + iS = (\xi + i\Theta, \mu_1 + i\gamma_1, \dots, \mu_r + i\gamma_r)$, $S \in \mathbb{R}^N$, $S = (\Theta, \lambda_1, \dots, \lambda_r)$, то для $I(\Lambda + iS)$ встановлюємо оцінку:

$$|I(\Lambda + iS)| \leq C \exp \left\{ -c_1 \left(|\xi|^{2b} + |\mu_1|^{2b} + \dots + |\mu_r|^{2b} \right) + c_2 \left(|\Theta|^{2b} + |\lambda_1|^{2b} + \dots + |\lambda_r|^{2b} \right) \right\} \quad (15)$$

де $C, c_1, c_2 > 0$, і залежать від $2b$, сталої параболічності $T, n, m_1, \dots, m_r$.

Оскільки $I(\Lambda + iS)$ - ціла функція, то перетворення Фур'є від $I(\Lambda)$ існує (лема 1 [1]), отже $Z(t, X; \tau, E)$ - перетворення Фур'є від $I(\Lambda)$ в точці

$$\frac{x - \xi}{(t - \tau)^{\frac{1}{2b}}}, \frac{y_1 - \eta_1 + x^{(1)}(t - \tau)}{(t - \tau)^{1 + \frac{1}{2b}}}, \dots, \left(y_r - \eta_r + (t - \tau) y_{r-1}^{(r)} + \frac{(t - \tau)^2}{2!} y_{r-2}^{(r)} + \dots + \frac{(t - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} y_1^{(r)} + \frac{x^{(r)}(t - \tau)^r}{r!} \right) (t - \tau)^{-\left(r + \frac{1}{2b}\right)},$$

і є аналітичною функцією, причому справедлива оцінка:

$$\left| \partial_x^{K_0} \partial_{y_1}^{K_1} \partial_{y_2}^{K_2} \dots \partial_{y_r}^{K_r} Z(t, X; \tau, E) \right| \leq C_K (t - \tau)^{-\frac{(M + K_0 + K_1(2b+1) + K_2(4b+1) + \dots + K_r(2rb+1))}{2b}} \times$$

$$\times \exp \left\{ -c_0 \left[\left(\frac{|x - \xi|}{(t - \tau)^{\frac{1}{2b}}} \right)^q + \left(\frac{|y_1 - \eta_1 + x^{(1)}(t - \tau)|}{(t - \tau)^{1 + \frac{1}{2b}}} \right)^q + \dots + \left(y_r - \eta_r + (t - \tau) y_{r-1}^{(r)} + \frac{(t - \tau)^2}{2!} y_{r-2}^{(r)} + \dots + \frac{(t - \tau)^{r-1}}{(r-1)!} y_1^{(r)} + \frac{x^{(r)}(t - \tau)^r}{r!} \right)^q \right] \right\}, \quad q = \frac{2b}{2b-1},$$

$C_K, c_0 > 0$, $|K| = |K_0| + |K_1| + \dots + |K_r|$, $K_j = 0, 1, 2, \dots$, $j = 0, 1, \dots, r$.

$\{X, E\} \subset \mathbb{R}^N$, $t > \tau$.

У випадку $b = 1$ справедливі результати [2], при $r = 2$ - результати [3].

We constructed and researched the fundamental solution of Cauchy problem for elliptic-parabolic equations that generalized equation by Kolmogorow's of high order.

1. Эйдельман С.Д. Параболические системы. - М: Наука, 1964. - 444с.
2. Малицька Г.П. Про структуру фундаментального розв'язку задачі Коші для еліптико-параболічних рівнянь, що узагальнюють рівняння дифузії з інерцією// Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Прикладна математика. - 2000. - №411. - С. 221-228.
3. Малицкая Г.П. Фундаментальные решения одного класса вырождающихся параболических уравнений. - В кн. Приближенные методы интегрирования дифференциальных и интегральных уравнений. - Киев: Киев пединститут. - 1973. - С. 109-130.

А. Казмерчук, В. Зваридчук

СКІНЧЕННО-РІЗНИЦЕВІ АПРОКСИМАЦІЇ ПАРНОГО ПОРЯДКУ КВАЗІЛІНІЙНИХ ЗАКОНІВ ЗБЕРЕЖЕННЯ

Встановлено збіжність скінченно-різницевої апроксимації парного порядку квазілінійного закону збереження.

У теорії квазілінійних рівнянь з частинними похідними для обґрунтування існування і єдиності розв'язку задачі Коші важливу роль відіграють наближені методи. Часто саме наближені методи визначають підходи до введення коректного означення розв'язку відповідної задачі.

Для квазілінійного рівняння першого порядку

$$u_1 + \sum_{i=1}^n (\varphi_i(u))_{x_i} = 0, \quad \varphi_i \in C^2 \quad (1)$$

розглядається задача Коші з початковою умовою

$$u|_{t=0} = u_0(x), \quad u_0(x) \in L_\infty(\mathbb{R}^n) \quad (2)$$

У роботі [1] викладено якісну теорію задачі (1), (2) у сенсі наступного означення.

Означення. Обмежена вимірна функція $u(t, x)$ називається узагальненим розв'язком задачі (1), (2), якщо :

1) $\forall k \in \mathbb{R}^1, \forall f(t, x) \in C_0^\infty(\Pi_T), f(t, x) \geq 0$ виконується нерівність

$$\iint_{\Pi_T} \left\{ u - k |f_t + \sum_{i=1}^n \text{sign}(u - k) (\varphi_i(u) - \varphi_i(k)) f_{x_i} \right\} dx dt \geq 0.$$

2) $\exists \xi \subset [0, T], \text{mes} \xi = 0 : \forall t \in [0, T] \setminus \xi$ функція $u(t, x)$ визначена

майже скрізь в $\mathbb{R}^n$ і

$$\forall r \lim_{t \in [0, T] \setminus \xi} \int_{\mathbb{R}^n} |u(t, x) - u_0(x)| dx = 0.$$

Для виділення єдиного розв'язку задачі (1),(2), що відповідає постановкам в прикладних галузях, у роботі [2] введено функціонал ($k \in R^1, f \in C_0^\infty(\Pi_T)$)

$$L(u^e, k, f) = - \iint_{\Pi_T} \left\{ |u^e - k| f_t + \sum_{i=1}^n \text{sign}(u^e - k) (\varphi_i(u^e) - \varphi_i(k)) f_{x_i} \right\} dx dt \quad (3)$$

і показано, що за умови його півобмеженості в BV_{x_i} і малості по ε , сім'я $u^e(t, x)$ апроксимує розв'язок (1), (2). У даній роботі пропонується підхід до введення наближеного розв'язку задачі (1), (2), пов'язаний із скінченно-різницевою методом, побудованим за апроксимацією параболічного рівняння з малим параметром.

Нехай $\Delta_{x_i}^{(2k)} u_1^m$ – симетрична різниця $2k$ -го порядку сіткової функції $u_1^m = u(m\tau, l_1 h_1, \dots, l_n h_n)$, $\tau > 0$, $h = (h_1, \dots, h_n)$, $h_i > 0$, $m \in Z_+$, $l = (l_1, \dots, l_n)$, $l_i \in Z$; $\Delta_l^{(1)} u_1^m$ – правостороння різниця для u_1^m .

Скінченно-різницева схема

$$\Delta_l^{(1)} u_1^m + \sum_{i=1}^n \Delta_{x_i}^{(1)} \varphi_i(u_1^m) = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \varepsilon_j \alpha_j \Delta_{x_i}^{(2j)} u_1^m \quad (4)$$

апроксимує рівняння

$$u_t + \sum_{i=1}^n (\varphi_i(u))_{x_i} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n \varepsilon_j \alpha_j \sum_{i=1}^n D_{x_i}^{(2j)} u$$

при $\varepsilon_j = \frac{|h|^{2j}}{\tau}$ ($h_i = O(\tau)$, $i = 1, \dots, n$) рівняння (1).

За результатами і методами роботи [2] виведено наступну теорему.

Теорема. Нехай $\varphi_i \in C^2$, $|u_0(x)| \leq M$, $u^\tau = u_1^m$ для $(t, x): t \in [m\tau, (m+1)\tau)$, $x_i \in [(l_i - 1)h_i, (l_i + 1)h_i)$, $m \in Z_+$, $l_i \in Z$, де u_1^m

визначається з (4) $\left(\varepsilon_j = O(\varepsilon_1) \right)$ з врахуванням

$$u_j^0 = \int_{\substack{|x_i - l_i h_i| < h_i \\ i=1, \dots, n}} u_0(x) dx, \quad l_i \in Z, \quad i = 1, \dots, n.$$

Тоді $\forall t \in (0, T]$

$$\left| \int_{K_r} u^\tau(t, x) - u^{\tau_2}(t, x) dx \right| \leq \lambda_{C+r}(\sqrt{\tau_1 + \tau_2}), \quad \text{де } \lambda_r(\tau) - \text{модуль неперервності } u_0(x) \text{ в } L_1(K_r), \quad K_r = \{x \in R^n \mid |x| < r\}$$

ності $u_0(x)$ в $L_1(K_r)$, $K_r = \{x \in R^n \mid |x| < r\}$

Для випадку $N = 2$ розглядається скінченно-різницева апроксимація за схемою Лакса. За допомогою комп'ютерних засобів прослідковано процеси зародження, розпаду розриву. Встановлено

линійний характер залежності малих параметрів $\varepsilon_2(\varepsilon_1)$, при яких виконуються характерні властивості в стійкому скінченно-різницевою наближеному розв'язку.

Convergence of quasilinear conservation law approximation of the even order have been proved.

1. Кружков С.Н. Квазилинейные уравнения первого порядка со многими независимыми переменными // Мат. сборник. – 1970. – Т.81. – №2 – С. 228–255.
2. Казмерчук А.И. О сходимости приближенных решений задачи Коши для квазилинейных уравнений первого порядка // Вестник МГУ. Сер. матем., механ. – 1989. – Вып. 4. – С. 68–70.

І.В. Федак

ЗАСТОСУВАННЯ РІЗНИЦЕВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ РІВНЯНЬ ДО НАБЛИЖЕНОГО РОЗВ'ЯЗУВАННЯ РІВНЯННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ

Запропоновано новий метод числового розв'язування крайових задач для рівняння теплопровідності.

В області

$$Q = \{(x, t) \mid 0 \leq x \leq 1, 0 \leq t < +\infty\}$$

розглянемо рівняння теплопровідності

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1)$$

Початкову та крайові умови задамо рівностями

$$u(x, 0) = f(x), \quad (2)$$

$$\begin{cases} u(0, t) = \varphi(t), \\ u(1, t) = \psi(t), \end{cases} \quad (3)$$

причому $f(0) = \varphi(0)$, $f(1) = \psi(0)$.

Для наближеного розв'язування задачі (1)-(3) побудуємо прямокутну сітку

$$x_i = ih, \quad i = 0, 1, \dots, n,$$

$$t_j = jk, \quad j = 0, 1, 2, \dots,$$

і наближено замінимо рівняння (1) наступним різницевою рівнянням

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{k} = a^2 \frac{u_{i+1,j+1} - 2u_{i,j+1} + u_{i-1,j+1}}{h^2}, \quad (4)$$

де $u_{i,j} = u(x_i, t_j)$ (див. [1]).

Позначимо $s = \frac{h^2}{ka^2} > 0$ і покладемо $k \in \mathbb{Z}^p$. Тоді (4) запишеться у вигляді такої системи рівнянь

$$u_{i+1,j+1} - (2+s)u_{i,j+1} + u_{i-1,j+1} = -su_{i-1,j}, \quad (5)$$

де $A \in (\Omega \times \mathbb{R}^p)$, $\delta > 0$, $\beta > 0$,

Система (5) при кожному фіксованому j є лінійною алгебраїчною системою рівнянь із трьохдіагональною матрицею. Методика її розв'язування методом алгебраїчної прогонки розглядається в [1] та [2]. Зокрема, у [2] доводиться, що при $s > 0$ такого типу різницевої схеми мають єдиний розв'язок.

У даній роботі ми подивимося на систему (5) з точки зору різницевого функціонального рівняння другого порядку, методика розв'язування яких описана в [3]. Цей підхід зручний ще й тим, що коефіцієнти рівнянь схеми (5) є сталими і не залежать від j .

Відповідне функціональне рівняння має вигляд

$$v(m+2) - (2+s)v(m+1) + v(m) = -sg(m). \quad (6)$$

Складемо для нього характеристичне рівняння

$$\lambda^2 - (2+s)\lambda + 1 = 0. \quad (7)$$

Оскільки $D = (2+s)^2 - 4 = s^2 + 4s > 0$, то рівняння (7) має два різні корені

$$\lambda_1 = \frac{2+s-\sqrt{D}}{2} < 1, \quad \lambda_2 = \frac{2+s+\sqrt{D}}{2} > 1.$$

Таким чином (див. [3]), загальний розв'язок однорідного різницевого функціонального рівняння (6) буде

$$v_0(m) = c_1 \lambda_1^m + c_2 \lambda_2^m.$$

Вважаючи, що $u_{i\pm 1,j+1} \approx u_{i,j+1}$, частковий розв'язок неоднорідного функціонального рівняння (6) можна наближено вважати рівним $g(m)$.

Таким чином, ми одержали наближено загальний розв'язок рівняння (6) у вигляді

$$v(m) = c_1 \lambda_1^m + c_2 \lambda_2^m + g(m).$$

Звідси для розв'язку різницевої схеми (5) будемо мати таке представлення

$$u_{m,j+1} = c_{1,j} \lambda_1^m + c_{2,j} \lambda_2^m + u_{m,j}, \quad (8)$$

де $m = 0, 1, \dots, n$; $j = 0, 1, 2, \dots$

Покладаючи $m=0$ та $m=n$, сталі $c_{1,j}$ та $c_{2,j}$ визначимо із системи рівнянь

$$\begin{cases} \phi(t_{j+1}) = c_{1,j} + c_{2,j} + \phi(t_j), \\ \psi(t_{j+1}) = c_{1,j} \lambda_1^n + c_{2,j} \lambda_2^n + \psi(t_j). \end{cases} \quad (9)$$

Із неї знаходимо

$$c_{1,j} = \frac{\lambda_2^n (\phi(t_{j+1}) - \phi(t_j)) + \psi(t_j) - \psi(t_{j+1})}{\lambda_2^n - \lambda_1^n},$$

$$c_{2,j} = \frac{\lambda_1^n (\phi(t_{j+1}) - \phi(t_j)) + \psi(t_j) - \psi(t_{j+1})}{\lambda_1^n - \lambda_2^n}.$$

Враховуючи, що $\lambda_1 \lambda_2 = 1$, із (8) остаточно одержимо

$$u_{m,j+1} = \frac{\lambda_2^{2n-m} - \lambda_2^m}{\lambda_2^{2n} - 1} (\phi(t_{j+1}) - \phi(t_j)) + \frac{\lambda_2^{n+m} - \lambda_2^{n-m}}{\lambda_2^{2n} - 1} (\psi(t_{j+1}) - \psi(t_j)) + u_{m,j}, \quad (10)$$

де $m = 0, 1, \dots, n$; $j = 0, 1, 2, \dots$; $u_{m,0} = f(x_m)$.

Формули (10) дають змогу знайти значення наближеного розв'язку крайової задачі (1)-(3) у всіх внутрішніх вузлах побудованої нами сітки.

Звернемо увагу читачів на те, що для знаходження значення $u_{m,j+1}$ немає потреби шукати, як у методі алгебраїчної прогонки, значення $u_{i,j}$ для всіх $i = 0, 1, \dots, n$ при $p \leq j$, а достатньо лише зафіксувати m і знайти $u_{m,p}$ при $p \leq j$. Такий підхід суттєво зменшує кількість необхідних в даному випадку обчислень.

A new method of the numerical solving of the boundary value problems for the heat equation is proposed

1. Демидович Б.П., Марон І.А., Шувалова Э.Э. Численные методы анализа. – М.: Наука, 1967. – 368 с.
2. Тихонов А.Л., Васильева А.Б., Свешников А.Г. Дифференциальные уравнения. – М.: Наука, 1980. – 232 с.
3. Лихтарников Л.М. Элементарное введение в функциональные уравнения. – СПб.: Лань, 1997. – 160 с.

Р.І. Собкович

ДВОСТОРОННІЙ МЕТОД У НЕЛІНІЙНИХ ДВОТОЧКОВИХ ЗАДАЧАХ

За допомогою двостороннього методу доведено теореми існування та єдиності для нелінійних двоточкових задач.

Розглядається задача відшукування розв'язків системи рівнянь

$$x' = f(t, x, x), \quad (1)$$

які задовольняють умову

$$u(x(t_1), x(t_2)) = 0. \quad (2)$$

Тут x, f, u - елементи евклідового простору E^m , напівапорядкованого конусом векторів з невід'ємними координатами.

При дослідженні задачі (1), (2) застосовувались методи редукції до задачі Коші, лінеаризації і стрільби [1] - [3]. Чисельно-аналітичний метод дослідження двоточкових задач із лінійними крайовими умовами використаний в [4]. Двосторонній метод, коли умова (2) задана у виді $A_1 x(t_1) + A_2 x(t_2) + A_3 = 0$ (A_i - сталі матриці), розглянутий в [5].

В даній статті отримано нові умови існування розв'язку задачі (1), (2), які ґрунтуються на застосуванні деяких властивостей напівапорядкованих просторів, викладених в роботі [6].

Нехай функція $f(t, y, z)$ визначена і неперервна в області $D_f = [t_1, t_2] \times I \times I$, $I = [a, b]$, $a, b \in E^m$, ізотонна по y і антитонна по z , тобто при $t \in [t_1, t_2]$ і $y \leq \bar{y}$, $z \leq \bar{z}$ виконується нерівність $f(t, y, \bar{z}) \leq f(t, \bar{y}, \bar{z})$ (нерівність між векторами розуміємо покомпонентно), а також оператор $u(y, z)$ представлений у виді $u(y, z) = F(y, y, z, z) - Ay$,

де $F(y, y, z, z)$ неперервна за сукупністю аргументів в області $D_f = I \times I \times I \times I$, ізотонна по y, z і антитонна по y, z , стала матриця A така, що $A^{-1} > \Theta$ (Θ - нульова матриця). Вважатимемо також, що для будь-яких $t \in [t_1, t_2]$ і $y_i, z_i \in I$ ($i = 1, 2$) виконуються нерівності

$$\underline{M} \leq f(t, y_1, z_1) \leq \bar{M}, \quad \underline{M}_0 \leq F(t, y_1, y_2, z_1, z_2) \leq \bar{M}_0$$

Покладемо $x(t_1) = \lambda$, $x(t_2) = \mu$ і зробимо заміну $x(t) = z(t) + \frac{t-t_1}{h}\mu + \frac{t_2-t}{h}\lambda$, $h = t_2 - t_1$. Тоді задача (1), (2) зведеться до виду

$$z' = f(t, z + \lambda + \frac{t-t_1}{h}(\mu - \lambda), z + \lambda + \frac{t-t_1}{h}(\mu - \lambda)) + \frac{1}{h}(\lambda - \mu), \quad (3)$$

$$z(t_1) = z(t_2) = 0, \quad (4)$$

$$\lambda = A^{-1}F(\lambda, \lambda, \mu, \mu). \quad (5)$$

Введемо в розгляд оператор L з допомогою рівності

$$L(g(t)) = \frac{t_2 - t}{h} \int_{t_1}^t g(s) ds + \frac{t - t_1}{h} \int_{t_2}^t g(s) ds, \quad g(t) \in C_{[t_1, t_2]},$$

та дослідимо існування розв'язків операторного рівняння

$$w = P(w, w), \quad (6)$$

$$\text{де } w = \begin{pmatrix} z \\ \lambda \\ \mu \end{pmatrix}, \quad P(w, w) = \begin{pmatrix} L(g(t, w, w)) \\ A^{-1}F(\lambda, \lambda, \mu, \mu) \\ \lambda + \int_{t_1}^{t_2} g(t, w, w) dt \end{pmatrix},$$

$$g(t, w, w) \equiv f(t, z + \lambda + \frac{t-t_1}{h}(\mu - \lambda), z + \lambda + \frac{t-t_1}{h}(\mu - \lambda)).$$

Позначимо через S множину вектор-функцій $W(t) = \begin{pmatrix} Z(t) \\ \lambda \\ \mu \end{pmatrix}$ для

яких виконується умова

$$\begin{pmatrix} \frac{h}{4}(\underline{M} - \bar{M}) \\ A^{-1}\underline{M}_0 \\ A^{-1}\underline{M}_0 + h\underline{M} \end{pmatrix} \leq w(t) \leq \begin{pmatrix} \frac{h}{4}(\bar{M} - \underline{M}) \\ A^{-1}\bar{M}_0 \\ A^{-1}\bar{M}_0 + h\bar{M} \end{pmatrix}, \quad t \in [t_1, t_2].$$

Нехай $w(t) \in S$. Тоді

$$P(w, w) \leq \begin{pmatrix} \frac{t_2 - t}{h} \int_{t_1}^t \bar{M} ds + \frac{t - t_1}{h} \int_{t_2}^t \bar{M} ds \\ A^{-1}\bar{M}_0 \\ A^{-1}\bar{M}_0 + \int_{t_1}^{t_2} \bar{M} ds \end{pmatrix} \leq \begin{pmatrix} \frac{h}{4}(\bar{M} - \underline{M}) \\ A^{-1}\bar{M}_0 \\ A^{-1}\bar{M}_0 + h\bar{M} \end{pmatrix},$$

$$P(w, w) \geq \begin{pmatrix} \frac{t_2 - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} M ds + \frac{t - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} \bar{M} ds \\ A^{-1} \underline{M}_0 \\ A^{-1} \underline{M}_0 + \int_{t_1}^{t_2} M ds \end{pmatrix} \geq \begin{pmatrix} \frac{h}{4} (\underline{M} - \bar{M}) \\ A^{-1} \underline{M}_0 \\ A^{-1} \underline{M}_0 + h \underline{M} \end{pmatrix},$$

тобто $P(w, w) \in S$. Із зроблених вище припущень відносно неперервності функцій f і F випливають рівномірна обмеженість і одностайна неперервність множини $P(w, w)$. Тоді, в силу узагальненого принципу Шаудера для напіввпорядкованих просторів, рівняння (6) має

хоча б один розв'язок в S . Якщо $w^*(t) = \begin{pmatrix} z^*(t) \\ \lambda^* \\ \mu^* \end{pmatrix}$ - розв'язок (6), то

очевидно, виконуються рівності

$$z^*(t_1) = z^*(t_2) = 0,$$

$$z'^*(t) = g(t, w^*, w^*) - \frac{1}{h} \int_{t_1}^{t_2} g(s, w^*(s), w^*(s)) ds = g(t, w^*, w^*) - \frac{1}{h} (\lambda^* - \mu^*),$$

$$\lambda^* = A^{-1} F(\lambda^*, \lambda^*, \mu^*, \mu^*), \text{ тому } x^*(t) = z^*(t) + \frac{t - t_1}{h} \mu^* + \frac{t_2 - t}{h} \lambda^* -$$

розв'язок задачі (1), (2).

Зупинимось на питанні відшукування розв'язків задачі (1), (2). Насамперед відмітимо, що із властивостей монотонності операторів f і F випливають аналогічні властивості оператора P . Справді, нехай

$$\underline{w} = \begin{pmatrix} \underline{z} \\ \underline{\lambda} \\ \underline{\mu} \end{pmatrix}, \bar{w} = \begin{pmatrix} \bar{z} \\ \bar{\lambda} \\ \bar{\mu} \end{pmatrix} \text{ і } \underline{z} \leq \bar{z}, \underline{\lambda} \leq \bar{\lambda}, \underline{\mu} \leq \bar{\mu}. \text{ Тоді } \underline{w} \leq \bar{w} \text{ і}$$

$$L(g(s, \underline{w}, \bar{w})) = \frac{t_2 - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} g(s, \underline{w}, \bar{w}) ds + \frac{t - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} g(s, \bar{w}, \underline{w}) ds \leq$$

$$\leq \frac{t_2 - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} g(s, \bar{w}, \underline{w}) ds + \frac{t - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} g(s, \underline{w}, \bar{w}) ds = L(g(t, \bar{w}, \underline{w})),$$

$$\underline{\lambda} = A^{-1} F(\underline{\lambda}, \bar{\lambda}, \underline{\mu}, \bar{\mu}) \leq A^{-1} F(\bar{\lambda}, \underline{\lambda}, \bar{\mu}, \underline{\mu}) = \bar{\lambda}$$

$$\underline{\mu} = \underline{\lambda} + \int_{t_1}^{t_2} g(s, \underline{w}, \bar{w}) ds \leq \bar{\lambda} + \int_{t_1}^{t_2} g(s, \bar{w}, \underline{w}) ds = \bar{\mu},$$

$$g(s, \underline{w}, \bar{w}) = f(t, \underline{z} + \frac{t - t_1}{h} \underline{\mu} + \frac{t_2 - t}{h} \underline{\lambda}, \bar{z} + \frac{t - t_1}{h} \bar{\mu} + \frac{t_2 - t}{h} \bar{\lambda}).$$

Отже, $P(\underline{w}, \bar{w}) \leq P(\bar{w}, \underline{w})$.

Нехай виконується умова

$$a \leq \frac{h}{4} (\underline{M} - \bar{M}) + 2A^{-1} \underline{M}_0 + \underline{M}h; \quad b \geq \frac{h}{4} (\bar{M} - \underline{M}) + A^{-1} \bar{M}_0 + \bar{M}h \quad (7)$$

Побудуємо двосторонній ітераційний процес, поклавши

$$\underline{w}_0 = \begin{pmatrix} \underline{z}_0 \\ \underline{\lambda}_0 \\ \underline{\mu}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{h}{4} (\underline{M} - \bar{M}) \\ A^{-1} \underline{M}_0 \\ A^{-1} \underline{M}_0 + \underline{M}h \end{pmatrix}, \quad \bar{w}_0 = \begin{pmatrix} \bar{z}_0 \\ \bar{\lambda}_0 \\ \bar{\mu}_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{h}{4} (\bar{M} - \underline{M}) \\ A^{-1} \bar{M}_0 \\ A^{-1} \bar{M}_0 + \bar{M}h \end{pmatrix}.$$

$$\underline{w}_{n+1} = P(\underline{w}_n, \bar{w}_n), \quad \bar{w}_{n+1} = P(\bar{w}_n, \underline{w}_n), \quad n = 0, 1, \dots \quad (8)$$

Для визначених таким чином послідовностей виконуються наступні співвідношення:

$$\underline{w}_0 \leq \underline{w}_1 \leq \dots \leq \underline{w}_n \leq \dots \leq \bar{w}_n \leq \dots \leq \bar{w}_1 \leq \bar{w}_0. \quad (9)$$

Справді,

$$\underline{w}_1 = \begin{pmatrix} L(g(t, \underline{w}_0, \bar{w}_0)) \\ A^{-1} F(\underline{\lambda}_0, \underline{\mu}_0, \underline{\mu}_0) \\ \underline{\lambda}_0 + \int_{t_1}^{t_2} g(t, \underline{w}_0, \bar{w}_0) dt \end{pmatrix} \geq \begin{pmatrix} \frac{t_2 - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} M ds + \frac{t - t_1}{h} \int_{t_1}^{t_2} \bar{M} ds \\ A^{-1} \underline{M}_0 \\ A^{-1} \underline{M}_0 + \int_{t_1}^{t_2} M dt \end{pmatrix} \geq \begin{pmatrix} \frac{h}{4} (\underline{M} - \bar{M}) \\ A^{-1} \underline{M}_0 \\ A^{-1} \underline{M}_0 + \underline{M}h \end{pmatrix} = \underline{w}_0$$

$$\bar{w}_1 \leq \begin{pmatrix} L(g(t, \bar{w}_0, \underline{w}_0)) \\ A^{-1} F(\bar{\lambda}_0, \bar{\lambda}_0, \bar{\mu}_0, \bar{\mu}_0) \\ \bar{\lambda}_0 + \int_{t_1}^{t_2} g(t, \bar{w}_0, \underline{w}_0) dt \end{pmatrix} = \bar{w}_1 \leq \begin{pmatrix} \frac{(t_2 - t)(t - t_1)}{h} (\bar{M} - \underline{M}) \\ A^{-1} \bar{M}_0 \\ A^{-1} \bar{M}_0 + \bar{M}h \end{pmatrix} \leq \bar{w}_0, \quad t \in [t_1, t_2].$$

Припустивши, що $\underline{w}_{i-1} \leq \underline{w}_i \leq \bar{w}_i \leq \bar{w}_{i-1}$, знаходимо

$\underline{w}_i = P(\underline{w}_{i-1}, \bar{w}_{i-1}) \leq P(\underline{w}_i, \bar{w}_i) = \underline{w}_{i+1} \leq P(\bar{w}_i, \underline{w}_i) = \bar{w}_{i+1} \leq P(\bar{w}_{i-1}, \underline{w}_{i-1}) = \bar{w}_i$, і в силу принципу математичної індукції дістаємо, що нерівність (9) виконується для всіх $n = 0, 1, 2, \dots$. Підсумовує наведені вище міркування

Теорема 1. При зроблених вище допущеннях послідовні наближення $\underline{w}_n, \bar{w}_n$ належать множині S і виконуються співвідношення (9). Якщо при цьому $w^*(t)$ - розв'язок рівняння (6), який належить S , то

$$\underline{w}_n(t) \leq w^*(t) \leq \bar{w}_n(t), \quad t \in [t_1, t_2]. \quad (10)$$

Позначимо $\lim_{n \rightarrow \infty} \underline{w}_n(t) = \underline{w}^*(t)$, $\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{w}_n(t) = \bar{w}^*(t)$. Якщо виконується рівність $\underline{w}^*(t) = \bar{w}^*(t)$, $t \in [t_1, t_2]$, то $w^*(t) = \underline{w}^*(t) = \bar{w}^*(t)$ і рівняння (6) має в S один і тільки один розв'язок $w^*(t)$. Дослідимо цей випадок. Будемо вважати, що при $\underline{x}, \bar{x}, \underline{y}, \bar{y} \in I$, $\underline{x} \leq \bar{x}$, $\underline{y} \leq \bar{y}$ виконуються нерівності

$$f(t, \bar{x}, \underline{x}) - f(t, \underline{x}, \bar{x}) \leq K(\bar{x} - \underline{x}), \quad (11)$$

$$F(\bar{x}, \underline{x}, \bar{y}, \underline{y}) - F(\underline{x}, \bar{x}, \underline{y}, \bar{y}) \leq N_1(\bar{x} - \underline{x}) + N_2(\bar{y} - \underline{y}), \quad (12)$$

де K, N_1, N_2 - сталі матриці. Має місце

Теорема 2. Нехай виконуються зроблені відносно f і F припущення, в областях визначення f і F мають місце нерівності (7), (11), (12), а також всі власні значення матриці

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}hK & \frac{1}{3}hK & \frac{1}{3}hK \\ \Theta & A^{-1}N_1 & A^{-1}N_2 \\ hK & \frac{3}{2}hK & \frac{1}{2}hK \end{pmatrix}$$

лежать в одиничному крузі. Тоді рівняння (6) має єдиний розв'язок $w^*(t) \in S$, до якого рівномірно по $t \in [t_1, t_2]$ збігаються двосторонні послідовності наближення (8). Похибка при цьому характеризується нерівністю

$$\max_{t \in [t_1, t_2]} (\bar{w}_n(t) - \underline{w}_n(t)) \leq QS_0, \quad n = 0, 1, \dots, \quad (13)$$

$$\text{де } S_0 = \begin{pmatrix} \frac{h}{2}(\bar{M} - \underline{M}) \\ A^{-1}(\bar{M}_0 - \underline{M}_0) \\ A^{-1}(\bar{M}_0 - \underline{M}_0) + h(\bar{M} - \underline{M}) \end{pmatrix}.$$

Доведення теореми випливає із рекурентного співвідношення

$$\bar{w}_{n+1}(t) - \underline{w}_{n+1}(t) \leq Q(\bar{w}_n(t) - \underline{w}_n(t)), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad t \in [t_1, t_2]$$

та нерівності (10). Справді,

$$\begin{aligned} \bar{z}_{n+1}(t) - \underline{z}_{n+1}(t) &= L(g(s, \bar{w}_n, \underline{w}_n) - g(s, \underline{w}_n, \bar{w}_n)) \leq \\ &\leq K \left(\frac{t_2 - t_1}{h} \int_{t_1}^t (\bar{z}_n(s) - \underline{z}_n(s)) + \frac{s - t_1}{h} (\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n) + \frac{t_2 - s}{h} (\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) \right) ds + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{t - t_1}{h} \int_{t_1}^t (\bar{z}_n(s) - \underline{z}_n(s)) + \frac{s - t_1}{h} (\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n) + \frac{t_2 - s}{h} (\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) ds \leq \\ &\leq \frac{2K(t_2 - t)(t - t_1)}{h} \max_{t \in [t_1, t_2]} (\bar{z}_n(t) - \underline{z}_n(t)) + \frac{K(t - t_1)(t_2 - t)(h - 2t_1 + 2t)}{2h^2} (\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n) + \\ &+ \frac{K(t - t_1)(t_2 - t)(h + 2t_2 - 2t)}{2h^2} (\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) \leq \\ &\leq Kh \left(\frac{1}{2} \max_{t \in [t_1, t_2]} (\bar{z}_n(t) - \underline{z}_n(t)) + \frac{1}{3} (\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n) + \frac{1}{3} (\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) \right), \\ &\bar{\lambda}_{n+1} - \underline{\lambda}_{n+1} = A^{-1}(F(\bar{\lambda}_n, \underline{\lambda}_n, \bar{\mu}_n, \underline{\mu}_n) - F(\underline{\lambda}_n, \bar{\lambda}_n, \underline{\mu}_n, \bar{\mu}_n)) \leq \\ &\leq A^{-1}(N_1(\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) + N_2(\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n)), \\ &\bar{\mu}_{n+1} - \underline{\mu}_{n+1} = \bar{\lambda}_n + \int_{t_1}^t g(s, \bar{w}_n, \underline{w}_n) ds - \underline{\lambda}_n - \int_{t_1}^t g(s, \underline{w}_n, \bar{w}_n) ds \leq \\ &\leq \bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n + \int_{t_1}^t K(\bar{z}_n(s) - \underline{z}_n(s)) + \frac{t_2 - s}{h} (\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) + \frac{s - t_1}{h} (\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n) ds \leq \\ &\leq Kh \left(\max_{t \in [t_1, t_2]} (\bar{z}_n(t) - \underline{z}_n(t)) + \frac{3}{2} (\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n) + \frac{1}{2} (\bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n) \right). \end{aligned}$$

Тоді

$$\begin{pmatrix} \bar{z}_{n+1} - \underline{z}_{n+1} \\ \bar{\lambda}_{n+1} - \underline{\lambda}_{n+1} \\ \bar{\mu}_{n+1} - \underline{\mu}_{n+1} \end{pmatrix} \leq \begin{pmatrix} \frac{Kh}{2} & \frac{Kh}{3} & \frac{Kh}{3} \\ \Theta & A^{-1}N_1 & A^{-1}N_2 \\ Kh & \frac{3}{2}Kh & \frac{1}{2}Kh \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \max_{t \in [t_1, t_2]} (\bar{z}_n(t) - \underline{z}_n(t)) \\ \bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n \\ \bar{\mu}_n - \underline{\mu}_n \end{pmatrix}.$$

відки випливає співвідношення (13). Припустивши існування в S двох розв'язків $\underline{w}^*(t), \bar{w}^*(t)$, дістаємо

$$\underline{w}_n(t) \leq \underline{w}^*(t) \leq \bar{w}_n(t), \quad \underline{w}_n(t) \leq \bar{w}^*(t) \leq \bar{w}_n(t), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \\ |\bar{w}^*(t) - \underline{w}^*(t)| \leq \bar{w}_n(t) - \underline{w}_n(t) \leq Q^{n-1}S_0,$$

Так як $\lim_{n \rightarrow \infty} Q^{n-1} = \Theta$, то розв'язки $\bar{w}^*(t), \underline{w}^*(t)$ співпадають.

Зауваження. Застосовуючи наведені вище міркування можна доповнити і розвинути результати роботи [5]. Зокрема, можна відмовитись від суттєвих в [5] вимог існування оберненої до $A_1 + A_2$ матриці та від вимоги $(A_1 + A_2)^{-1}A_3 \geq \Theta$.

The theorems of existence and unity of non-linear two-dotted problems are proved by double-sided method.

Т.П. Гой. Задачі з нелокальними двоточковими умовами для системи рівнянь...

1. Бахвалов Н.С. Численные методы. – М.:Наука, 1975. – 613с.
2. Беллман Р., Калаба Р. Квазилинеаризация и нелинейные краевые задачи. – М.:Мир. 1968 – 183с.
3. Холл Дж., Уатт Дж. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. – М.: Мир, 1979. – 312с.
4. Самойленко А.М., Ронто Н.И. Численно-аналитические методы исследования периодических решений. – К.: Вища школа, 1976. – 180с.
5. Нестеренко Л.І. Про один двобічний метод розв'язування двоточної граничної задачі для системи звичайних диференціальних рівнянь // Доп. АН УРСР. 1980. – №11. – С. 18–21.
6. Курпель Н.С., Шувар Б.А. Двусторонние операторные неравенства и их применения. – К.: Наукова думка, 1980. – 267с.

Т. П. Гой

ЗАДАЧА З НЕЛОКАЛЬНИМИ ДВОТОЧКОВИМИ УМОВАМИ ДЛЯ СИСТЕМИ РІВНЯНЬ З ЧАСТИННИМИ ПОХІДНИМИ І ЗМІННИМИ КОЕФІЦІЄНТАМИ

Досліджено задачу з нелокальними двоточковими умовами для одного класу систем лінійних рівнянь з частинними похідними та змінними коефіцієнтами у циліндричній області. Для майже всіх (відносно міри Лебега) параметрів задачі встановлено умови існування єдиного класичного розв'язку.

1. Крайові задачі з нелокальними умовами для гіперболічних, параболічних та безтипних систем лінійних рівнянь із частинними похідними і змінними коефіцієнтами в різних аспектах вивчалися багатьма авторами (див., наприклад, [1-6]), де, в основному, виділені регулярні випадки задач, що виключають появу малих знаменників, або аксіоматично накладаються умови їх відокремленості від нуля, що забезпечує розв'язність задачі.

У роботах [7-13] досліджувались нерегулярні випадки задач з нелокальними (інтегральними, двоточковими, n -точковими) умовами для лінійних гіперболічних, параболічних та безтипних диференціальних систем рівнянь довільного порядку зі сталими та змінними за t коефіцієнтами. На основі метричного підходу одержано умови коректної розв'язності розглядуваних задач.

У даній статті досліджується задача з нелокальними двоточковими умовами за виділеною змінною t та умовами типу умов Діріхле за координатами $x_1, \dots, x_p$ для одного класу систем рівнянь з частинними похідними зі змінними за $x_1, \dots, x_p$ коефіцієнтами у обмеженій циліндричній області з достатньо гладкою межею. Для подолання проблеми малих знаменників, що виникають при побудові розв'язку задачі, використано метричний підхід.

2. В області $Q = \{(t, x) : t \in (0, T), x \in G\}$, де $G \subset \mathbb{R}^p$ – обмежена область із гладкою межею ∂G , розглядаємо задачу

$$\frac{\partial^n u_j(t, x)}{\partial t^n} - \sum_{r=1}^m A_{jr} \left(\frac{\partial}{\partial t}, -L \right) u_r(t, x) = f_j(t, x), \quad j=1, \dots, m, \quad (1)$$

$$\sum_{l=0}^n \sum_{q=0}^{n_l-1} b_{sq}^j L^s \left(\frac{\partial^q u_j(t, x)}{\partial t^q} \right) \Big|_{t=0} - \mu \frac{\partial^q u_j(t, x)}{\partial t^q} \Big|_{t=T} = \varphi_{jl}(x), \quad l=1, \dots, n_j, \quad j=1, \dots, m, \quad (2)$$

$$L^r u_j(t, x) \Big|_{\partial G} = 0, \quad r=0, 1, \dots, H-1, \quad j=1, \dots, m, \quad (3)$$

де

$$A_{jr} \left(\frac{\partial}{\partial t}, -L \right) = \sum_{s=0}^H \sum_{q=0}^{n_j-1} a_{sq}^{jr} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^q (-L)^s,$$

$a_{sq}^{jr}, b_{sq}^j \in \mathbb{C}$, $\mu \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$, $n_1 + \dots + n_m = n$, $x = (x_1, \dots, x_p)$, оператор

$$L = \sum_{i,j=1}^p \frac{\partial}{\partial x_i} \left(p_{ij}(x) \frac{\partial}{\partial x_j} \right) - q(x)$$

еліптичний в області G з дійснозначними коефіцієнтами $p_{ij}(x) > 0$, $i, j=1, \dots, p$, та $q(x) \geq 0$.

Розв'язок задачі (1)–(3) шукаємо у вигляді векторного ряду

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) X_k(x), \quad (4)$$

де $u(t, x) = \text{col}(u_1(t, x), \dots, u_m(t, x))$, $u_k(t) = \text{col}(u_{k1}(t), \dots, u_{km}(t))$, а $X_k(x)$, $k \in \mathbb{N}$, – власні функції задачі

$$LX(x) = -\lambda X(x), \quad X(x) \Big|_{\partial G} = 0. \quad (5)$$

Позначимо через $C^{j,v}$ клас визначених в області $\bar{G}$ функцій, j -ті похідні яких задовольняють у $\bar{G}$ умову Гельдера з показником v , $0 < v < 1$, а через $A^{j,v}$ клас замкнених областей, для яких функції, що задають у локальних координатах рівняння межових поверхонь цих областей, належать класу $C^{j,v}$.

Якщо $p_{ij}(x) \in C^{2H-1,v}$, $p_{ij}=1, \dots, p$, $q(x) \in C^{2H-2,v}$, $\bar{G} \in A^{2H,v}$, то всі власні значення λ_k , $k \in \mathbb{N}$, задачі (5), множину яких позначимо через Λ , є додатні і різні, а система власних функцій $\{X_k(x)\}_{k \in \mathbb{N}}$ ортогональна та повна в $L_2(G)$; крім цього $X_k(x) \in C^{2H}(\bar{G})$, $k \in \mathbb{N}$, і правильні оцінки [14,15]:

$$(\forall \lambda_k > K_1) \quad c_0 k^{2p} \leq \lambda_k \leq c_1 k^{2p}, \quad 0 < c_0 \leq c_1, \quad k \in \mathbb{N}. \quad (6)$$

$$\max_{x \in G} \left| \frac{\partial^{|\mathbf{q}|} X_k(x)}{\partial x_1^{q_1} \dots \partial x_p^{q_p}} \right| \leq c_2 (|\mathbf{q}| \lambda_k^{p/4 + |\mathbf{q}|/2}), \quad |\mathbf{q}| = 0, 1, \dots, 2N. \quad (7)$$

Нехай існує така стала $\alpha > 0$, що для всіх $\lambda_k \in \Lambda$ η -корені рівняння

$$\det P(\eta, \lambda_k) \equiv \det \left\| \eta^{n_j} \delta_{jr} - A_{jr}(\eta, \lambda_k) \right\|_{j,r=1}^m = 0 \quad (8)$$

задовольняють умови

$$\operatorname{Re} \eta_j(\lambda_k) \leq \alpha, \quad j=1, \dots, n. \quad (9)$$

Зі структури рівняння (8) випливають такі оцінки:

$$|\eta_j(\lambda_k)| \leq C \lambda_k^H, \quad j=1, \dots, n, \quad C \in \mathbb{R}. \quad (10)$$

Нехай

$$f_j(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} f_{kj}(t) X_k(x), \quad f_{kj}(t) = \int_G f_j(t, x) X_k(x) dx, \quad j=1, \dots, m, \quad (11)$$

$$\varphi_{jl}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_{kjl} X_k(x), \quad \varphi_{kjl} = \int_G \varphi_{jl}(x) X_k(x) dx, \quad l=1, \dots, n_j, \quad j=1, \dots, m. \quad (12)$$

Тоді кожна з вектор-функцій $u_k(t)$, $k \in N$, у (4) є розв'язком задачі для системи звичайних диференціальних рівнянь

$$\frac{d^{n_j} u_{kj}(t)}{dt^{n_j}} - \sum_{r=1}^m A_{jr} \left(\frac{d}{dt}, \lambda_k \right) u_{kr}(t) = f_{kj}(t), \quad j=1, \dots, m, \quad (13)$$

$$M_{kjl}[u_{kj}] \equiv \sum_{s=0}^H \sum_{q=0}^{n_j-1} b_{sq}^{jl} (-\lambda_k)^s (u_{kj}^{(q)}(0) - \mu \psi_{kj}^{(q)}(T)) = \varphi_{kjl}, \quad l=1, \dots, n_j, \quad j=1, \dots, m. \quad (14)$$

Припустимо, що для всіх $\lambda_k \in \Lambda$ корені $\eta_j \equiv \eta_j(\lambda_k)$, $j=1, \dots, n$, характеристичного рівняння (8) є прості та відмінні від нуля (одержані результати можуть бути перенесені також на випадок кратних коренів рівняння (8)). Тоді однорідна система рівнянь

$$\frac{d^{n_j} u_{kj}(t)}{dt^{n_j}} - \sum_{r=1}^m A_{jr} \left(\frac{d}{dt}, \lambda_k \right) u_{kr}(t) = 0, \quad j=1, \dots, m, \quad (13')$$

має таку фундаментальну матрицю розв'язків:

$$Y = \|Y_{rs}(t)\|_{r=1, \dots, m, s=1, \dots, n}, \quad (15)$$

де

$$Y_{rs}(t) = \Psi_r(\eta_s) \exp(\eta_s t), \quad r=1, \dots, m, \quad s=1, \dots, n, \quad (16)$$

а функції $\Psi_r(\eta_s)$, $r=1, \dots, m$, визначаються із системи лінійних алгебраїчних рівнянь

$$\sum_{r=1}^m (\eta_s^{n_j} \delta_{jr} - A_{jr}(\eta_s, \lambda_k)) \Psi_r(\eta_s) = 0, \quad j=1, \dots, m, \quad (17)$$

де δ_{jr} – символ Кронекера. Визначником системи (17) є $\det P(\eta_s, \lambda_k)$. Оскільки числа $\eta_s(\lambda_k)$, $s=1, \dots, n$, попарно різні, то $\operatorname{rang} P(\eta_s, \lambda_k) = m-1$, $s=1, \dots, n$, а тому хоча б один з мінорів $(m-1)$ -го порядку визначника $\det P(\eta_s, \lambda_k)$ відмінний від нуля. Не обмежуючи загальності, вважатимемо, що

$$D_m(\eta_s) \equiv \det \left\| \eta_s^{n_j} \delta_{jr} - A_{jr}(\eta_s, \lambda_k) \right\|_{j,r=1}^{m-1} \neq 0.$$

Тоді

$$\Psi_m(\eta_s) = D_m(\eta_s) \equiv \sum_{\alpha=0}^{n-n_m} B_{m\alpha}(\lambda_k) \eta_s^{n-n_m-\alpha}, \quad (18)$$

$$\Psi_r(\eta_s) = D_r(\eta_s) \equiv \sum_{\alpha=0}^{n-n_r-1} B_{r\alpha}(\lambda_k) \eta_s^{n-n_r-\alpha-1}, \quad r=1, \dots, m-1, \quad (19)$$

іс

$$D_r(\eta_s) = \det \begin{vmatrix} \eta_s^{n_1} - A_{11}(\eta_s, \lambda_k) & \dots & A_{1,r-1}(\eta_s, \lambda_k) \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{m-1,1}(\eta_s, \lambda_k) & \dots & A_{m-1,r-1}(\eta_s, \lambda_k) \\ A_{1m}(\eta_s, \lambda_k) & A_{1,r+1}(\eta_s, \lambda_k) & \dots & A_{1,m-1}(\eta_s, \lambda_k) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m-1,m}(\eta_s, \lambda_k) & A_{m-1,r+1}(\eta_s, \lambda_k) & \dots & \eta_s^{n_m-1} - A_{m-1,m-1}(\eta_s, \lambda_k) \end{vmatrix}, \quad r=1, \dots, m-1.$$

Задача для системи рівнянь (13') з умовами

$$M_{kjl}[u_{kj}] = 0, \quad l=1, \dots, n_j, \quad j=1, \dots, m, \quad (14')$$

має нестривільний розв'язок тоді і тільки тоді, коли визначник $\Delta(\lambda_k)$ матриці $\|M_{kjl}[Y_{js}]\|_{l=1, \dots, n_j; j=1, \dots, m; s=1, \dots, n}$ рівний нулю [16]. Визначник $\Delta(\lambda_k)$

обчислюється за формулою

$$\Delta(\lambda_k) = D(\lambda_k) \prod_{r=1}^m E_r(\lambda_k) \prod_{j=1}^n (1 - \mu \exp(\eta_j(\lambda_k) T)) \prod_{1 \leq q < l \leq n} (\eta_l(\lambda_k) - \eta_q(\lambda_k)), \quad (20)$$

іс

$$E_r(\lambda_k) = \det \left\| \sum_{s=0}^H b_{s,q-1}^{rl} (-\lambda_k)^s \right\|_{l,q=1}^{n_r}, \quad r=1, \dots, m.$$

$$D(\lambda_k) = \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & B_{1,n-n_1-1} & \dots & B_{10} & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{1,n-n_1-1} & \dots & \dots & \dots & \dots & B_{10} & 0 \dots 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & B_{1,n-n_m-1} & \dots & B_{10} & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{1,n-n_1-1} & \dots & \dots & \dots & \dots & B_{10} & 0 \dots 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & B_{m,n-n_m} & \dots & B_{m1} & B_{m0} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{m,n-n_m} & \dots & \dots & \dots & \dots & B_{m0} & 0 \dots 0 \end{pmatrix}$$

Позначимо через $\bar{C}^{(\bar{n},r)}(\bar{Q})$ банахів простір вектор-функцій $u(t, x) = (u_1(t, x), \dots, u_m(t, x))$, компоненти $u_j(t, x)$ яких в області $\bar{Q}$ r разів неперервно диференційовні за x та n_j разів неперервно диференційовні за змінною t , з нормою

$$\|u\|_{\bar{C}^{(\bar{n},r)}(\bar{Q})} = \sum_{i=1}^m \sum_{q_0=0}^{n_i} \sum_{|q| \leq (t,x) \in \bar{Q}} \max \left| \frac{\partial^{q_0} u_j(t, x)}{\partial t^{q_0} \partial x_1^{q_1} \dots \partial x_p^{q_p}} \right|,$$

де $\bar{n} = (n_1, \dots, n_m) \in \mathbb{N}^m$, $|\bar{q}| = q_0 + |q|$, $|q| = q_1 + \dots + q_p$.

При дослідженні питання про єдиність розв'язку задачі (1)-(3) розглядатимемо також відповідну однорідну задачу

$$\frac{\partial^{n_j} u_j(t, x)}{\partial t^{n_j}} - \sum_{r=1}^m A_{jr} \left(\frac{\partial}{\partial t}, L \right) u_r(t, x) = 0, \quad j = 1, \dots, m, \quad (1')$$

$$\sum_{s=1}^H \sum_{q=0}^{n_j-1} b_{sq}^{jl} L^s \left(\frac{\partial^q u_j(t, x)}{\partial t^q} \right) \Big|_{t=0} - \mu \frac{\partial^q u_j(t, x)}{\partial t^q} \Big|_{t=T} = 0, \quad l=1, \dots, n_j, \quad j = 1, \dots, m. \quad (2')$$

Теорема 1. Для єдиності розв'язку задачі (1)-(3) у просторі $\bar{C}^{(\bar{n}, 2H)}(\bar{Q})$ необхідно і досить, щоб виконувались умови

$$(\forall \lambda_k \in \Lambda) \quad 1 - \mu \exp(\eta_j(\lambda_k)T) \neq 0, \quad j = 1, \dots, n; \quad (21)$$

$$(\forall \lambda_k \in \Lambda) \quad E_r(\lambda_k) \neq 0, \quad r = 1, \dots, m. \quad (22)$$

Доведення. Необхідність. Якщо для деякого $\lambda_k \in \Lambda$ умови (21), (22) не виконуються, то $\Delta(\lambda_k) = 0$ і існують нетривіальні розв'язки $u_k(t) = \text{col}(u_{k1}(t), \dots, u_{km}(t))$ однорідної задачі (13'), (14'). Тоді існують нетривіальні розв'язки задачі (1'), (2'), (3) вигляду $u(t, x) = u_k(t) X_k(x)$, а тому розв'язок неоднорідної задачі (1)-(3), якщо він існує, єдиним не буде.

Достатність. Нехай виконуються умови (21), (22), тобто $\Delta(\lambda_k) \neq 0$ для всіх $\lambda_k \in \Lambda$. Тоді доведення теореми проводиться за схемою доведення теореми 3.1 [7, розділ 2] і випливає з єдиності розв'язку функції з простору $L_2(G)$ у ряд Фур'є за системою ортогональних функцій.

3. Розглянемо питання про існування розв'язку задачі (1)-(3). Нехай виконуються умови (21) та (22). Тоді для кожного $\lambda_k \in \Lambda$ існує єдиний розв'язок задачі (13), (14), який зображається у вигляді суми

$$u_k(t) = U_k(t) + V_k(t), \quad (23)$$

де $U_k(t) = \text{col}(U_{k1}(t), \dots, U_{km}(t))$, $V_k(t) = \text{col}(V_{k1}(t), \dots, V_{km}(t))$ – розв'язки задач (13'), (14) і (13), (14') відповідно. Компоненти вектор-функцій $U_k(t)$ і $V_k(t)$ визначаються формулами

$$U_{kj}(t) = \sum_{l=1}^n \sum_{q=1}^m \sum_{\alpha=1}^{n_l} \sum_{\beta=1}^{n_j} (-1)^{l-1} \Psi_j(\eta_l(\lambda_k)) D_{h_{\alpha\beta}, q}(\lambda_k) E_{r, \beta, \alpha}(\lambda_k) S_{n-q}^l \varphi_{kr\beta} \times \\ \times \left(E_r(\lambda_k) D(\lambda_k) (1 - \mu \exp(\eta_l(\lambda_k)T)) \prod_{\substack{s=1 \\ s \neq l}}^n (\eta_l(\lambda_k) - \eta_s(\lambda_k)) \right)^{-1} \times \\ \times \exp(\eta_l(\lambda_k)t), \quad j = 1, \dots, m, \quad (24)$$

$$V_{kj}(t) = \int_0^T \sum_{r=1}^m G_{k,j,r}(t, \tau) f_{kr}(\tau) d\tau, \quad j = 1, \dots, m, \quad (25)$$

де $h_{\alpha\beta} = n_1 + \dots + n_{r-1} + \alpha$, $D_{i,j}(\lambda_k)$ і $E_{r,i,j}(\lambda_k)$ – визначники, отримані викреслюванням i -го рядка і j -го стовпця у визначниках $D(\lambda_k)$ і $E_r(\lambda_k)$ відповідно; S_j^q – сума всеможливих добутоків чисел $\eta_j(\lambda_k)$, $j = 1, \dots, n$, $j \neq q$, взятих по q у кожному добутку; $G_{k,j,r}(t, \tau)$, $j, r = 1, \dots, m$, – елементи матриці Гріна задачі (13'), (14'), які у квадраті

$K_T = \{(t, \tau) \in \mathbb{R}_+^2 : 0 \leq t, \tau \leq T\}$, крім сторін $\tau = 0$ і $\tau = T$, визначаються формулами

$$G_{k,j,r}(t, \tau) = (2D(\lambda_k))^{-1} \sum_{l=1}^n \sum_{q=1}^m D_{n_l, q}(\lambda_k) S_{n-q}^l \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq q}}^n (\eta_i(\lambda_k) - \eta_l(\lambda_k))^{-1} \times \\ \times ((-1)^{h_{r+1, l}} \text{sgn}(t - \tau) \Psi_j(\eta_l(\lambda_k)) \exp(\eta_l(\lambda_k)(t - \tau)) +$$

$$\begin{aligned} & + \sum_{\xi=1}^n \sum_{r=1}^m \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^m \sum_{\nu=0}^{n_r-1} \sum_{s=0}^H (-1)^{h_{r,\beta}+h_{\xi+1,1}} b_{\alpha\nu}^{\tau\beta} \lambda_k^s \eta_l^\nu(\lambda_k) \Psi_r(\eta_l(\lambda_k)) \Psi_j(\eta_\xi(\lambda_k)) \times \\ & \times \exp(\eta_\xi(\lambda_k)t) D_{n_m,\beta}(\lambda_k) E_{r,\beta\alpha}(\lambda_k) S_{n-\gamma}^\beta(D(\lambda_k) E_\beta(\lambda_k))^{-1} \times \\ & \times \prod_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq l}}^n (\eta_\xi(\lambda_k) - \eta_\sigma(\lambda_k))^{-1} \frac{1 + \mu \exp(\eta_l(\lambda_k)T)}{1 - \mu \exp(\eta_l(\lambda_k)T)} \Bigg), \quad j, r = 1, \dots, m. \end{aligned} \quad (26)$$

На стороні $\tau = 0$ ($\tau = T$) квадрата K_T кожна з функцій $G_{k,j,r}(t, \tau)$, $j, r = 1, \dots, m$, доозначається за неперервністю справа (зліва).

З формул (4), (23) одержуємо, що розв'язок задачі (1)-(3) формально зображається векторним рядом

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} (U_k(t) + V_k(t)) X_k(x), \quad (27)$$

де компоненти вектор-функцій $U_k(t)$ і $V_k(t)$ визначаються формулами (24) та (25) відповідно.

Відмінні від нуля вирази

$$\prod_{q=1, q \neq j}^n (\eta_j(\lambda_k) - \eta_q(\lambda_k)), \quad 1 - \mu \exp(\eta_j(\lambda_k)T), \quad j = 1, \dots, n,$$

що входять знаменниками у формули (24) і (25), можуть бути як завгодно малими за модулем для нескінченної множини $\lambda_k \in \Lambda$, а тому питання про існування розв'язку задачі (1)-(3) пов'язане з проблемою малих знаменників.

Теорема 2. Нехай існують сталі m_j, γ_j , $j=1,2$, такі, що для всіх (крім скінченного числа) $\lambda_k \in \Lambda$ виконуються нерівності

$$|1 - \mu \exp(\eta_j(\lambda_k)T)| \geq m_1 \lambda_k^{-\gamma_1}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (28)$$

$$\prod_{\substack{q=1 \\ q \neq j}}^n |\eta_j(\lambda_k) - \eta_q(\lambda_k)| \geq m_2 \lambda_k^{-\gamma_2}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (29)$$

і нехай функції $f_j \in C^{(0,h_j)}(\bar{Q})$, $\phi_{jl} \in C^{h_0}(\bar{G})$, $l=1, \dots, n_j$, $j=1, \dots, m$, задовольняють умови

$$L^{\gamma_j} f_j|_{\partial G} = 0, \quad r_j = 0, 1, \dots, [h_j/2], \quad j = 1, \dots, m, \quad (30)$$

$$L^{\gamma_0} \phi_{jl}|_{\partial G} = 0, \quad r_0 = 0, 1, \dots, [h_0/2], \quad l = 1, \dots, n_j, \quad j = 1, \dots, m, \quad (31)$$

де

$$h_0 = 2(3p/4 + \gamma_1 + \gamma_2 + H(2n - 1 + 2\tilde{N} - \tilde{n} + 2\theta)),$$

$$h_j = 2(3p/4 + \gamma_2 + \omega_j + H(2n - \tilde{n} + 2\theta)), \quad j = 1, \dots, m,$$

$$\omega_j = \max\{\alpha, \gamma_1 + \gamma_2 + H(3n - 2 - n_j + 2\tilde{N} - \tilde{n} + 2\theta)\}, \quad j = 1, \dots, m,$$

$$\tilde{n} = \min_{1 \leq j \leq m} \{n_j\}, \quad \tilde{N} = \max_{1 \leq j \leq m} \{n_j\}, \quad \theta = (n^2 - n_1^2 - \dots - n_m^2)/2,$$

α – стала з нерівності (9). Тоді існує розв'язок задачі (1)-(3), який належить простору $\bar{C}^{(n,2H)}(\bar{Q})$ і неперервно залежить від функцій $f_j(t, x)$, $i = 1, \dots, m$, і $\phi_{jq}(x)$, $q = 1, \dots, n_j$, $j = 1, \dots, m$.

Доведення. З формул для визначення визначників $D(\lambda_k)$ і $E_r(\lambda_k)$, $r = 1, \dots, m$, одержуємо такі оцінки:

$$|D_{1,j}(\lambda_k)| \leq c_3 \lambda_k^{H(\theta - \tilde{n})}, \quad (32)$$

$$|E_{r,i,j}(\lambda_k)| \leq c_4 \lambda_k^{H(n_r - 1)}, \quad r = 1, \dots, m, \quad (33)$$

$$|D(\lambda_k)| \geq c_5 \lambda_k^{\theta H}, \quad (34)$$

$$|E_s(\lambda_k)| \geq c_6 \lambda_k^{\alpha_s H}, \quad s = 1, \dots, m. \quad (35)$$

Тепер із формул (24), (25) та оцінок (7), (9), (10), (28), (29), (32)-(35) одержуємо

$$\max_{0 \leq t \leq T} |V_{kj}^{(q)}(t)| \leq c_7 \lambda_k^{\sigma_{j1} + Hq} \sum_{s=1}^m \max_{0 \leq t \leq T} |f_{ks}(t)|, \quad q = 0, 1, \dots, n_j, \quad j = 1, \dots, m, \quad (36)$$

$$\max_{0 \leq t \leq T} |U_{kj}^{(q)}(t)| \leq c_8 \lambda_k^{\sigma_{j2} + Hq} \sum_{s=1}^m \sum_{l=1}^{n_l} |\phi_{ksl}|, \quad q = 0, 1, \dots, n_j, \quad j = 1, \dots, m, \quad (37)$$

де $\sigma_{j1} = \gamma_2 + \omega_j + H(2n - 1 - n_j - \tilde{n} + \theta)$, $\sigma_{j2} = \gamma_1 + \gamma_2 + H(2n - 2 - n_j + \tilde{N} - \tilde{n} + \theta)$, $j = 1, \dots, m$.

Якщо функції $f_j(t, x)$, $j = 1, \dots, m$, і $\phi_{jl}(x)$, $l = 1, \dots, n_j$, $j = 1, \dots, m$, задовольняють умови теореми, то, використовуючи (11), (12) та (30), (31), знаходимо

$$\max_{0 \leq t \leq T} |f_{kj}(t)| \leq c_9 \lambda_k^{-h_j/2} \|f_j\|_{C^{(0,h_j)}(\bar{Q})}, \quad j = 1, \dots, m, \quad (38)$$

$$|\phi_{kjl}| \leq c_{10} \lambda_k^{-h_0/2} \|\phi_{jl}\|_{C^{h_0}(\bar{G})}, \quad l = 1, \dots, n_j, \quad j = 1, \dots, m. \quad (39)$$

Із (27), враховуючи оцінки (6), (36)-(39), одержуємо оцінку для норми розв'язку задачі (1)-(3):

$$\|u\|_{C^{(n+1)}(\bar{Q})} \leq c_{11} \sum_{j=1}^m \|f_j\|_{C^{(0,h_j)}(\bar{Q})} \sum_{k=1}^{\infty} k^{1/2-h_j/p+2(\sigma_{j1}+H(1+n_j))/p} + \\ + c_{12} \sum_{j=1}^m \sum_{q=1}^{n_j} \|\varphi_{jq}\|_{C^{h_{0j}}(\bar{Q}_j)} \sum_{k=1}^{\infty} k^{1/2-h_0/p+2(\sigma_{j2}+H(1+n_j))/p}.$$

Зі збіжності рядів у правій частині останньої нерівності випливає доведення теореми.

4. З'ясуємо, наскільки "багата" множина задач (1)-(3), для яких виконуються оцінки (28),(29).

Теорема 3. Нехай існує стала $\beta > 0$, незалежна від λ_k , така, що для всіх (крім скінченного числа) $\lambda_k \in \Lambda$ виконуються нерівності

$$\operatorname{Re} \eta_j(\lambda_k) \geq -\beta \ln \lambda_k, \quad j=1, \dots, n.$$

Тоді для майже всіх (відносно міри Лебега в $\mathbf{R}$) чисел T і для довільних фіксованих чисел μ та a_{sq}^{jr} нерівності (28) виконуються при $\gamma_j > p/2 + \beta T$ для всіх (крім скінченного числа) значень $\lambda_k \in \Lambda$.

Доведення теореми проводиться за схемою доведення теореми 3.3 з [7, розд.5].

Позначимо через $Y \in \mathbf{R}^{\chi}$, $\chi = nm(H+1)$, вектор, складений з дійсних та уявних частин коефіцієнтів a_{sq}^{jr} системи (1).

Теорема 4. Для майже всіх (відносно міри Лебега в просторі $\mathbf{R}^{\chi}$, $\chi = nm(H+1)$) векторів Y при $\gamma_2 \geq (p/2 + H(1-n)(m+n-3))/2$ нерівності (29) виконуються для всіх (крім скінченного числа) $\lambda_k \in \Lambda$.

Доведення теореми проводиться за схемою доведення теореми 4 з [12].

We investigate the nonlocal two-point boundary value problem for one class partial systems of linear differential equations with variable coefficients in a tube domain. For almost all (with respect to Lebesgue measure) parameters of the problem we establish conditions for the existence of a unique classical solution of the problem.

1. Sinestrari Eugenio, Webb G.F. Nonlinear hyperbolic systems with nonlocal boundary conditions// J. Math. Anal. and Appl. – 1987. – V. 121. – № 2. – P. 449-464.
2. Кмить И.Я. Об одной задаче с нелокальными по времени условиями для системы гиперболического типа// Мат. методы и физ.-тех. поля.–1994.–Вып.37. – С. 21-25.
3. Макаров А.А. О необходимых и достаточных условиях разрешимости краевой задачи в слое для систем дифференциальных уравнений в частных производных// Дифференц. уравнения. – 1981. – Т. 17. – № 2. – С. 320-324.
4. Маловичко В.А. О разрешимости нелокальных краевых задач для псевдопараболических систем и систем составного типа// Матем. заметки. – 1990. – Т. 47. – № 5. – С. 151-154.
5. Маринец В.В. О некоторых задачах для систем нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с нелокальными краевыми условиями// Дифференц. уравнения. – 1988. – Т. 24. – № 8. – С. 1393-1397.

6. Романко В.К. Нелокальные граничные задачи для некоторых систем уравнений// Мат. заметки. – 1985. – Т. 37. – № 5. – С. 727-733.
7. Пташник Б.И. Некорректные граничные задачи для дифференциальных уравнений с частными производными. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.
8. Ільків В.С., Пташник Б.Й. Зображення та дослідження розв'язків нелокальної крайової задачі для системи диференціальних рівнянь з частинними похідними// Укр. мат. журн. – 1996. – Т. 48. – № 2. – С. 184-194.
9. Ільків В.С. Задача з інтегральними умовами для системи диференціальних рівнянь з частинними похідними і змінними коефіцієнтами// Вісн. Держ. ун-ту "Львівська політехніка". – 1999. – №318. – С. 318-323.
10. Ільків В.С. Продовження за часовою змінною розв'язку нелокальної багатоточкової задачі для диференціального рівняння з частинними похідними і сталими коефіцієнтами// Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 1998 – Т. 41, № 4 – С. 78-82.
11. Задорожна Н.М. Задачі з нелокальними умовами для параболічних рівнянь і систем: Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук. – Львів, 1995. – 17 с.
12. Гой Т.П., Пташник Б.Й. Нелокальні крайові задачі для систем лінійних рівнянь із частинними похідними зі змінними коефіцієнтами// Укр. мат. журн. – 1997 – Т.49. – №11. – С. 1478-1487.
13. Гой Т.П. Задача з нелокальними умовами для одного класу систем рівнянь з частинними похідними зі змінними коефіцієнтами// Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Прикладна математика. – 2000. – №411. – С. 73-79.
14. Ильин В.А., Шишмарев И.А. Равномерные в замкнутой области оценки для собственных функций эллиптического оператора и их производных// Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1960. – Т. 24. – С. 883-896.
15. Михайлов В.П. Дифференциальные уравнения в частных производных. – М.: Наука, 1983. – 424 с.
16. Наймарк М.А. Линейные дифференциальные операторы. – М.: Наука, 1969. – 526 с.

О. Д. Власій

ЗАДАЧА З НЕЛОКАЛЬНИМИ УМОВАМИ ДЛЯ ОДНОГО РІВНЯННЯ З ЧАСТИННИМИ ПОХІДНИМИ ЗІ ЗМІННИМИ КОЕФІЦІЄНТАМИ

Встановлено умови однозначної розв'язності задачі з нелокальними двоточковими умовами за змінною t та локальними крайовими умовами за змінною x для диференціального рівняння з частинними похідними зі змінними за t та x коефіцієнтами у циліндричній області. Доведено метричні твердження, які стосуються оцінок знизу малих знаменників, що випливають при побудові розв'язку задачі.

1. Задачі з нелокальними крайовими умовами для рівнянь із частинними похідними, взагалі кажучи, є умовно коректними. Розв'язність таких задач пов'язана з проблемою малих знаменників. Для окремих видів рівнянь і систем рівнянь зі сталими та змінними за t або

за x коефіцієнтами такі задачі було досліджено в ряді робіт (див., наприклад, [1–5]).

У даній статті, яка продовжує дослідження роботи [5, розд. 5], вивчається задача з нелокальними умовами за змінною t та умовами типу умов Діріхле за $x=(x_1, \dots, x_p)$ для рівняння з частинними похідними зі змінними за t та x коефіцієнтами.

2. Будемо використовувати такі позначення: $x=(x_1, \dots, x_p) \in \mathbf{R}^p$, $(t, x)=(t, x_1, \dots, x_p) \in \mathbf{R}^{p+1}$; $y=(y_1, \dots, y_l) \in \mathbf{R}^l$, $g(y)=(g_1(y), \dots, g_r(y))$ – дійснозначна вектор-функція аргумента y , $|g(y)|=\sqrt{g_1^2(y)+\dots+g_r^2(y)}$; $\mathbf{Z}_+^p$ – множина точок $\mathbf{R}^p$ з цілими невід’ємними координатами; $\sigma=(\sigma_1, \dots, \sigma_p) \in \mathbf{Z}_+^p$, $|\sigma|=\sigma_1+\dots+\sigma_p$; $\Omega \in \mathbf{R}^p$ – деяка p -вимірنا область, G – нормальна область [6], яка міститься разом зі своєю межею ∂G в області Ω , $D=\{(t, x): t \in (0, T), x \in G\}$; $C^{h, \psi}(\Omega)$ – клас визначених в області Ω функцій, h -ті похідні яких в кожній обмеженій замкненій області, що належить Ω , задовольняють умову Гельдера з показником ψ , $0 < \psi \leq 1$; $A^{h, \psi}(\Omega)$ – клас замкнених областей, для яких функції, що задають у локальних координатах рівняння межових поверхонь цих областей, належать $C^{h, \psi}(\Omega)$ [6];

$$L = c(x) - \sum_{l,m=1}^p \frac{\partial}{\partial x_l} \left(a_{lm}(x) \frac{\partial}{\partial x_m} \right), \quad (1)$$

диференціальний вираз із дійснозначними коефіцієнтами, еліптичний в області Ω . Припустимо, що $c(x) \geq 0$, $x \in \Omega$, $a_{lm} \in C^{2n-1, \psi}(\Omega)$, $l, m=1, \dots, p$, $c \in C^{2n-2, \psi}(\Omega)$, а також $\overline{G} \in A^{2n, \psi}(\Omega)$. Тоді задача на власні значення [6]

$$\begin{cases} LX = \lambda X, \\ X|_{\partial G} = 0 \end{cases}$$

має повну ортогональну (надалі вважатимемо її ортонормованою) в $L_2(G)$ систему класичних власних функцій $X = \{X_k(x), k \in \mathbf{N}\}$, а всі власні значення цієї задачі $\lambda_k, k \in \mathbf{N}$, множину яких позначимо через Λ , є різні та додатні; крім цього, $X_k \in C^{2n}(\overline{G})$, $k \in \mathbf{N}$, і справедливі такі оцінки [6, 7]:

$$C_1 k^{2/p} \leq \lambda_k \leq C_2 k^{2/p}, \quad 0 < C_1 \leq C_2, \quad k \in \mathbf{N}, \quad (2)$$

¹ Область G називається нормальною, якщо в цій області розв’язною є задача Діріхле для рівняння Лапласа при довільній неперервній межовій функції.

$$\max_{x \in G} \left| \frac{\partial^\sigma X_k(x)}{\partial x_1^{\sigma_1} \dots \partial x_p^{\sigma_p}} \right| \leq C_3 \lambda_k^{\frac{p+|\sigma|}{2}}, \quad C_3 = C_3(\sigma), \quad |\sigma|=0, 1, \dots, 2n, \quad k \in \mathbf{N}. \quad (3)$$

$C^{(n, 2n)}(\overline{D})$ – банахів простір [7] функцій $w(t, x)$ з нормою

$$\|w\|_{C^{(n, 2n)}(\overline{D})} = \sum_{2p+|\sigma| \leq 2n} \max_{(t, x) \in \overline{D}} \left| \frac{\partial^{p+|\sigma} w}{\partial t^p \partial x_1^{\sigma_1} \dots \partial x_p^{\sigma_p}} \right|;$$

$H_\delta(G)$, $\delta > 0$, – простір функцій $\varphi \in L_2(G)$, $\varphi(x) = \sum_{k=1}^\infty \varphi_k X_k(x)$, із нормою

$$\|\varphi\|_{H_\delta(G)} = \sum_{k=1}^\infty |\varphi_k| \exp(\delta \lambda_k);$$

$C([0, T], B_\delta(G))$ – простір функцій $\psi(t, x) = \sum_{k=1}^\infty \psi_k(t) X_k(x)$, визначених в

D , які є неперервними за t і для кожного фіксованого $t \in [0, T]$ належать простору $B_\delta(G)$,

$$\|\psi\|_{C([0, T], B_\delta(G))} = \sum_{k=1}^\infty \max_{t \in [0, T]} |\psi_k(t)| \exp(\delta \lambda_k).$$

3. В області D розглянемо задачу

$$N[u] \equiv \prod_{j=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial t} - \alpha_j(t)L - \beta_j(t) \right) u(t, x) = f(t, x), \quad (4)$$

$$M_q[u] \equiv \left(\frac{\partial^q u}{\partial t^q} + v \frac{\partial^{q-1} u}{\partial t^{q-1}} \right)_{t=0} - \left(\mu \frac{\partial^q u}{\partial t^q} + v \frac{\partial^{q-1} u}{\partial t^{q-1}} \right)_{t=T} = \varphi_q(x), \quad q=0, 1, \dots, n-1, \quad (5)$$

$$L^r u|_{\partial G} = 0, \quad r=0, 1, \dots, n-1, \quad (6)$$

іс $\alpha_j(t) = \alpha(t) + \alpha_j$, $\beta_j(t) = \beta(t) + \beta_j$, $\alpha_j, \beta_j \in \mathbf{C}$, $j=1, \dots, n$; $\alpha_i \lambda_k + \beta_i \neq \alpha_j \lambda_k + \beta_j$, $\lambda_k \in \Lambda$, $i, j=1, \dots, n$, $i \neq j$; $\alpha(t), \beta(t)$ – комплекснозначні функції, $\alpha, \beta \in C^{n-1}([0, T])$; $\mu \in \mathbf{C} \setminus \{0\}$, $v \in \mathbf{C}$; оператор L визначений формулою (1), $L^0 u \equiv u$, $L^r u = L(L^{r-1} u)$, $r=1, \dots, n-1$; $\frac{\partial^{-1} u}{\partial t^{-1}} = \int_0^t u(\tau, x) d\tau$.

Вважаємо, що в задачі (4) – (6) функції $\varphi_q(x)$, $q=0, 1, \dots, n-1$ та $f(t, x)$ допускають розвинення в ряди Фур’є за системою X , тобто

$$\varphi_q(x) = \sum_{k=1}^\infty \varphi_{qk} X_k(x), \quad q=0, 1, \dots, n-1, \quad f(t, x) = \sum_{k=1}^\infty f_k(t) X_k(x). \quad (7)$$

$$\text{де } \varphi_{qk} = \int_G \varphi_q(x) X_k(x) dx, \quad f_k(t) = \int_G f(t, x) X_k(x) dx.$$

Розв'язок задачі (4) – (6) шукаємо у вигляді ряду

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) X_k(x). \quad (8)$$

За умови рівномірної збіжності в $\bar{D}$ ряду (8) та рядів, отриманих з нього шляхом почленного диференціювання за змінними $x_1, \dots, x_p$ до порядку $2n-2$ включно, функція $u(t, x)$, визначена формулою (8), задовольняє крайові умови (6). На підставі (4), (5), (7), (8), для визначення кожної з функцій $u_k(t)$, $k \in \mathbb{N}$, отримуємо таку крайову задачу з нелокальними умовами для звичайного диференціального рівняння:

$$N_k[u_k] \equiv \prod_{j=1}^n \left(\frac{d}{dt} - \lambda_k \alpha_j(t) - \beta_j(t) \right) u_k(t) = f_k(t), \quad (9)$$

$$M_q[u_k] \equiv u_k^{(q)}(0) + v u_k^{(q-1)}(0) - \mu u_k^{(q)}(T) - v u_k^{(q-1)}(T) = \varphi_{qk}, \quad q=0, 1, \dots, n-1. \quad (10)$$

Розглянемо однорідну задачу, що відповідає задачі (9), (10):

$$N_k[u_k] = 0, \quad (11)$$

$$M_q[u_k] = 0, \quad q=0, 1, \dots, n-1. \quad (12)$$

Рівняння (11) має таку фундаментальну систему розв'язків:

$$R_{sk}(t) = \exp(\lambda_k A(t) + B(t)) \exp((\lambda_k \alpha_s + \beta_s)t), \quad s=1, \dots, n, \quad (13)$$

де $A(t) = \int_0^t \alpha(\tau) d\tau$, $B(t) = \int_0^t \beta(\tau) d\tau$. Характеристичний визначник [8] задачі (11), (12) $\Delta_n(\lambda_k, \mu, v) \equiv \det \|M_q[R_{sk}(t)]\|_{q=0,1,\dots,n-1; s=1,\dots,n}$ має такий вигляд:

$$\Delta_n(\lambda_k, \mu, v) = (-1)^n W_n(\lambda_k, T) \mu^n + P(\lambda_k, \mu, v), \quad (14)$$

де $W_n(\lambda_k, t)$ – вронскіан системи функцій (13), який не перетворюється в нуль у жодній точці відрізка $[0, T]$; $P(\lambda_k, \mu, v)$ – многочлен відносно μ степеня, не вищого ніж $n-1$.

4. При дослідженні питання про єдиність розв'язку задачі (4) – (6) будемо також розглядати однорідне рівняння

$$N[u] = 0 \quad (15)$$

з однорідними нелокальними умовами

$$M_q[u] = 0, \quad q=0, 1, \dots, n-1. \quad (16)$$

Розв'язок задачі (4) – (6) є єдиним тоді й тільки тоді, коли задача (6), (15), (16) має лише тривіальний розв'язок. Звідси одержуємо таке твердження.

Теорема 1. Для єдиності розв'язку задачі (4) – (6) у просторі $C^{(n,2n)}(\bar{D})$ необхідно й досить, щоб виконувалась умова

$$(\forall \lambda_k \in \Lambda) \quad \Delta_n(\lambda_k, \mu, v) \neq 0. \quad (17)$$

Доведення проводиться за схемою доведення теореми 5.3 із [5, розд. 2] і випливає з теореми про єдиність розвинення функції з простору $L_2(G)$ у ряд Фур'є за повною системою ортогональних функцій.

5. Розглянемо питання про існування розв'язку задачі (4) – (6). Надіалі будемо вважати, що виконується умова (17). Тоді для кожного $k \in \mathbb{N}$ розв'язок задачі (9), (10) має вигляд

$$u_k(t) = H_k(t) + \sum_{s=1}^n C_{sk} R_{sk}(t), \quad (18)$$

де

$$H_k(t) = \exp(I_{nk}(t)) \int_0^t \exp(\Delta_{n-1,k}(\tau_1)) \int_0^{\tau_1} \exp(\Delta_{n-2,k}(\tau_2)) \dots \int_0^{\tau_{n-2}} \exp(\Delta_{1k}(\tau_{n-1})) \times \\ \times \int_0^{\tau_{n-1}} f_k(\tau_n) \exp(-I_{1k}(\tau_n)) d\tau_n d\tau_{n-1} \dots d\tau_2 d\tau_1, \quad (19)$$

$I_{jk}(t) = \int_0^t (\lambda_k \alpha_j(\tau) + \beta_j(\tau)) d\tau$, $j=1, \dots, n$, $\Delta_{jk}(t) = I_{jk}(t) - I_{j+1,k}(t)$, $j=1, \dots, n-1$; функції $R_{sk}(t)$ визначені формулами (13), а коефіцієнти C_{sk} , $s=1, \dots, n$, знаходяться зі системи рівнянь

$$\sum_{s=1}^n C_{sk} M_q[R_{sk}] = \varphi_{qk} - M_q[H_k], \quad q=0, 1, \dots, n-1, \quad (20)$$

визначник якої $\Delta_n(\lambda_k, \mu, v)$ зображається формулою (14). Розв'язок системи рівнянь (20) визначається формулами

$$C_{sk} = \frac{\sum_{q=0}^{n-1} (-1)^q (\varphi_{qk} - M_q[H_k]) \Delta_{qs}(\lambda_k, \mu, v)}{\Delta_n(\lambda_k, \mu, v)}, \quad s=1, \dots, n, \quad (21)$$

в яких $\Delta_{qs}(\lambda_k, \mu, v)$, $q=0, 1, \dots, n-1$, $s=1, \dots, n$, – визначники, одержані з $\Delta_n(\lambda_k, \mu, v)$ шляхом викреслення із нього q -го рядка та s -го стовпця відповідно.

На підставі (8) та (18) формальний розв'язок задачі (4) – (6) зображається рядом

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} \left(H_k(t) + \sum_{s=1}^n C_{sk} R_{sk}(t) \right) X_k(t). \quad (22)$$

Ряд (22), взагалі, є розбіжним, бо відмінні від нуля вирази $\Delta_n(\lambda_k, \mu, \nu)$, які входять знаменниками у формули (21) для визначення сталих C_{sk} , $s=1, \dots, n$, $k \in \mathbb{N}$, можуть набувати як завгодно малих за модулем значень для безмежної кількості чисел $\lambda_k \in \Lambda$. Тому питання про існування розв'язку задачі (4) – (6) пов'язане з проблемою малих знаменників. Запровадимо такі позначення: $A = \max_{t \in [0, T]} \operatorname{Re} \int_0^t \alpha(\tau) d\tau$,

$$\Delta A = \max_{t \in [0, T]} \operatorname{Re} \int_0^t \alpha(\tau) d\tau - \min_{t \in [0, T]} \operatorname{Re} \int_0^t \alpha(\tau) d\tau, S = \sum_{j=1}^n \max \{ \rho_j, 0 \}, \rho_1 = nA + TS, \rho_2 = \Delta A + \rho_1.$$

Теорема 2. Нехай справджуються умови (17) і нехай існують сталі $C_4 > 0$, R , такі, що для всіх (крім скінченної кількості) $\lambda_k \in \Lambda$ і для довільного $\gamma > 0$ виконується нерівність

$$|\Delta_n(\lambda_k, \mu, \nu)| \geq C_4 \exp(-(R + \gamma)\lambda_k). \quad (23)$$

Якщо $\varphi_q \in B_{\delta_1}(G)$, $q=0, 1, \dots, n-1$, $f \in C([0, T], B_{\delta_2}(G))$, $\delta_j > \max \{ \rho_j + R, 0 \}$, $j=1, 2$, то існує розв'язок задачі (4) – (6) із простору $C^{(n, 2n)}(\bar{D})$, який неперервно залежить від $f(t, x)$ та $\varphi_q(x)$, $q=0, 1, \dots, n-1$.

Доведення. За умов теореми, на підставі оцінок (2), (3) та формул (13), (19), (21), (22), отримуємо, що для довільного $\gamma > 0$ виконується нерівність

$$\|u\|_{C^{(n, 2n)}(\bar{D})} \leq C_5 \sum_{k=1}^{\infty} \max_{0 \leq q \leq n-1} |\varphi_{qk}| \lambda_k^{n^2+1+p/4} \exp((\rho_1 + R + \gamma)\lambda_k) + C_6 \sum_{k=1}^{\infty} \max_{t \in [0, T]} |f_k(t)| \lambda_k^{n(n+1)+p/4} \exp((\rho_2 + R + \gamma)\lambda_k), \quad (24)$$

де C_5, C_6 – додатні сталі. Використовуючи нерівність

$$\lambda^d \leq C_7 \exp(\eta \lambda), \quad (25)$$

де $C_7 = C_7(d, \eta) > 0$, $\lambda \geq 0$, яка справедлива для довільних $d \geq 0$, $\eta > 0$, із (24) отримуємо

$$\begin{aligned} \|u\|_{C^{(n, 2n)}(\bar{D})} &\leq \\ &\leq C_8 \sum_{q=1}^n \sum_{k=1}^{\infty} |\varphi_{qk}| \exp((\rho_1 + R + \gamma + \eta_1)\lambda_k) + C_9 \sum_{k=1}^{\infty} \max_{t \in [0, T]} |f_k(t)| \exp((\rho_2 + R + \gamma + \eta_2)\lambda_k) = \\ &= C_8 \sum_{q=1}^n \|\varphi_q\|_{B_{\delta_1}(G)} + C_9 \|f\|_{C([0, T], B_{\delta_2}(G))} < \infty, \end{aligned} \quad (26)$$

де C_8, C_9 – додатні сталі, γ , η_1 та η_2 – такі додатні числа, що $\gamma + \eta_j = \delta_j - \max \{ \rho_j + R, 0 \}$, $j=1, 2$. З оцінки (26) випливає доведення теореми.

6. З'ясуємо, за яких умов виконуються оцінки (23). Для цього будуть використані наступні твердження.

Лема 1. Нехай $g(y) \equiv (g_1(y_1, \dots, y_1), \dots, g_r(y_1, \dots, y_1))$ – дійснозначна вектор-функція, $g_p \in C^q(\bar{Q})$, $p=1, \dots, r$, де Q – обмежена однозв'язна область в $\mathbb{R}^l$, і нехай для довільного $C \in \mathbb{R}$ кожне з рівнянь

$$\frac{\partial^s g_p(y)}{\partial y_1^{s_1} \dots \partial y_l^{s_l}} \bigg|_{y_j=y_j^0} = C, \quad p=1, \dots, r, \quad j=1, \dots, m-1, m+1, \dots, l, \quad |s| \leq q,$$

при довільних фіксованих $y_1^0, \dots, y_{m-1}^0, y_{m+1}^0, \dots, y_l^0$ має в області Q обмежену кількість y_m -розв'язків ($1 \leq m \leq l$). Тоді, якщо в Q справедливі нерівності

$$\left| \frac{\partial^q g(y)}{\partial y_1^{q_1} \dots \partial y_l^{q_l}} \right| \geq \delta > 0, \quad q_j \in \mathbb{Z}_+, \quad j=1, \dots, l, \quad q = \sum_{j=1}^l q_j, \quad q \geq 1,$$

$$\text{то } \operatorname{mes}\{y \in Q : |g(y)| < \varepsilon\} \leq C_{10} \sqrt[q]{\varepsilon / \delta}, \quad C_{10} = C_{10}(q, Q).$$

Доведення цього твердження проводиться за схемою доведення леми 2.3 із [5].

Лема 2. Нехай $g_n(z)$ – многочлен n -го степеня відносно комплексної змінної z , $z = z_1 + i z_2$, $z_1, z_2 \in \mathbb{R}$,

$$g_n(z) = a_0 z^n + a_1 z^{n-1} + \dots + a_{n-1} z + a_n, \quad a_0 \neq 0,$$

де $z \in Q \subset \mathbb{C}$, $a_j \in \mathbb{C}$, $j=0, 1, \dots, n$; Q – однозв'язна обмежена область в комплексній площині. Тоді $\operatorname{mes}\{z \in Q : |g_n(z)| < \varepsilon\} \leq C_{11} \sqrt[n]{\varepsilon / |a_0|}$, $C_{11} = C_{11}(n, Q)$.

Доведення. На основі леми 1 одержуємо, що в кожній обмеженій однозв'язній області $Q_1 \subset \mathbb{R}^2$ для вектор-функції $(g_{1n}(z_1, z_2), g_{2n}(z_1, z_2))$, де $g_{1n}(z_1, z_2) = \operatorname{Re} g_n(z)$, $g_{2n}(z_1, z_2) = \operatorname{Im} g_n(z)$, при тих $(z_1, z_2) \in Q_1$, для яких виконується нерівність

$\sqrt{g_{1n}^2(z_1, z_2) + g_{2n}^2(z_1, z_2)} < \varepsilon$, не перевищує величини $C_{11} \sqrt{\varepsilon/|a_0|}$, де $C_{11} = C_{11}(n, Q_1)$. Отже, і міра тих $z \in Q \subset \mathbb{C}$, де $Q = \{z \in \mathbb{C} : (z_1, z_2) \in Q_1 \subset \mathbb{R}^2\}$, для яких виконується умова $|g_n(z)| < \varepsilon$, не перевищує тієї ж величини $C_{11} \sqrt{\varepsilon/|a_0|}$, що і треба було довести.

Теорема 3. Для майже всіх (стосовно міри Лебега в $\mathbb{C}$) чисел $\mu \in \mathbb{C}$ нерівність

$$|\Delta_n(\lambda_k, \mu, \nu)| < \lambda_k^{\frac{pn}{2} - \theta} \exp(M\lambda_k), \quad \theta > 0, \quad (27)$$

де $M = n \int_0^T \alpha(t) dt + T \sum_{j=1}^n \alpha_j$, має не більше, ніж скінченну кількість розв'язків у числах $\lambda_k \in \Lambda$.

Доведення. Оцінюючи знизу за абсолютною величиною вронскіан системи функцій (13) при $t = T$, для кожного $\lambda_k \in \Lambda$ одержуємо нерівність

$$|W_n(\lambda_k, T)| \geq C_{12} \exp\left(n \int_0^T \alpha(t) dt + T \sum_{j=1}^n \alpha_j\right). \quad (28)$$

Оскільки характеристичний визначник $\Delta_n(\lambda_k, \mu, \nu)$ задачі (11), (12), згідно з (14), є многочленом n -го степеня відносно μ з коефіцієнтом $(-1)^n W_n(\lambda_k, T)$ при старшому члені, то, на підставі оцінок (28), із леми 2 отримуємо, що міра множини тих $\mu \in Q$, для яких виконується умова (27), не перевищує величини $C_{11} \sqrt{\lambda_k^{\frac{pn}{2} - \theta}}$, де Q – довільна однозв'язна обмежена область в $\mathbb{C}$.

Зафіксуємо число $k \in \mathbb{N}$ і через $F(\lambda_k)$ позначимо множину тих $\mu \in Q$, для яких нерівність (27) виконується при $\lambda_k = \lambda_k$. Тоді для кожного $k \in \mathbb{N}$ одержуємо оцінку

$$\text{mes} F(\lambda_k) \leq C_{11} \sqrt{\lambda_k^{\frac{pn}{2} - \theta}} = C_{11} \lambda_k^{\frac{p}{2} - \frac{\theta}{n}}, \quad \theta > 0.$$

Оскільки множина тих $\mu \in Q$, для яких нерівність (27) виконується для нескінченної кількості $\lambda_k \in \Lambda$, міститься в перетині нескінченної кількості множин $F(\lambda_k)$, і виконується умова

$$\sum_{k=1}^{\infty} \text{mes} F(\lambda_k) \leq C_{11} \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{\frac{p}{2} - \frac{\theta}{n}} \leq C_{13} \sum_{k=1}^{\infty} k^{-\frac{2\theta}{pn}} < \infty,$$

то, на основі леми Бореля – Кантеллі, міра множини тих $\mu \in Q$, для яких нерівність (27) виконується для нескінченної кількості чисел $\lambda_k \in \Lambda$, дорівнює нулеві.

Покривши комплексну площину зліченною кількістю однозв'язних обмежених областей Q , на основі сигма-адитивності міри Лебега в $\mathbb{C}$ одержуємо доведення теореми.

З теореми 3 та нерівності (25) одержуємо наступне твердження.

Наслідок. Для майже всіх (стосовно міри Лебега в $\mathbb{C}$) чисел $\mu \in \mathbb{C}$ нерівність

$$|\Delta_n(\lambda_k, \mu, \nu)| < \exp((M - \eta)\lambda_k), \quad \eta > 0,$$

має не більше, ніж скінченну кількість розв'язків у числах $\lambda_k \in \Lambda$.

На основі цього наслідку та теореми 2 отримуємо таке твердження.

Теорема 4. Нехай $\varphi_q \in B_{\delta_1}(G)$, $q = 0, 1, \dots, n-1$, $\Gamma \in C([0, T], B_{\delta_2}(G))$, $\delta_j > \max\{\rho_j - M, 0\}$, $j = 1, 2$. Тоді, за виконання умов (17), для майже всіх (стосовно міри Лебега в $\mathbb{C}$) чисел μ (та при довільних інших параметрах задачі) існує єдиний розв'язок задачі (4) – (6), який належить простору $C^{(n, 2n)}(\overline{D})$ і неперервно залежить від $f(t, x)$ та $\varphi_q(x)$, $q = 0, 1, \dots, n-1$.

Зауважимо, що задача з умовами (5) та умовами періодичності за змінною x для слабконелінійного гіперболічного рівняння зі сталими в головній частині оператора коефіцієнтами розглядалась в роботі [9].

Conditions of the univalent solvability of a problem with nonlocal two-point conditions in variable t and local boundary conditions in variable x for partial differential equation with variable in t and x coefficients in a cylindrical domain are established. The metric statements concerning lower bounds of small denominators which appearing in the construction of solution of the problem are proved.

1. Гой Т. П. Задача з нелокальними умовами для рівняння з частинними похідними, збуреного нелінійним інтегро-диференціальним доданком // Математичні студії. Праці Львівського матем. т-ва. – 1997. – Т. 8. – №1. – С. 71-78.
2. Задорожна Н. М., Пташник Б. Й. Нелокальна крайова задача для параболічних рівнянь зі змінними коефіцієнтами // Укр. мат. журн. – 1995. – Т. 47. – №7. – С. 915-921.
3. Ільків В. С., Пташник Б. Й. Зображення та дослідження розв'язків нелокальної крайової задачі для системи диференціальних рівнянь з частинними похідними // Укр. мат. журн. – 1996. – Т. 48. – №2. – С. 184-194.
4. Комарницька Л. І. Нелокальна крайова задача для рівняння зі змінними коефіцієнтами, не розв'язаного відносно старшої похідної // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. мех.-мат. – 1994. – Вип. 40. – С. 17-23.
5. Пташник Б. И. Некорректные граничные задачи для дифференциальных уравнений с частными производными. – Киев: Наук. думка, 1984. – 264 с.

6. Ильин В. А., Шишмарев И. А. Равномерные в замкнутой области оценки для собственных функций эллиптического оператора и их производных // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1960. – Т. 24. – С. 883 – 896.
7. Михайлов В. П. Дифференциальные уравнения в частных производных. – М.: Наука. 1983. – 424 с.
8. Наймарк М. А. Линейные дифференциальные операторы. – М.: Наука. 1969. – 526 с.
9. Ptashnyk B., Symotyuk M., Zadorozhna N. Nonlocal boundary value problem for hyperbolic quasilinear equation // International Conference "Nonlinear partial differential equations", dedicated to J. P. Schauder (Lviv, August 23 – 29, 1999). Book of abstracts. – P. 170.

О.Р. Никифорчин

СИМЕТРИЧНІСТЬ ТЕНЗОРНОГО МНОЖЕННЯ І ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКТОРІВ В *COMP*

Для деякого певного класу коваріантних функторів, які є функторіальними частинами монад в категорії компактів *Comp*, доведено, що симетричність тензорного множення рівносильна простішій властивості, яка стосується тільки скінченних просторів.

Надалі позначаємо *Comp* категорію компактів (компактних гаусдорфових просторів), $n = \{0, 1, \dots, n-1\}$ вважаємо скінченим компактом. Щодо означення категорії, функтора, природного перетворення, монади та основних властивостей коаваріантних функторів і монад див. [1, 2].

Нехай $F: \text{Comp} \rightarrow \text{Comp}$ – функтор. Який зберігає мономорфізми, перетини, порожню і одноточкову множину і є функторіальною частиною монади $F = (F, \eta, \mu)$. Нагадаємо, що для такого функтора природне перетворення $\eta: 1_{\text{Comp}} \rightarrow F$ існує і є єдиним. Операції тензорного множення [2] $\otimes, \tilde{\otimes}: FX \times FY \rightarrow F(X \times Y)$, X, Y – компакти задаються для такого функтора наступним чином. Якщо $x \in X$ (відповідно $y \in Y$), то задамо вкладення $i_x: Y \rightarrow X \times Y$ ($\tilde{i}_y: X \rightarrow X \times Y$) формулою $i_x(y) = (x, y)$ ($\tilde{i}_y(x) = (x, y)$). Відповідності $x \mapsto i_x$ та $y \mapsto \tilde{i}_y$ є неперервними відображеннями відповідно $X \rightarrow C(Y, X \times Y)$ та $Y \rightarrow C(X, X \times Y)$ в простори неперервних відображень з компактно-відкритою топологією. Оскільки F зберігає перетини, індуковані функтором F відображення $C(Y, X \times Y) \rightarrow C(FY, F(X \times Y))$ та $C(X, X \times Y) \rightarrow C(FX, F(X \times Y))$ є неперервними [4]. Отже, неперервними є відображення

$j: X \times FY \rightarrow F(X \times Y)$ і $\tilde{j}: FX \times Y \rightarrow F(X \times Y)$, задані формулами $j(x, b) = j_b(x) = F i_x(b)$ та $\tilde{j}(a, y) = \tilde{j}_y(a) = F \tilde{i}_y(a)$, $a \in FX, b \in FY$.

Задамо тензорні добутки $a \otimes b$ та $a \tilde{\otimes} b$ як $a \otimes b = \mu(X \times Y) \circ F j_b(a)$, $a \tilde{\otimes} b = \mu(X \times Y) \circ F \tilde{j}_b(a)$. Обидва тензорні добутки неперервні, природні за обома аргументами (в тому сенсі, що для довільних $a \in FX, b \in FY$) і неперервних $f: X \rightarrow X', g: Y \rightarrow Y'$ маємо $F g(a) \otimes F g(b) = F(f \times g)(a \otimes b)$, $(F g(a) \tilde{\otimes} F g(b)) = F(f \times g)(a \tilde{\otimes} b)$, асоціативні (якщо ототожити $X \times Y \times Z, (X \times Y) \times Z$) та $X \times (Y \times Z)$, то $(a \otimes b) \otimes c = a \otimes (b \otimes c)$, $(a \tilde{\otimes} b) \tilde{\otimes} c = a \tilde{\otimes} (b \tilde{\otimes} c)$ для довільних $a \in FX, b \in FY, c \in FZ$, тому вільно пишемо $a \otimes b \otimes c$ і т.п.). Неважко перевірити, що $\text{Fpr}_1(a \otimes b) = \text{Fpr}_1(a \tilde{\otimes} b) = a$, $\text{Fpr}_2(a \otimes b) = \text{Fpr}_2(a \tilde{\otimes} b) = b$, якщо $a \in FX, b \in FY$.

Обидва тензорні добутки збігаються, наприклад, для монад гіперпростору чи ймовірнісних мір. На жаль, навіть для досить "гарних" (нормальних) монад $\otimes$ та $\tilde{\otimes}$ можуть бути різними, про що свідчить приклад побудованої Т. радулом модифікованої монади гіперпросторів включення [3]. Рівність $\otimes = \tilde{\otimes}$, яку називаємо симетричністю тензорного множення, є важливою, наприклад, для існування підняття монади на категорію абелевих напівгруп. Безпосередня перевірка симетричності часто викликає чисто комбінаторні труднощі. Ця стаття присвячена підшукуванню еквівалентних, але простіших властивостей.

Нагадаємо, що сім'я відображень $\varphi_\alpha: X \rightarrow Y_\alpha, \alpha \in A$, називається спільно мономорфною (англ. Jointly monic), якщо для довільних $x_1, x_2 \in X$ з рівності $\varphi_\alpha(x_1) = \varphi_\alpha(x_2)$ для всіх α випливає $x_1 = x_2$. Нормальні функтори не обов'язково зберігають спільну мономорфність. Наприклад, проєкції $\text{pr}_1: X \times Y \rightarrow X$ та $\text{pr}_2: X \times Y \rightarrow Y$ декартового добутку просторів з $|X| > 1, |Y| > 1$ спільно мономорфні, але їх образи $\exp \text{pr}_1: \exp X \times \exp Y \rightarrow \exp X$ та $\exp \text{pr}_2: \exp X \times \exp Y \rightarrow \exp Y$ під дією експоненти не є такими.

Нехай $X = A \amalg B$ – зображення скінченного компакта у вигляді диз'юнктивного об'єднання непорожніх множин, і $p: X \rightarrow X/A, q: X \rightarrow X/B$ – фактор-відображення в простори, утворені відповідно ототожненням всіх точок з A та всіх точок з B . Неважко бачити, що пара p, q – спільно мономорфна. Кажемо, що F має $\amalg$ -властивість, якщо пара $Fp: FX \rightarrow F(X/A), Fq: FX \rightarrow F(X/B)$ теж спільно мономорфна для всіх таких X, A, B . зі згаданих вище функторів $\amalg$ -властивістю володіють функтори експоненти та ймовірнісних мір, але не модифікований функтор гіперпросторів включення.

Нехай $a \in F2 = f\{0,1\}, b \in F3 = f\{0,1,2\}$. Покладемо $\varphi_1: 2 \rightarrow 4 = \{0,1,2,3\}, \varphi_1(0) = 0, \varphi_1(1) = 1+1, 1 = 0,1,2$, а також $\psi_0, \psi_1: 3 \rightarrow 4, \psi_0(k) = 0, \psi_1(k) = k+1, 1 = 0,1,2$. Якщо $\gamma_b: 2 \rightarrow F4, \gamma_b(x) = F\psi_x(b), \bar{\gamma}_a: 3 \rightarrow F4, \bar{\gamma}_a(y) = \varphi_y(a)$, то згідно з [4] γ_b і $\bar{\gamma}_b$ неперервні, і позначимо $a \odot b = \mu_4(F\gamma_b(a))$, $a \otimes b = \mu_4(F\bar{\gamma}_a(b))$.

Теорема 1. Для симетричності тензорного множення монади $F = (F, \eta, \mu)$, де $F: \text{Comp} \rightarrow \text{Comp}$ – функтор, який зберігає мономорфізми, перетини, порожню і одноточкову множину, необхідно, щоб для кожних $a \in F2, b \in F3$ елементи $a \odot b$, $a \otimes b \in F4$ збігалися. Якщо ж F зберігає епіморфізми і має Π -властивість, то ця умова є і достатньою.

Доведення. Доведемо необхідність. Розглянемо відображення $t: 2 \times 3 \rightarrow 4$, задане формулами: $t(0, k) = 0, t(1, k) = k+1$. Зауважимо, що для означених вище відображень $i_x: 3 \rightarrow 2 \times 3, x = 0,1, i_y: 2 \rightarrow 2 \times 3, y = 0,1,2$, маємо $t \circ i_x = \psi_x, t \circ i_y = \varphi_y$. Звідси випливає, що $Ft(a \otimes b) = a \odot b$, $Ft(a \otimes b) = a \otimes b$, отже, з симетричності випливає $a \odot b = a \otimes b$.

Нехай тепер $a \odot b = a \otimes b$, F епіморфний і має Π -властивість. З цієї властивості випливає, що для довільних скінченних компактів $m = \{0,1,\dots,m-1\}$ і $n = \{0,1,\dots,n-1\}$ спільно мономорфною є сім'я відображень $Fpr_1, Fpr_0, Fpr_1, \dots, Fpr_{m-1}$, де $pr_1: m \times n \rightarrow m$ – проєкція, $pr_i: m \times n \rightarrow n+1 = \{0,1,\dots,n\}$, $pr_i(i, k) = k+1$, і $pr_i(i, k) = 0$ при $j \neq i$.

За індукцією неважко довести, що для кожного $n \in \mathbb{N}$ спільно мономорфною є сім'я $Ff: F(n+1) \rightarrow F4$, де f пробігає множину всіх таких відображень $n+1 \rightarrow 4$, що $f(0) = 0, f(\{1,2,\dots,n\}) \subset \{1,2,3\}$. Кожне таке відображення f можна задати як

$$f(x) = \begin{cases} 0, & x = 0 \\ g(x-1)+1, & x > 0 \end{cases}$$

де $g: n \rightarrow 3$ – довільна функція.

Тоді для довільних $a \in Fm, b \in Fn$ і згаданих вище f, g маємо: $Fpr_2(a \otimes b) = Fpr_2(a \otimes b) = b, Ff \circ Fpr_1(a \otimes b) = Fpr_1(a) \odot Fg(b)$, $Ff \circ Fpr_1(a \otimes b) = Fpr_1(a) \otimes Fg(b)$, де $r_i: m \rightarrow 2, r_i(x) = 1 \Leftrightarrow x = i$, звідки за $\odot = \otimes$ та спільною мономорфністю Fpr_2 і сім'ї всіх $Ff \circ Fpr_1$ маємо $a \otimes b = a \otimes b$.

Оскільки довільні нескінченні нульвимірні компакти X, Y можна розкласти в зворотні спектри зі скінченних компактів, за неперервністю

отримуємо, що $a \otimes b = a \otimes b$ для довільних $a \in FX, b \in FY, \dim X = \dim Y = 0$. Нарешті, кожен компакт є єюр'ективним неперервним образом нульвимірного компакта, звідки випливає симетричність тензорного множення для всіх X, Y .

For certain class of covariant functors that are functorial parts of monads in the category Comp of compacta, the equivalence of symmetry of tensor product and a simpler property involving only finite spaces, is proved.

1. Barr M., Wells Ch. Toposes, triples and theories. – Springer, New York etc. – 1998. – 345p.
2. Зарічний М.М. Топологія функторів і монад в категорії компактів. – К.: ІСДО. – 1993. – 108 с.
3. Радул Т.М. Про монади, породжені деякими нормальними функторами // Вісник Львівського університету. Серія мех.-мат. – 1990. – №34. – С. 59-62.
4. Nykyforchyn O.R. On continuity, openness, and bicommutativity of functors in the category of compacta // Methods Funct. Anal. Topology. – 1998. – №4. – Р. 82-85.

Б. В. Атаманюк

МОДИФІКОВАНІ ІТЕРАЦІЇ ДОСКОНАЛО МЕТРИЗОВАНИХ ФУНКТОРІВ

Доводяться три теореми про геометричні властивості ітерованих функторів

В. Федорчук дав означення досконало метризованого функтора. Автор в [1] і [2] розширив його на некомпактний випадок.

В [3] наведена конструкція модифікації нескінченної ітерації функторів. Застосовуємо цю конструкцію до досконало метризованих функторів.

Нехай F – досконало метризований функтор, F^n – його ітерація, η_n^{n-1} – ізометричне вкладення, а ψ_{n-1}^n – натуральна (природна) проєкція. Нехай $\alpha = \{k_i \mid 0 \leq k_i \leq i: i \in \mathbb{N}\}$ – послідовність натуральних чисел. Задаємо відображення $\delta_i: F^1(X) \rightarrow F^{i+1}(X)$ формулою: $\delta_i = F^{k_i}\{\eta_{i-k(i)}\}$.

Одержимо цілий клас ізометричних вкладень

$$F(X) \hookrightarrow F^2(X) \hookrightarrow F^3(X) \hookrightarrow \dots$$

$$\eta_1 \quad \hookrightarrow \quad \eta_2 \quad \hookrightarrow \quad \eta_3$$

$$\begin{array}{ccccccc}
F^2(X) & \hookleftarrow & F^3(X) & \hookleftarrow & F^4(X) & \hookleftarrow & \dots \\
\eta_2 \curvearrowright & & \eta_3 \curvearrowright & & \eta_4 \curvearrowright & & \\
F(\eta_1) & & F(\eta_2) & & F(\eta_3) & & \\
F^3(X) & \hookleftarrow & F^4(X) & \hookleftarrow & F^5(X) & \hookleftarrow & \dots \\
\eta_3 \curvearrowright & & \eta_4 \curvearrowright & & \eta_5 \curvearrowright & & \\
F^2(\eta_1) & & F^2(\eta_2) & & F^2(\eta_3) & & \\
F^4(X) & \hookleftarrow & F^5(X) & \hookleftarrow & F^6(X) & \hookleftarrow & \dots \\
F^3(\eta_1) & & F^3(\eta_2) & & F^3(\eta_3) & &
\end{array}$$

Позначимо через $F_\alpha^+(X)$ - метричну пряму границю системи $\{F^n(X), \delta_n\}$, $\delta_n = \lim \delta_i$. Конструкція F_α^+ - функторіальна. Позначимо через $F_\alpha^\#$ - поповнення функтора F_α^+ .

Теорема 1. Якщо даний досконало метризований функтор F його метризація та простір X такі, що виконуються наступні умови:

- кожний ітерований простір $F^n(X)$ гомеоморфний псевдовнутрішності гільбертового куба S .
- кожний образ $\delta_n(F^n(X))$ є Z -множиною в нескінченній ітерації $F_\alpha^+(X)$.
- кожна породжена цією метризацією метрика d_n повна на просторі $F^n(X)$.
- для природнього проектування ψ_k виконується умова поліедральної апроксимативної n -м'якості,
- то простір $F_\alpha^+(X)$ гомеоморфний простору $\text{rint} Q \times S$, де $\text{rint} Q$ - радіальна внутрішність гільбертового куба, тобто

$$\text{rint} Q = \bigcup_k D[-1 + \frac{1}{n}, 1 - \frac{1}{n}]_k, S - \text{псевдовнутрішність } Q.$$

Теорема 2. Якщо в умовах (1) - (3) теореми 1 додатково виконується умова (5): простір $\delta_i^{i+k}\{F^i(X)\}$ є сильною Z -множиною в просторі $F^{i+k}(X)$, то $F_\alpha^\#(X) \approx S$.

Теорема 3. В умовах теореми 1 і теореми 2 гомеоморфними будуть такі пари просторів: $\{F_\alpha^\#(X), F_\alpha^+(X)\}$ та $\{S \times S, \text{rint} Q \times S\}$.

Доведення теореми 1. Використовуємо критерій М.Бєствіни та Е.Могільського гомеоморфності $\sum \times S$. Для цього потрібно, щоб виконувались наступні умови:

- сильна m_1 -універсальність простору $F_\alpha^+(X)$, де m_1 - клас польських просторів;
- належність простору $F_\alpha^+(X)$ класу $AR(m)$.

Умова (1) випливає з функторіальної конструкції $F_\alpha^+(X)$, а умова (2) - з поліедральної апроксимативної n -м'якості природних проектувань ψ_k^{k+1} за допомогою теореми Ліпшица-Дугунджі. Сильна m_1 -універсальність простору $F_\alpha^+(X)$ доводиться за аналогією з роботою автора [4] заміною функтора exp^+ на функтор $F_\alpha^+(X)$ для шифікованої послідовності α .

З наведених умов (1) та (2), а також умов (1) та (4) теореми 1 за критерієм Бєствіни та Могільського, маємо: $F_\alpha^+(X) \approx \sum \times S$, тобто $F_\alpha^+(X) \approx \text{rint} Q \times S$.

Теорема 1 доведена.

Доведення теореми 2. Застосовуємо критерій Торунчика, для якого досить перевірити наступні умови:

$$F_\alpha^\#(X) \in AR(m),$$

- умова дискретної апроксимації замкнутими вкладеннями.

Умова (1) перевіряється за допомогою критерію Войдиславського за аналогією з [2] заміною функтора F^{++} функтором $F_\alpha^\#$ з урахуванням того, що $F_\alpha^\#$ за вибором є поповненням функтора F_α^+ . Умова (2) дискретної апроксимації замкнутими вкладеннями також одержується за схемою [2] з урахуванням того, що доведена В.Федорчуком в [5] лема про рівномірну збіжність до тотожного відображення на компактах послідовності $\eta_n \circ \bar{\theta}_n: F^{++}(X) \rightarrow F^n(X) \hookleftarrow F^+(X) \hookleftarrow F^{++}(X)$ переноситься на клас наших функторів $F_\alpha^\#$ та F_α^+ для послідовності

$$\eta_n \circ \bar{\theta}_n: F_\alpha^\#(X) \rightarrow F^n(X) \hookleftarrow F_\alpha^+(X) \hookleftarrow F_\alpha^\#(X), \text{ де } \delta_n - \text{означені вище модифіковані вкладення, які задаються всеможливими послідовностями індексів } \alpha.$$

Цим завершується доведення теореми 2.

Доведення теореми 3. Оскільки функтор F за умовами досконалої метризованості зберігає ізометричні вкладення, то всі δ_n будуть ізометричними вкладеннями, бо такими були η_n .

Отже, згідно [2], простір $F^+(X) = \bigcup \{F^i(X) : i \in \mathbb{N}\}$ буде m_1 -скелетоїдом в просторі $F^{++}(X)$, значить, $F_\alpha^+(X) = \bigcup \{\delta_i(F^i(X)) : i \in \mathbb{N}\}$ буде m_1 -скелетоїдом в просторі $F_\alpha^\#(X)$.

Тепер застосуємо критерій Банаха, за яким з умови, що простір $X \subset S$ буде m_1 -скелетоїдом в просторі $S \approx S \times S$, впливає гомеоморфність пар. Теорему 3 доведено.

Three theorems about geometric properties of iterated functors are proved.

1. Атаманюк Б.В. Нескінченні ітерації досконало метризованих функторів. Некомпактний випадок // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук. - 1996. - В.2. - С.42-46.
2. Атаманюк Б.В. Поповнення нескінченної ітерації досконало метризованого функтора та пари нескінченних ітерацій // Вісник Прикарпатського університету. Серія природничо-математичних наук. - 1995. - В.1. - С.36-40.
3. Атаманюк Б.В. Функторы итерированного суперрасширения // Вестник МГУ. Серия Механика, Математика. - 1989. - с.95-96.
4. Атаманюк Б.В. Представление $\sum \times S$ в виде бесконечного итерированного гиперпространства польских пространств // Общая топология: пространства и отображения. Изд-во МГУ. - 1989. - С.119-124.
5. Федорчук В.В. Тройки бесконечных итераций совершенно метризуемых функторов // Известия АН СССР. Серия математическая. - 1990. - Т.54. - №2. - С.396-417.

Н. М. Дяків, В. М. Пилипів

НІЛЬПОТЕНТНІ ТА ІДЕМПОТЕНТНІ ЕЛЕМЕНТИ В КІЛЬЦІ КЛАСІВ ЛИШКІВ, ЇХ ОБЧИСЛЕННЯ

В роботі розроблено методи обчислення ідемпотентних та нільпотентних елементів у кільці класів лишків Z/m для довільного модуля m .

Розглянемо теореми, які стосуються кількості та обчислення нільпотентних елементів у кільці класів лишків Z/m .

Якщо m – просте число, то Z/m є полем, отже, в ньому не існує дільників нуля, а тому єдиним нільпотентним елементом є нульовий.

Теорема 1. Нехай $m = p_1 p_2 \dots p_n$, де всі p_i – прості. Тоді в кільці Z/m нуль є нільпотентом, причому єдиним.

Доведення. Нуль дійсно є нільпотентом, бо вже при $k = 1$ $0^k = 0$.

Нехай в кільці Z/m існує ще один нільпотент l , такий, що $l \in \{1, 2, \dots, m\}$ і $\exists k \in \mathbb{N}: l^k = 0$, тобто $l^k \equiv 0 \pmod{m}$, але $m = p_1 p_2 \dots p_n$, тобто остання конгруенція рівносильна системі конгруенцій за простими модулями

$$\begin{cases} l^k \equiv 0 \pmod{p_1}, \\ l^k \equiv 0 \pmod{p_2}, \\ \dots \\ l^k \equiv 0 \pmod{p_n}, \end{cases}$$

тобто l є нільпотентом в $Z/p_1, Z/p_2, \dots, Z/p_n$, де всі p_i – прості, а при простому p нільпотентом є лише нуль. Тому l дорівнює нулю.

Теорема 2. Якщо $m = p^n$, p – просте число, $n \in \mathbb{N}$, то в кільці Z/m є рівно p^{n-1} нільпотентів, причому кожен з них можна подати як елемент множини $A = \{l = ip, i \in \{1, 2, \dots, p^{n-1}\}\}$.

Доведення.

1) Нехай $l = ip$, доведемо, що l – нільпотент, тобто що існує $k \in \mathbb{N}: l^k \equiv 0 \pmod{p^n}$, тобто $l^k = (ip)^k \equiv 0 \pmod{p^n}$. Очевидним k , при якому це виконується, є $k = n$ (хоча може існувати $k_1 < n: l^{k_1} \equiv 0 \pmod{p^n}$).

2) Доведемо, що всі числа з множини A неконгруентні між собою. Припустимо протилежне: нехай $ip \equiv jp \pmod{p^n}$, $ip, jp \in A$. Тоді $i - j \equiv 0 \pmod{p^{n-1}}$, тобто $i - j = tp^{n-1}$, але $0 < i \leq p^{n-1}, 0 < j \leq p^{n-1}$. Тоді $-p^{n-1} < i - j < p^{n-1}$, що можливо тільки при $t = 0, i = j$. Отже, множина A складається з p^{n-1} неконгруентних між собою елементів, кожен з яких є нільпотентом в Z/m .

3) Доведемо, що кожен нільпотент з повної системи лишків рівний деякому елементу з множини A .

Нехай l є нільпотентом в Z/m , тобто існує $k \in \mathbb{N}: l^k \equiv 0 \pmod{p^n}$, $l \in \{1, 2, \dots, p^n\}$. Доведемо, що існує $i \in \{1, 2, \dots, p^{n-1}\}$, таке, що $l = ip$.

Якщо $l = p^n$, то $l \equiv 0 \pmod{m}$ і l можна подати як $l = p^{n-1} \cdot p$, тобто $l = p^{n-1}$.

Нехай $1 \leq l \leq p^{n-1}$. Тоді $l^k \equiv 0 \pmod{p^n}$ рівносильно тому, що l^k кратне p , p за умовою просте, тоді l кратне p . Дійсно, l^k кратне p , тоді $l^k = ap$, $l = m_1^{\alpha_1} m_2^{\alpha_2} \dots m_j^{\alpha_j}$ – канонічний розклад числа l . Тоді $l^k = m_1^{k\alpha_1} m_2^{k\alpha_2} \dots m_j^{k\alpha_j} = ap$, отже, $\exists 1 \leq s \leq j$, таке, що $m_s^{k\alpha_s}$ кратне p , оскільки m_s, p – прості, тому $m_s = p, 1 \leq s \leq j$. Тоді l кратне p .

Запишемо через рівність: $l = ap$, $1 \leq l \leq p^n$, звідси $1 \leq a < p^{n-1}$, тобто, поклавши $i = a$, отримаємо, що l можна подати як елемент множини A .

Отже, між множиною нільпотентів в Z/m та елементами множини A існує взаємнооднозначна відповідність.

Теорема 3. Якщо $m = p_1^k p_2 \dots p_n$ – канонічний розклад числа m , то в кільці Z/m є рівно p_1^{k-1} нільпотентів. Кожен з них є елементом множини $A = \{l = ip_1 p_2 \dots p_n, i = 1, 2, \dots, p_1^{k-1}\}$. (1)

Доведення. Доведення проведемо в кілька етапів.

Всі елементи множини A є нільпотентами, оскільки $\exists s = k \in \mathbb{N}$:

$$l^s = (ip_1 p_2 \dots p_n)^k = (p_1^k p_2 \dots p_n)(ip_2^{k-1} \dots p_n^{k-1}) \equiv 0 \pmod{m}.$$

2) Покажемо, що всі елементи множини A неконгруентні між собою. Дійсно, припустимо, що

$$ip_1 p_2 \dots p_n \equiv jp_1 p_2 \dots p_n \pmod{p_1^k p_2 \dots p_n}.$$

Тоді $i \equiv j \pmod{p_1^{k-1}}$, але $-p^{n-1} < i - j < p^{n-1}$, тому $i = j$.

Покажемо, що кожен нільпотент $l \in \{1, 2, \dots, p_1^k p_2 \dots p_n\}$ є елементом множини A , тобто може бути представлений у вигляді (1).

Оскільки l – нільпотент, то $\exists s \in \mathbb{N}: l^s \equiv 0 \pmod{p_1^k p_2 \dots p_n}$. Всі p_j , $j = 1, 2, \dots, n$ взаємнопрости, тоді

$$\begin{cases} l^s \equiv 0 \pmod{p_1^k}, \\ l^s \equiv 0 \pmod{p_2}, \\ \dots \\ l^s \equiv 0 \pmod{p_n}, \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} l = ap_1 \text{ (згідно теореми 2)}, \\ l \text{ кратне } p_2 \text{ (згідно теореми 2)}, \\ \dots \\ l \text{ кратне } p_n, \end{cases} \Rightarrow l = ip_1 p_2 \dots p_n$$

За умовою, $1 \leq l \leq p_1^k p_2 \dots p_n$, тоді $1 \leq i \leq p_1^{k-1}$, тобто $l \in A$.

Аналогічну теорему можна сформулювати і для випадку довільного модуля m .

Теорема 4. Нехай $m = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}$. Тоді в кільці Z/m є рівно $p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}$ нільпотентів. Кожен з них можна подати у вигляді:

$$l = ip_1 p_2 \dots p_n, \text{ де } i \in \{1, 2, \dots, p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \dots p_n^{\alpha_n-1}\}.$$

Перейдемо до розгляду теорем, які стосуються обчислення ідемпотентних елементів в кільці класів лишків Z/m . У роботі [2]

показано, що коли до розкладу модуля m входить k різних простих чисел, то в кільці Z/m існує 2^k різних ідемпотентів.

При великих m безпосереднє обчислення ідемпотентів за означенням стає практично неможливим, тому їх потрібно шукати, спираючись на властивості ідемпотентів. Доведемо спочатку наступні теореми.

Теорема 5. При $m = p^s$, де s – просте, Z/m має тільки тривіальні ідемпотенти 0 та 1.

Доведення. Нехай l – ідемпотент в Z/m , тобто $l \in \{1, 2, \dots, m\}$ і $l^2 \equiv l \pmod{m}$ або

$$l(l-1) \equiv 0 \pmod{p^s} \Leftrightarrow \begin{cases} l \equiv 0 \pmod{p^s}, \\ l \equiv 1 \pmod{p^s}. \end{cases}$$

За умовою, $l < p^s$, тоді $\begin{cases} l = 0 \\ l = 1 \end{cases}$.

Теорема 6. Нехай i – ідемпотент в кільці Z/m . Тоді елемент $m-i+1$ теж є ідемпотентом в даному кільці.

Доведення. Дано, що $i^2 - i \equiv 0 \pmod{m}$.

Тоді

$$(m-i+1)^2 \equiv m^2 + i^2 + 1 - 2mi - 2i + 2m \equiv i^2 - 2i + 1 \equiv 1 - i \equiv m - i + 1 \pmod{m}.$$

А це означає, що елемент $m-i+1$ також є ідемпотентом у даному кільці.

Наслідок. При відшукуванні ідемпотентів у даному кільці досить знайти всі ідемпотенти серед чисел $A = \{1, 2, \dots, [\frac{m}{2}]\}$. Інші ідемпотенти знаходяться за формулою $m-i+1$, де i – всі ідемпотенти з множини A .

Нехай $i < [\frac{m}{2}]$ та i є ідемпотентом в кільці Z/m , $m = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}$,

тоді, згідно означення, $i^2 - i \equiv 0 \pmod{p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}}$, або

$$\begin{cases} i^2 - i \equiv 0 \pmod{p_1^{\alpha_1}}, \\ i^2 - i \equiv 0 \pmod{p_2^{\alpha_2}}, \\ \dots \\ i^2 - i \equiv 0 \pmod{p_n^{\alpha_n}}, \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} i(i-1) \equiv 0 \pmod{p_1^{\alpha_1}}, \\ i(i-1) \equiv 0 \pmod{p_2^{\alpha_2}}, \\ \dots \\ i(i-1) \equiv 0 \pmod{p_n^{\alpha_n}}. \end{cases}$$

ФІЗИКА

Б.М.Рувінський

ПРОСТОРОВО-ЧАСОВИЙ РОЗПОДІЛ КОМПОНЕНТІВ
ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ
СВИНЦЮ ПРИ ВАКУУМНОМУ ВІДПАЛІ

Показано, що при поміщенні плівок халькогенідів свинцю у вакуум при підвищеній температурі внаслідок процесів випаровування і дифузії відбувається зміна стехіометричного складу і типу провідності приповерхневого шару. Визначено просторово-часовий розподіл компонентів плівки у приповерхневому шарі. Результати чисельних розрахунків, проведених для випадку плівок PbS р-типу, відповідають існуючим експериментальним даним.

В роботі [1] було досліджено модифікацію приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю, поміщених у вакуум при підвищеній температурі, під час переважаючого інтенсивного випаровування халькогену (як більш легкої компоненти) на початковій стадії процесу відпалу. Було показано, що при цьому, завдяки дифузії, відбувається швидкий перерозподіл халькогену і свинцю у приповерхневому шарі плівок, де враховано також механізм дифузії атомів свинцю по вакансіях халькогену.

При достатньо тривалому вакуумному відпалі слід прийняти до уваги і процеси випаровування свинцю з поверхні плівки та їх змінний характер для халькогену і свинцю, які суттєво впливають на просторово-часовий розподіл концентрацій компонентів приповерхневого шару плівки. Розглянемо фізичну модель, яка дозволяє врахувати вказані ефекти і узагальнити результати роботи [1] шляхом вибору відповідних граничних умов.

Рівняння дифузії для концентрацій халькогену $n(x,t)$ і свинцю $n_1(x,t)$ мають такий вигляд:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1(x,t)}{\partial t} &= - \frac{\partial J_1(x,t)}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1(x,t)}{\partial x} + D' \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right) = \\ &= D \frac{\partial^2 n_1(x,t)}{\partial x^2} + D' \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

Звідси $\forall j=1, \dots, n$ або i , або $i-1$ кратне $p_j^{\alpha_j}$.

Розглянемо задачу відшукування всіх ідемпотентів у кільці Z/m .

Для цього потрібно:

– знайти канонічний розклад числа m на прості множники:

$$m = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n};$$

– знайти максимальний серед простих множників:

$$p^\alpha = \max_{1 \leq i \leq n} \{p_i^{\alpha_i}\};$$

– скласти послідовність чисел kp^α , де $k=1,2,\dots$, причому найбільше з

них не повинно перевищувати $\left\lfloor \frac{m}{2} \right\rfloor$;

– до знайденої послідовності додати пари $kp-1, kp+1$;

– серед трійок $kp-1, kp, kp+1$ вибрати ті, в яких є принаймні два числа a і b такі, що $\forall j=1,2,\dots,n$ або $a:p_j^{\alpha_j}$, або $b:p_j^{\alpha_j}$. При цьому $\max\{a,b\}$ є ідемпотентом;

Нехай i_j є ідемпотентами в кільці Z/m . Тоді інші ідемпотенти знаходимо за формулою:

$$f_j = m - i_j + 1.$$

Іншими ідемпотентами будуть також 0, 1.

Methods of search of idempotents and nilpotents in rings Z/m of residual classes Z/m for arbitrary modulus m are developed.

1. Иванов Д. Н. Сбалансированные системы из примитивных идемпотентов в алгебрах матриц // Матем. сборник. – 2000. – №4. – С. 67-73.
2. Марков В. Т., Нечаев А. А.. Радикалы полусовершенных колец, связанные с идемпотентами // Матем. Сборник. – 2000. – Т.6. – С.293-298.

де D_0 і D – коефіцієнти дифузії халькогену і свинцю відповідно ($D \ll D_0$) і D' – кінетичний коефіцієнт, який характеризує вплив потоку халькогену на дифузію свинцю. Другий доданок у правій частині рівняння (2) враховує додатковий механізм дифузії атомів свинцю по вакансіях халькогену. Функція $n(x, t)$, яка входить в (2), визначається з рівняння (1). У початковий момент часу $t = 0$ концентрації халькогену і свинцю для області $x > 0$, що відповідає напівнескінченному зразку, є однорідними і дорівнюють сталим значенням $n(x, 0) = n_0$ і $n_1(x, 0) = n_{10}$ відповідно. Процеси випаровування відбуваються на межі поверхні зразка з вакуумом ($x = 0$) від вузького поверхневого шару ($x > 0$) товщиною ℓ і характеризуються частотами, залежними, взагалі кажучи, від часу і концентрації компонентів плівки на поверхні внаслідок можливої перебудови ґратки у приповерхневому шарі і зміни енергії зв'язку атомів з поверхнею при достатньо великих проміжках часу відпалу. Відповідні частоти покладемо рівними $\nu_0 = \frac{j_0(t)}{\ell n(0, t)}$ для атомів

халькогену і $\nu_1 = \frac{j_1(t)}{\ell n_1(0, t)}$ для атомів свинцю, де $\nu_{0,1}$ та $j_{0,1}(t)$ – деякі характерні сталі та певні функції. Прийнемо такі крайові умови для рівнянь (1) і (2):

$$\frac{\partial n}{\partial x}(0, t) - \frac{\ell n(0, t)}{D_0} \left(\nu_0 - \frac{j_0(t)}{\ell n(0, t)} \right) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial x}(0, t) - \frac{\ell n_1(0, t)}{D} \left(\nu_1 - \frac{j_1(t)}{\ell n_1(0, t)} \right) + \frac{D'}{D} \frac{\partial n}{\partial x}(0, t) = 0. \quad (4)$$

Останній доданок в (4) пов'язаний з механізмом дифузії атомів Pb по вакансіях халькогену.

За допомогою методу функцій Гріна [2] знайдемо точні розв'язки крайових задач (1), (3) і (2), (4):

$$\begin{aligned} n(x, t) = n_0 & \left\{ 1 - \frac{h}{\sqrt{\pi D_0 t}} \int_0^x \int_0^t \exp \left[-\frac{(x + \xi + \eta)^2}{4D_0 t} - h\eta \right] d\eta d\xi + \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{\pi D_0 t}} \int_0^x \frac{j_0(t') dt'}{(t-t')^{1/2}} \left\{ \exp \left[-\frac{x^2}{4D_0(t-t')} \right] - h \int_0^x \exp \left[-\frac{(x + \eta)^2}{4D_0(t-t')} - h\eta \right] d\eta \right\} \cdot (5) \\ n_1(x, t) = n_{10} & \left\{ 1 - \frac{h_1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^x \int_0^t \exp \left[-\frac{(x + \xi + \eta)^2}{4D t} - h_1 \eta \right] d\eta d\xi + \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^x \left[D' \frac{\partial n}{\partial x}(0, t') + j_1(t') \right] \frac{dt'}{(t-t')^{1/2}} \left\{ \exp \left[-\frac{x^2}{4D(t-t')} \right] - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - h_1 \int_0^x \exp \left[-\frac{(x + \eta)^2}{4D(t-t')} - h_1 \eta \right] d\eta \right\} + \frac{D'}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{1/2}} \times \\ & \int_0^x \frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2} \left\{ \exp \left[-\frac{(x - \xi)^2}{4D(t-t')} \right] + \exp \left[-\frac{(x + \xi)^2}{4D(t-t')} \right] - 2h_1 \times \right. \\ & \left. \int_0^x \exp \left[-\frac{(x + \xi + \eta)^2}{4D(t-t')} - h_1 \eta \right] d\eta \right\} d\xi, \quad (6) \end{aligned}$$

$$\text{де} \quad h = \ell \nu_0 / D_0, \quad h_1 = \ell \nu_1 / D. \quad (7)$$

Зауважимо, що в роботі [1], де було досліджено лише початкову стадію процесу відпалу, в (3) було прийнято, що $j_0 \equiv 0$, а в (4) – $\nu_1 = 0$ і $j_1(t) \equiv 0$, оскільки взагалі припускалось збереження числа атомів Pb у зразку (відбувався лише їх перерозподіл у приповерхневому шарі при інтенсивному випаровуванні халькогену). Розглядаючи тепер достатньо невеликі проміжки часу, будемо вважати $j_0(t)$ і $j_1(t)$ сталими величинами $j_0 \neq 0$ і $j_1 \neq 0$. При сталому j_0 інтеграли в (5) обчислюються точно, і ми маємо просторово-часовий розподіл атомів халькогену у приповерхневому шарі плівки:

$$\frac{n(x, t)}{n_0} = f(x, t, D_0, j_0, h), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} f(x, t, D_0, j_0, h) = & \exp(hx + h^2 D_0 t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} + h\sqrt{D_0 t} \right) + \\ & + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) + \frac{j_0}{n_0 D_0 h} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) - \exp(hx + h^2 D_0 t) \times \right. \\ & \left. \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} + h\sqrt{D_0 t} \right) \right], \quad (9) \end{aligned}$$

де $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$ – інтеграл імовірності, $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$.

З (1) випливає, що

$$\frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial n(\xi, t')}{\partial t'}. \quad (10)$$

Якщо, як звичайно в PbS [2], коефіцієнт дифузії свинцю D є значно менший за коефіцієнт дифузії халькогену D_0 , T_0 дифузійна довжина халькогену є набагато більшою, ніж для свинцю, і функцію $\frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2}$ (або $\frac{1}{D_0} \frac{\partial n(\xi, t')}{\partial t'}$) можна вважати в (6) повільнішою при зміні

за суму експонент в останньому інтегралі. Тому в (6) можна покласти, що

$$\frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2} \approx \frac{\partial^2 n(x, t')}{\partial x^2} \quad (11)$$

Після підстановки (10), (11) в (6) і інтегрування при сталому $j_1 \gg D' \frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0}$ (для достатньо великих проміжків часу відпалу) знайдемо просторово-часовий розподіл атомів свинцю:

$$\begin{aligned} \frac{n_1(x, t)}{n_{10}} &= f(x, t, D, j_1, h_1) + \frac{D' n_0}{D_0 n_{10}} [f(x, t, D_0, j_0, h) - 1] - \\ &- \frac{D' n_0}{D_0 n_{10}} \int_0^t \frac{\partial f(x, t', D_0, j_0, h)}{\partial t'} \exp[h_1 x + h_1^2 D(t - t')] \times \\ &\times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D(t-t')}} + h_1 \sqrt{(t-t')}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D(t-t')}}\right) dt' \quad (12) \end{aligned}$$

де функція $f(x, t, D, j_1, h_1)$ визначається формулою (9) при зміні: $D_0 \rightarrow D$, $j_0 \rightarrow j_1$, $h \rightarrow h_1$. Оцінка останнього інтеграла в (12) свідчить, що його величиною можна знехтувати на відстанях $x \ll (2D_0 t')/D$. де $D_0 \gg D$.

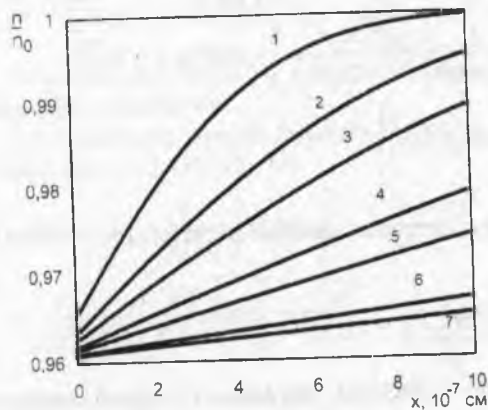


Рис. 1 Залежність відносної концентрації свинцю $n(x, t)/n_0$ в приповерхневому шарі плівки PbS у вакуумі протягом часу $t=20$ с (1); 60с (2); 120с (3); 360с (4); 720с (5); 3600с (6); 7200с (7).

Враховуючи, що при випаровуванні з приповерхневого шару товщиною ℓ суттєві значення мають дифузійні процеси, покладемо, що

$$v_0 \approx D_0 / \ell^2, \quad v_1 \approx D / \ell^2 \quad (13)$$

Тоді з (7) будемо мати:

$$h \approx h_1 \approx \ell^{-1} \quad (14)$$

На рис.1 зображено згідно (8), (9) і (14) профілі концентрації атомів сірки у приповерхневому шарі плівок PbS р-типу, поміщених у вакуум при температурі $T=610$ К (коефіцієнт дифузії сірки $D_0 = 4.56 \cdot 10^{-5} \exp(-\varepsilon_0/kT)$ см²/с, $\varepsilon_0 = 1.22$ еВ [3], $\ell = 5.935$ Å [4], $j_0 = 2j_{s_2} = 1.2 \cdot 10^{13}$ см⁻²с⁻¹ [3,5]) при витримці у вакуумі протягом різних проміжків часу. Видно, що відбувається збіднення сіркою приповерхневого шару плівки PbS, причому форма профілів істотно змінюється з часом відпалу.

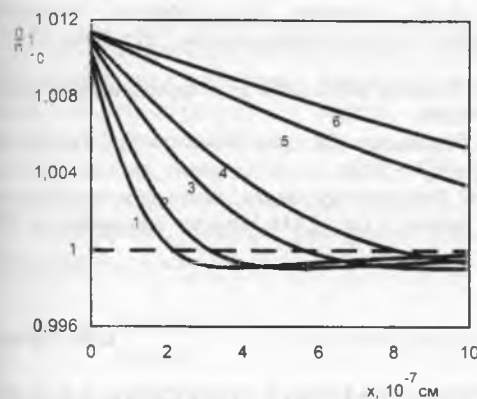


Рис. 2 Залежність відносної концентрації свинцю $n_1(x, t)/n_0$ у приповерхневому шарі плівки PbS у вакуумі протягом часу $t=60$ с (1); 120с (2); 360с (3); 720с (4); 3600с (5); 7200с (6).

Відносну зміну концентрації атомів свинцю при тих же умовах показано на рис.2, згідно наближеної формули

$$\frac{n_1(x, t)}{n_{10}} \approx f(x, t, D, j_1, h_1) + \frac{D' n_0}{D_0 n_{10}} [f(x, t, D_0, j_0, h) - 1], \quad (15)$$

яка випливає з (12) при $x \ll 2.4 \cdot 10^{-6}$ см (коефіцієнт дифузії свинцю $D = 2.6 \cdot 10^{-5} \exp(-\varepsilon/kT)$ см²/с, $\varepsilon = 1.35$ еВ [3], $D' = D$, $n_0/n_{10} = 1$, $h = h_1 = \ell^{-1}$, $j_1 = 0.61 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ [5]). На відміну від розподілу сірки маємо безпосередньо біля поверхні скупчення атомів Pb, а у більш глибокому шарі – зменшення відносної концентрації Pb. Із збільшенням часу відпалу спадає різкість скупчення біля поверхні, а саме скупчення і зменшення концентрації атомів Pb поширюється від поверхні у більш глибокий шар плівки. З'ясована зміна стехіометричного складу приповерхневого шару плівки має своїм наслідком зміну типу провідності поверхні плівок р-PbS, що спостерігалось експериментально в роботі [6], де відзначалось збіднення приповерхневого шару плівки

сінкою і зростання на поверхні відносної концентрації свинцю, що призводить до появи на поверхні області n-типу провідності.

It is shown that the changes of the stoichiometric composition and type of conductivity of the near-surface layer of lead chalcogenides films placed under high temperature in vacuo occur owing to the evaporation and diffusion process. The space-time distribution of film's components in the near-surface layer is determined. The results of numerical calculations, fulfilled for a case of PbS films of p-type, correspond to existent experimental data.

1. Рувінський Б.М., Фреїк Д.М., Рувінський М.А. Вплив випаровування у вакуумі на приповерхневий шар плівок халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №2. – С. 241-246.
2. Арсенин В.Я. Методы математической физики. – М.: Наука. 1984. – 384 с.
3. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: PbTe, PbSe, PbS. – М.: Наука. 1968. – 384 с.
4. Фреик Д.М., Галушак М.А. Фізика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа, 1988. – 152 с.
5. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. Пер. с англ. – Т.1. – М.: Сов. радио, 1977. – 662 с.
6. Левченко В.Н., Постнова Л.Н. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства пленок сульфида свинца // Изв. РАН. Неорг. материалы. – 1996. – Т.32. – №9. – С.1066-106

В.В. Прокопів

МОДЕЛЬ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова у припущенні існування двозарядних дефектів за Шотткі. На основі розробленої моделі знайдено залежності концентрації дефектів і дірок від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації двотемпературного відпалу.

Вступ

В нелегованому телуриді олова тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1]. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає р-тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова.

У зв'язку з тим, що релаксація навколо вузла, що звільняється, має великий енергетичний ефект, вакансії в SnTe утворюються досить легко [2]. Природньо припустити, що переважаючим в даному матеріалі є дефектоутворення за Шотткі. Числовий розрахунок енергетичного спектра вакансій металу і халькогену, виконаний у [3] показав, що для сполук $A^{IV}B^{VI}$ вакансії металу є двократними акцепторами, а вакансії халькогену – двократними донорами. Про міжвузловий атом олова в SnTe є суперечливі дані, а міжвузловий Te, скоріше, електронейтральний [3]. Виходячи з цього, ми вважали переважаючими атомними дефектами в SnTe двократно іонізовані вакансії олова V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+} .

II. Кристалохімічна модель атомних дефектів

Стехіометричний склад телуриду олова можна змінювати, задавши парціальний тиск складових компонентів (олово, телур) над твердою фазою чи температуру у методі двотемпературного відпалу [4]. Рівновагу «кристал – пара» при цьому можна описати за допомогою системи рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці.

Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова

№/ п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ
	$''0'' = V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48*}$	2,38*
	$\frac{1}{2} Te_2^v = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, v} = [V_{Sn}^0] \cdot p_{Te}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17*}$	-0,38*
	$V_{Te}^{II} = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02
	$''0'' = e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18
	$2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			

* – ефективні значення.

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги, де K_0 і ΔH – величини, які не залежать від температури; p_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрони; h^+ – дірки; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно, «v» – пара.

Реакція (1) описує утворення нейтральних вакансій за механізмом Шотткі, а (2) – нейтральних вакансій свинцю при взаємодії з парою

халькогену; (3)-(4) – реакції іонізації утворених вакансій; (5) – реакція збудження власної провідності. Рівняння (6) – загальна умова електронейтральності кристала.

Рівняння (1)-(6) дають можливість визначити концентрацію дірок р через константи квазіхімічних реакцій К і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} :

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (7)$$

Тут

$$A = 2K'_a \cdot K_s \cdot (K_{Te_2, V} \cdot K_i^2 \cdot P_{X_2}^{1/2})^{-1};$$

$$B = 1;$$

$$C = K_i; \quad (8)$$

$$D = 2K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot P_{Te_2}^{1/2}.$$

На основі співвідношень (1)-(8) можна визначити також холлівську концентрацію дірок p_x , концентрації електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$:

$$p_x = p \cdot -K_i / p \quad n = K_i / p \quad (9)$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot p^{-2}; \quad (10)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a \cdot K_s \cdot p^2 \cdot (K_{Te_2, V} \cdot K_i^2 \cdot P_{Te_2}^{1/2})^{-1}. \quad (11)$$

III. Константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів

Запропонована кристалохімічна модель може бути застосована для чисельних розрахунків рівноважних концентрацій носіїв струму та концентрацій атомних дефектів у кристалах телуриду олова, якщо відомі з достатньою точністю константи рівноваги квазіхімічних реакцій та їхні температурні залежності. Ефективні значення передекспоненційних множників K_0 і ентальпій реакцій ΔH для констант K_s і $K_{Te_2, V}$ взяті із [5], а для K'_a , K'_b , K_i розраховували теоретично, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників. Константу рівноваги реакції однократної іонізації вакансії олова $V_{Sn}^0 = V_{Sn}^- + h^+$ визначали за формулою:

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT), \quad (12)$$

де E_a – енергії іонізації акцепторних точкових дефектів; N_v – густина станів у валентній зоні

$$N_v = 2(2\pi m_{pd}^* kT / h^2)^{3/2}; \quad (13)$$

тут m_{pd}^* – ефективна маса дірок для густини станів

$$m_{pd}^* = (g_p^2 m_{p1} m_{p2} m_{p3})^{1/3}, \quad g_v = 4, \quad (14)$$

m_{p1} , m_{p2} , m_{p3} – компоненти тензора ефективної маси дірок, g_v – число еквівалентних екстремумів енергії.

Приймали, що $K'_b = K_b^2$, а $K'_a = K'_b$.

Константу рівноваги реакції збудження власної провідності одержимо з виразу

$$K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g / kT), \quad (15)$$

де E_g – ширина забороненої зони.

Числові значення параметрів, необхідних для розрахунку, взяті з [6].

IV. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури відпалу і парціального тиску пари телуру наведено на рисунках 1-3. З графіків видно, що в межах області гомогенності при сталому парціальному тиску пари телуру з підвищенням температури відпалу холлівська концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 1). Зростання парціального тиску пари телуру при незмінній температурі відпалу приводить до зростання концентрації дірок (рис. 2). При відпалі телуриду олова в умовах, коли матеріал насичується металом чи халькогеном, концентрація дірок визначається границями області гомогенності (крива 5, рис. 1). Розрахунок концентрації дефектів (рис. 2,3) показав, що в кристалах SnTe вакансії телуру $[V_{Te}^{2+}]$ утворюються в незначних кількостях. Тому концентрація носіїв струму, очевидно, визначається двократно іонізованими вакансіями олова $[V_{Sn}^{2-}]$.

Кількісне неспівпадання розрахункових кривих з експериментом, очевидно, пов'язане з тим, що кристали телуриду олова мають складнішу дефектну підсистему, ніж прийнято у розглядуваній моделі.

V. Висновки

Розроблена модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення в кристалах телуриду олова при двотемпературному відпалі у припущенні утворення двократно іонізованих вакансій олова і телуру.

Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок p , електронів n та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій К і парціальний тиск пари телуру P_{Te_2} .

Показано, що в кристалах SnTe концентрація носіїв струму, в основному, визначається двократно іонізованими вакансіями олова $[V_{Sn}^{2-}]$

Автор висловлює вдячність професору Фрейку Д.М. за постановку задачі досліджень та обговорення їх результатів.

Offered model of the quazichemistry reactions of natural nuclear defects formation on tin telluride crystals in the guess of existence two times of charge of Schottky's defects. On the basis of designed model is had find dependences of defects concentration both defects, and holes from temperature and fractional pressure a pair of a tellurium at realized two-temperature annealing.

1. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Вільні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т. 36. – №11. – С. 1692-1713.
2. Сидоров Ю.Г., Сабинина Н.В. Равновесные концентрации точечных дефектов в твердых растворах $Pb_xSn_{1-x}Te$ // Ж. физ. химии. – 1985. – Т. 59. – №11. – С. 2723-2727.
3. Волков Б.А., Панкратов О.А. Кристаллические структуры и симметрия электронного спектра полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$ // Ж. эксперим. и теор. физики. – 1978. – Т. 75. – Вып. 4. – С. 1362-1379.
4. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208 с.
5. Зломанов В.П., Гасцьков А.М. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. – Новосибирск, 1984. – С. 116-133.
6. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 194 с.
7. Кузнецов Л.М. Критическая оценка, оптимизация фазовой диаграммы и термодинамических свойств в системе Sn-Te. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1996 – Т. 32. – № 3. – С. 261-272.

Д.М. Фрейк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич

МЕХАНІЗМИ РОЗСІЮВАННЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У КРИСТАЛАХ PbTe, PbSe, PbS n-ТИПУ ПРИ 4,2-300K

Досліджено домінуючі механізми розсіювання носіїв заряду в електронних монокристалах халькогенідів свинцю при температурах 4,2-300K в концентраційному інтервалі 10^{16} - 10^{20} см⁻³ з використанням квадратичного та неквадратичного законів дисперсії зі змінною ефективною масою. Встановлено, що, якщо для n-PbSe реалізується квадратичний закон дисперсії, то із збільшенням ширини забороненої зони ($\epsilon_G(PbSe) < \epsilon_G(PbTe) < \epsilon_G(PbS)$) кращу відповідність із експериментальними даними дає неквадратичний закон дисперсії (для n-PbS і n-PbTe).

1. Халькогеніди свинцю – перспективні матеріали для створення термоелектричних перетворювачів, джерел і приймачів когерентного випромінювання інфрачервоної області оптичного спектру [1-6]. Вони відносяться до нестехіометричних сполук і можуть мати провідність n-

типу при надлишку свинцю і р-типу при надлишку халькогену [3, 6]. Дослідження зонної структури кристалів PbTe, PbSe і PbS дають можливість пояснити їхні електричні властивості, оптимізувати як параметри базового матеріалу, так і характеристики приладових структур, створених на їхній основі.

Зараз відомі численні дослідження [1, 5-14], у яких вивчаються особливості енергетичного спектру електронів і кінетичні явища кристалів халькогенідів свинцю. Але існуючі уявлення про зонну структуру і механізми розсіювання носіїв заряду в зазначених напівпровідниках потребують істотного коригування.

В даній роботі на основі порівняння теоретичних розрахунків холлівської рухливості з експериментальними даними уточнюються концентраційні та температурні границі використання наближених моделей зонної структури та переважаючих механізмів розсіювання носіїв заряду в кристалах халькогенідів свинцю n-типу провідності.

2. Розрахунок закону дисперсії проводився згідно формул [10]

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{1}{2} \epsilon_G + \sqrt{\epsilon_G^2 + \frac{4\hbar^2}{m^2} k^2 p^2}, \quad (1)$$

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2)$$

Вирази (1) і (2) відповідають розрахованим згідно двозонної моделі Кейна неквадратичному та квадратичному законам дисперсії зі змінною ефективною масою відповідно. У цих виразах: p – матричний елемент оператора імпульсу, m^* – ефективна маса носіїв, ϵ_G – ширина забороненої зони. У виразі (1) є лінійний за k доданок, який надає закону дисперсії непараболічний характер.

Вирази для часу релаксації, згідно яких проводились розрахунки в цій роботі, для різних механізмів розсіювання мають вигляд [1, 7]:

а) кулонівський потенціал вакансій:

$$\tau_c(x) = \frac{\epsilon_0^2 (2m^*)^{1/2} (k_0 T)^{3/2}}{\pi (Ze^2)^2 N_v [\ln(1+\xi) - \xi/(1+\xi)]} \times \frac{(x + \beta x^2)^{3/2}}{(1 + 2\beta x)}, \quad (3)$$

де $\xi = (2kr_c)^2$, k – хвильовий вектор носія, r_c – радіус екранування потенціалу вакансії,

$N_v = 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ для $n < 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³ та $N_v = n/2$ для $n \geq 4 \cdot 10^{18}$ см⁻³;

б) короткодіючий потенціал вакансій:

$$\tau_v(x) = \frac{\tau_{0,v} (x + \beta x^2)^{-1/2}}{(1 + 2\beta x) [(1-A)^2 - B]}, \quad (5)$$

$$\tau_{0,v} = \pi \cdot \hbar^4 / m^* (2m^* k_0 T)^{1/2} U_{vc}^2 N_v, \quad (6)$$

$$A = \beta x(1 - K)/(1 + 2\beta x),$$

$$B = 8\beta x(1 + \beta x)K/3(1 + 2\beta x)^2;$$

в) деформаційний потенціал акустичних фонових: час релаксації при розсіюванні на цьому потенціалі обчислюється за формулою (5), в якій слід прийняти індекс $v=a$ та переписати вираз для $\tau_{0,a}$ (6) наступним чином:

$$\tau_{0,a} = 2\pi\hbar^4 C_1 / E_{ac}^2 (2m^* k_0 T)^{3/2}; \quad (7)$$

г) деформаційний потенціал оптичних фонових:

$$\tau_a = \frac{\tau_{0,a} (x + \beta x^2)^{-0.5}}{(1 + 2\beta x)[(1 - A)^2 - B]}, \quad (8)$$

де

$$\tau_{0,d} = 2\hbar^2 a^2 \rho (\hbar\omega_0)^2 / \pi (2m_n k_0 T)^{3/2} E_{oc}^2. \quad (9)$$

В формулах (4)-(9) [1,7] ϵ_0 – статична діелектрична проникність; U_{sc} – короткодіючий потенціал вакансії; E_{ac} – деформаційний потенціал вакансії; C_1 – комбінація констант; $K=1,5$ – відношення короткодіючих

При одночасному врахуванні кількох механізмів розсіювання

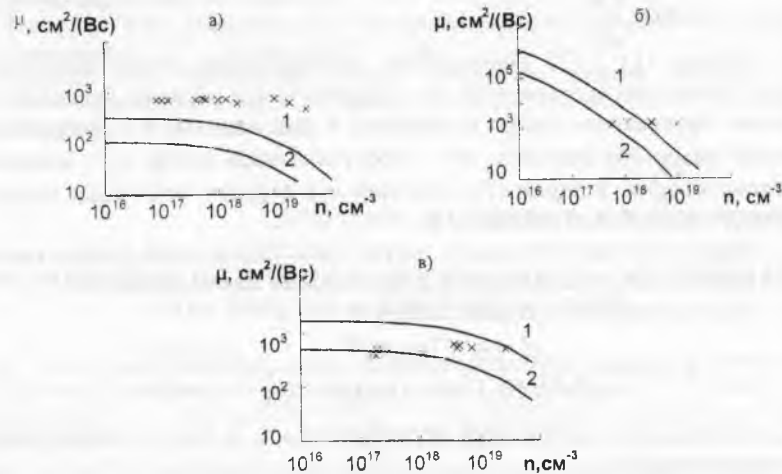


Рис. 1. Залежність рухливості електронів від їх концентрації для PbSe (а), PbTe (б) та PbS (в), розрахованої з врахуванням сумарного механізму розсіювання згідно (12) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурі 300K; x, o, Δ – експеримент [4].

сумарний час релаксації обчислювався згідно [14]

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}. \quad (10)$$

потенціалів вакансій для зони провідності і валентної зони та деформаційних потенціалів для цих зон; ρ – густина, a – постійна ґратки, ω_0 – частота оптичного фону.

Аналіз одержаних результатів проводили на порівнянні теоретичних та експериментальних значень холлівської рухливості, яку обчислювали за формулою [10]:

$$\mu_H = \frac{e}{m^*} \tau \frac{I_{3/2,1}^1(0;0,10)}{I_{3/2,0}^1(0;0,10)}, \quad (12)$$

де $I_{n,k}^m(z;\beta)$ – двопараметричні інтеграли Фермі, які протабульовані в [14].

3. Результати теоретичних розрахунків залежності холлівської рухливості носіїв від концентрації електронів у халькогенідах свинцю n-

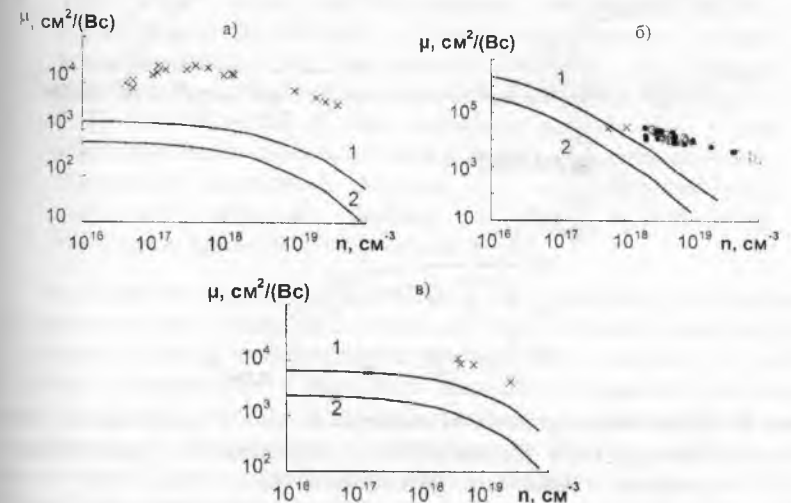


Рис. 2. Залежність рухливості електронів від їх концентрації для PbSe (а), PbTe (б) та PbS (в), розрахованої з врахуванням сумарного механізму розсіювання згідно (12) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурі 77 K; x, o, Δ – експеримент [4].

типу для сумарного механізму розсіювання при кімнатній температурі зображено на рис. 1 ($T=300K$), рис. 2 ($T=77K$) та рис. 3 ($T=4,2K$). Аналіз

одержаних результатів показує, що для монокристалів n-PbSe у цілому розглядуваному температурному інтервалі краще узгодження з експериментом дає квадратичний закон дисперсії зі змінною ефективною масою (рис. 1а, 2а, 3а - крива 1). Для PbTe цей закон добре виконується при 4,2К та 77К (рис. 1б, 2б - крива 1). При кімнатній температурі вплив квадратичного закону дисперсії все ще помітний і його врахування дає правильну якісну картину зонної структури, але для більш чіткого кількісного опису слід користуватись у розрахунках неквадратичним законом (рис.3б - крива 2). У кристалах PbS неквадратичний закон виконується уже від азотних температур і вище (рис. 2в, 3в - крива 2).

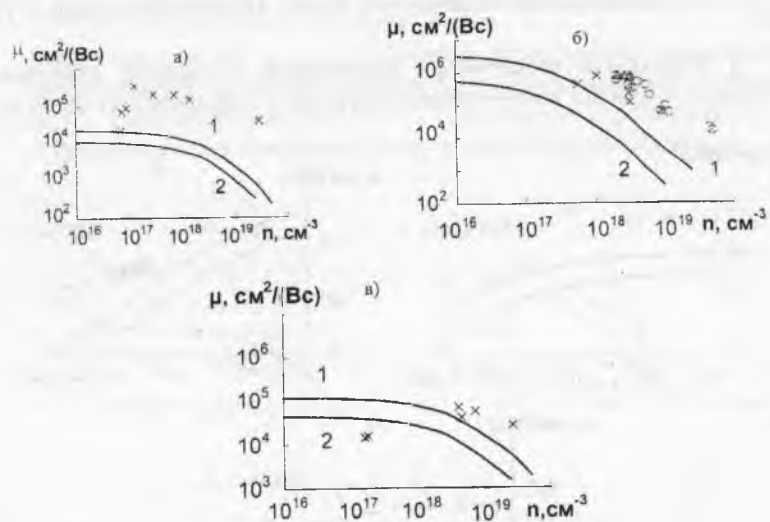


Рис. 3. Залежність рухливості електронів від їх концентрації для PbSe (а), PbTe (б) та PbS (в), розрахованої з врахуванням сумарного механізму розсіювання згідно (12) для: 1 – квадратичного, 2 – неквадратичного законів дисперсії носіїв зі змінною ефективною масою при температурі 4,2К; x, o, Δ – експеримент [4].

Той факт, що значення рухливості, обчислені теоретично, дещо менші за експериментальні дані, можна пояснити використанням у розрахунках сумарного часу релаксації всіх механізмів розсіювання (10). У зв'язку з цим доцільніше розглянути розсіювання на кожному конкретному механізмі окремо (рис. 4-6).

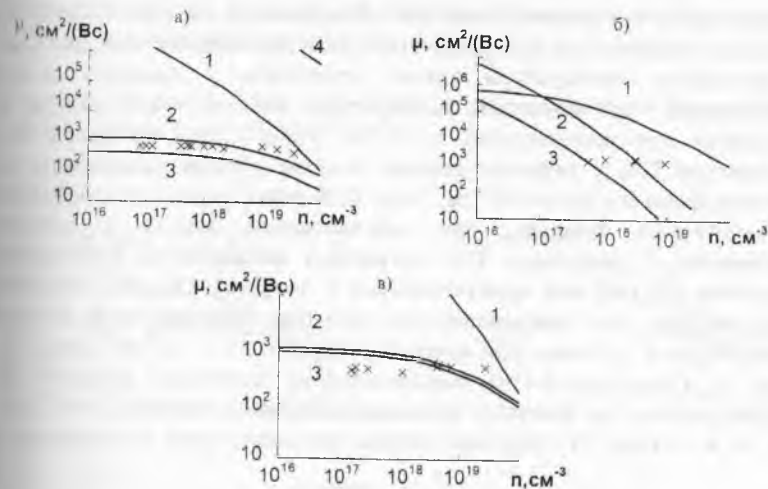


Рис.4. Теоретичні залежності рухливості електронів від їх концентрації, розраховані на основі квадратичного (а) та неквадратичного (б, в) законів дисперсії зі змінною ефективною масою при температурі 300К для n-PbSe (а), n-PbTe (б) та n-PbS (в) для механізмів розсіювання: 1 – на короткодіючому потенціалі вакансій; 2 – на деформаційному потенціалі акустичних фононів; 3 – на деформаційному потенціалі оптичних фононів; 4 – на кулонівському потенціалі вакансій; x – експеримент [4].

Розглядаючи внесок окремих механізмів у загальне розсіювання, слід зазначити, що у всіх трьох сполуках при низьких температурах переважають вакансійні механізми, а при високих – граткові (рис. 4-6), що добре узгоджується з відомими даними багатьох літературних джерел [1, 2, 4-11, 18-22]. Детальний аналіз механізмів розсіювання з врахуванням концентраційних і температурних границь застосування квадратичного та неквадратичного законів дисперсії показує, що при 4,2К в PbSe переважає розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (рис. 6,а - крива 1). Починаючи від 77К у селеніді свинцю поступово проявляються уже два механізми: крім вказаного, важливу роль грає розсіювання на деформаційному потенціалі акустичних фононів (рис. 5,а - крива 2). При кімнатних температурах домінують розсіювання на коливаннях ґратки: деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів (рис. 4,а - криві 1, 3); розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій переважає тут лише в області високих концентрацій $n \approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (рис. 2,а - крива 2). На відміну від селеніду свинцю, у PbTe розсіювання на акустичних фононах домінує при всіх досліджуваних

температурах, починаючи з гелієвих. Розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій, яке відіграє суттєву роль при низьких температурах, із зростанням температури також переходить у діапазон вищих концентрацій і при кімнатних температурах ним не можна нехтувати, починаючи для концентрацій $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рис. 4, б - крива 1). Для температури 77K у телуриді свинцю помітне суттєве розсіювання на оптичних фононах при $n < 10^{18} \text{ см}^{-3}$; при 300K воно, поряд з розсіюванням на акустичних фононах, дає переважаючий внесок у сумарне розсіювання. У кристалах PbS ситуація з механізмами розсіювання аналогічна до тієї, яка спостерігається у телуриді свинцю. Потрібно лише вказати, що розсіювання на оптичних фононах при азотних температурах є суттєвим при концентраціях $10^{16} \text{ см}^{-3} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5, в - крива 3), а розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій при $T \approx 300\text{K}$ домінує у вузькому концентраційному інтервалі ($n > 10^{19} \text{ см}^{-3}$) (рис. 4, в - крива 1). Одержані результати дали змогу узагальнити та

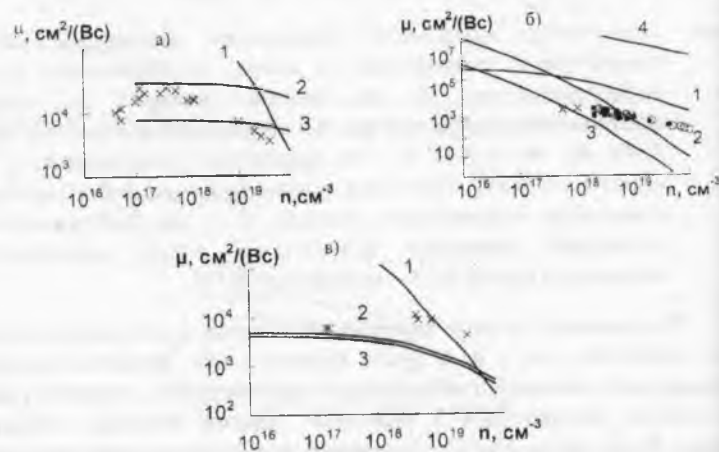


Рис. 5. Теоретичні залежності рухливості електронів від концентрації, розраховані на основі квадратичного (а) та неквадратичного (б, в) законів дисперсії зі змінною ефективною масою при температурі 77K для n-PbSe (а), n-PbTe (б) та n-PbS (в) для механізмів розсіювання: 1 - на короткодіючому потенціалі вакансій; 2 - на деформаційному потенціалі акустичних фононів; 3 - на деформаційному потенціалі оптичних фононів; 4 - на кулонівському потенціалі вакансій; x - експеримент [4].

провести уточнення концентраційних та температурних грани

домінування тих чи інших механізмів розсіювання носіїв заряду і не суперечать відомим сьогодні результатам [1, 2, 4, 5, 7-11].

4. На нашу думку, при інтерпретації одержаних результатів слід звернути увагу на такі особливості.

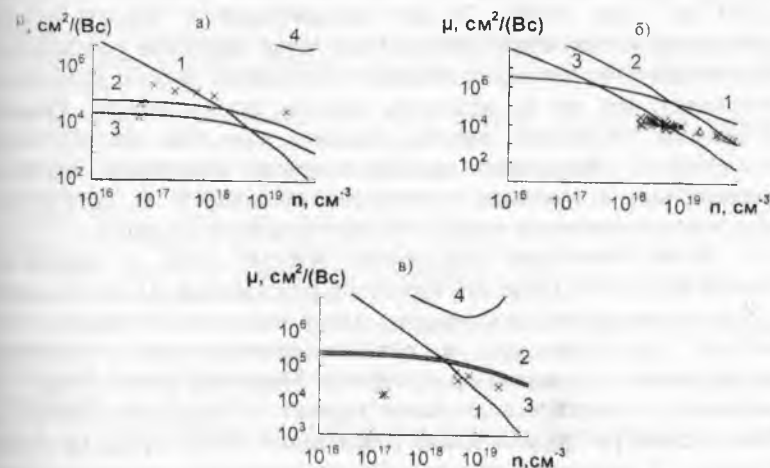


Рис. 6. Теоретичні залежності рухливості електронів від їх концентрації, розраховані на основі квадратичного (а) та неквадратичного (б, в) законів дисперсії зі змінною ефективною масою при температурі 4,2K для n-PbSe (а), n-PbTe (б) та n-PbS (в) для механізмів розсіювання: 1 - на короткодіючому потенціалі вакансій; 2 - на деформаційному потенціалі акустичних фононів; 3 - на деформаційному потенціалі оптичних фононів; 4 - на кулонівському потенціалі вакансій; x, •, ○, Δ - експеримент [4].

Те, що халькогеніди свинцю мають подібну зонну структуру, дає право, порівнюючи їхні характеристики, робити певні узагальнення. Із зростанням ширини забороненої зони $\epsilon_G(\text{PbSe}) < \epsilon_G(\text{PbTe}) < \epsilon_G(\text{PbS})$ зростає вплив неквадратичного закону дисперсії. Причому, якщо для PbSe ним можна нехтувати у цілому розглядуваному температурному інтервалі, то для монокристалів телуриду свинцю при кімнатних температурах явно переважає неквадратичний закон. Для PbS, у якого ширина забороненої зони найбільша, неквадратичний закон виконується

уже при 77К. Реалізацію неквадратичного закону в області високих температур можна пояснити тим, що із зростанням температури зона легких дірок, яка визначає ширину забороненої зони при низьких температурах, віддаляється від валентної зони, і тим самим зростає вплив зони важких дірок.

Важливим є аналіз того концентраційного діапазону, у якому одержуються максимальні експериментальні значення рухливості ($n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 300К). В цій концентраційній області поруч із ґратковими механізмами проявляється чітко виражене розсіювання на короткодіючому потенціалі вакансій (внутрішній частині кулонівського потенціалу, що діє на відстанях порядку сталої ґратки). Реалізацію останнього механізму можна пояснити тим, що із збільшенням концентрації ефективний переріз взаємодії електронів провідності зменшується, а взаємодія електронів провідності із оптичними та акустичними фононами вимагає більшого радіусу взаємодії.

Згідно чисельних досліджень важливу роль у халькогенідах свинцю відіграють непружні механізми розсіювання [17,20-22], зокрема електрон-електронне розсіювання. Але у вироджених зразках воно не впливає на рухливість, а суттєво проявляється в електронній теплопровідності, термо-е.р.с., ефекті Нернста-Етінґсгаузена через перерозподіл енергії між потоками "гарячих" та "холодних" носіїв [1,21]. Тому в даній роботі розглядали розсіювання носіїв заряду на оптичних фононах. У вираз для поляризаційного потенціалу оптичних фононів входить високочастотна діелектрична проникність ϵ_∞ , обумовлена поляризацією електронних оболонок, яка значно менша за статичну діелектричну проникність. Це збільшує ефективний переріз розсіювання для цього механізму приблизно на два порядки. Тому в розрахунках враховували розсіювання електронів на деформаційному потенціалі оптичних фононів, яке відіграє важливу роль при кімнатних температурах, особливо в області низьких та середніх концентрацій досліджуваного інтервалу ($n \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Is explored dominant mechanisms of a dispersion of charge carriers in chalcogenides of lead electronic monocrystals at the temperature range 4.2K - 300K in a concentration interval $10^{16} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ with usage both quadratic and nonquadratic laws of a variance with replaceable effective mass. Is received, as to n-PbSe is realized the quadratic laws of a variance, but from magnification of breadth of a forbidden region of energy band ($\epsilon_g(\text{PbSe}) < \epsilon_g(\text{PbTe}) < \epsilon_g(\text{PbS})$) the best correspondence with experimental datas yields nonquadratic law of a variance (for n-PbS, and n-PbTe crystals).

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbSe, PbTe, PbS. - М.: Наука. 1968. - 384 с.

2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е.. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. - М.: Наука, 1975. - 194 с.
3. Зюманов В.П., Новосёлова А.В. Р-Т-х- диаграммы состояний системы металл-халькоген. - М.: Наука. 1987. - 208 с.
4. Allgaier R.S., Scanlon W.W. Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2K // Phys. Rev. - 1958. - 111. - №4 - P. 1029-1037.
5. Dalven R. Energy-Gap Anomaly in the Semiconductor Sequence PbS, PbSe, and PbTe // Phys. Rev. - 1970. - 3. - №10. - P.3359-3367.
6. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалонімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. - Івано-Франківськ: Плай. 1999. - 164 с. - 472 с.
7. Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Вільні дефекти та електронні процеси в $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // УФЖ. - 1991. - 36. - №11. - С.1692-1713.
8. Ірин М. Поверхностные свойства твёрдых тел. - М.: Мир, 1972.
9. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния в теллуриде свинца // ФТП. - 1997. - 31. - №2. - С.217-220.
10. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М., Собкович Р.І., Довгий О.Я. Зонна структура та механізми розсіювання у кристалах n-PbSe при 77К // Фізика і хімія твердого тіла. - 2000. - 1. - №2. - С.245-249.
11. Гавалешко Н.П., Горлей П.Н., Шендеровский В.А. Узкозонные полупроводники: получение и физические свойства. - Киев: Наук.думка, 1984. - 256 с.
12. Kane E.O. The k-p method // Semiconductors and semimetals. - 1970. - New York: Acad. Press. - 1. - P. 75-100.
13. Kane E.O. Band structure of narrow-gap semiconductor. // Lect Notes Phys. - 1980. - 133. - P.13-31.
14. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. - Л.: Наука. 1970. - 112 с.
15. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Салій Я.П., Межиловська Л.Й., Довгий О.Я. Зонна структура і механізм розсіювання носіїв струму в n-PbTe при 4.2К // Фізика і хімія твердого тіла. - 2000. - 1. - №1. - С.95-100.
16. Остафійчук Б.К., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М. Про механізми розсіювання носіїв струму в кристалах n-PbS // Фізика і хімія твердого тіла. - 2001. - 2. - №1. - С.121-124.
17. Натли Е. Сульфид, селенид і теллурид свинца // В кн.: Материалы используемые в полупроводниковых приборах (под ред. К.Хогарда), М.: Мир. 1968. - С. 271-305.
18. Цидилковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. - М.: Наука. 1972. - 585 с.
19. Ансельм А.И.. Введение в теорию полупроводников. - М.: Наука. 1978. - 525 с.
20. Давыдов Б.И., Шмушкевич И.М. // ЖЭТФ. - 1940. - 10. - С.1043.
21. Гуревич В.Л., Фирсов Ю.А. Зонная структура n-PbTe // ЖЭТФ. - 1961. - 40 - С.199.
22. Мойжес Б.Я., Равич Ю.И. О механизмах рассеяния и роли межэлектронных столкновений в n-PbTe и некоторых других полуметаллах // ФТП. - 1967. - 1. - №2. - С. 188-195.

В.А. Андрищенко, Л.В. Бекенцов, Т.О. Шаповал

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ -ФАЗИ МЕТОДОМ ЛТМО.

Методом ЛТМО виконали розрахунок електронної структури двох модифікацій $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ -фази без спінової поляризації. Ці модифікації відрізняються різною кількістю атомів алюмінію і заліза і відповідають пара- і феромагнітним станам досліджуваної фази. Побудувати повні та парціальні щільності електронних станів. Виявили збільшення гібридизації р-електронів алюмінію і вуглецю з ф-електронами заліза, якщо збільшувати концентрацію алюмінію.

Вступ

Після повільного охолодження сплавів Fe-Al-C до кімнатної температури [1] або після загартування їх від 1000-1300°C у воду [2,3] або після швидкісного загартування розплавів Fe-Al-C на металевий барабан, що швидко обертається [4,5], у широких концентраційних температурних інтервалах у твердому розчині фіксується прямим структурними методами (мікроскопічним, рентгенографічним, електронографічним) карбідна фаза зі структурою типу перовскіта.

По одній типі кристалічних ґраток для Fe, Al і C різні.

Кристалічна ґратка заліза (атомний номер 26, атомна маса 55.87) може знаходитися в двох модифікаціях: Fe_α (< 900°C > 1400°C), тип структури A2 і Fe_γ (900+1400°C), тип структури A1 [6].

A1 це кристалічна ґратка типу Cu, кубічна: Oh5 (позначення просторової групи по Шенфлісу) - Fm3m (скорочене позначення просторової групи по Герману-Могену), кількість атомів в елементарній комірі - 4, координати атомів: 4 Cu (Oh): 000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0; $\downarrow$.

A2 - кристалічна ґратка типу W, кубічна: Oh9 - Im3m, кількість атомів у комірі - 2, (> 1400°C), координати атомів 2W(Oh): 000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$.

Кристалічна ґратка алюмінію (атомний номер 13, атомна маса 26.98154) має такий же тип ґратки Al, як Fe_γ , однак більший параметр елементарної комірки.

Кристалічна ґратка вуглецю (атомний номер 6, атомна маса 12.011) може знаходитися в двох модифікаціях A4 і A9.

Кристалічна ґратка типу діаманту A4: кубічна: Oh7 - Fd3m, кількість атомів в елементарній комірі - 8, їх координати 8C (Td): 000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0; 000; $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\downarrow$.

Кристалічна ґратка типу графіту може бути:

а) гексагональна: D46h - P63/mmc (якщо $z = 0$) або C46_h - P63/mmc ($z = 0$), кількість атомів у комірі - 4, координати: 2C (D3h або C3_v): 000; 00 $\frac{1}{2}$; 2C (D3h або C3_v): $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z ; $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ ($\frac{1}{2} + z$), $z \approx 0$ (або $z = 0$);

б) ромбоїдрична: D53h - R3 m, кількість атомів у комірі - 6, координати: 6C(C3_v): (000; $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{2}{3}$) $\pm$ (00x) із $x \approx \frac{1}{6}$ (або $x = \frac{1}{6}$).

За певних умов у твердому розчині атомів Fe, Al і C можуть виникати різні метастабільні складові, що відрізняються видом будови, типом і параметрами кристалічної ґратки:

- | | |
|--|---|
| 1) FeAl (β_2), B2; | 7) Fe_2C , гексагональна; |
| 2) Fe_2Al (β_1), DO3; | 8) Fe_3C , DO1(цементит); («є»), гекс.; |
| 3) $\text{Fe}_2\text{Al} + \text{C}_{0.5}$, L'12; | 9) $\epsilon\text{-Fe}$, гексагональна P36 22; |
| 4) $\text{Fe}_6\text{Al}_{12}\text{C}$, L'12; | 10) Fe (+ C), L'2 (тетрагональна спотворена), |
| 5) AlFe_3C , L'12; | мартенсит при низьких температурах; |
| 6) Fe_{20}C_6 , орторомбічна ґратка, | 11) Fe (+ C), Al (аустеніт); а також |
| (M = 4) або гексагональна Al_4C_3 , | D7 (ромбоїдрична). |
| (M' = 8); | |

Навіть розплави Fe-Al-C мікронеоднорідні. При температурі 1550°C рентгенографічно виявляється існування атомних мікрогруповань двох типів [7]. По-перше, атоми заліза утворюють ближній порядок по типу ОЦК-структури з ймовірною присутністю атомів вуглецю. По-друге, реалізується ближній порядок типу перовскіта (CaTiO_3) із ГЦК-структурою - Fe_3Al (К-фаза) - із щільною упаковкою атомів металу. Збільшення концентрації атомів алюмінію сприяє підвищенню частки атомів, що утворюють мікрогруповання іншого типу. Тому при будь-яких швидкостях загартування не вдається фіксувати аморфний стан у цих сплавах.

Модуляція, яка виникає в розплаві при охолодженні, реалізується у вигляді упорядкованого розташування частинок К-фази в об'ємі сплаву уздовж напрямків {100} [8,9], а також в атомному і магнітному упорядкуванні в самих частинках К-фази [10,11]. Тип її кристалічної структури [6]: L'12, кубічна: Oh1 - Pm3m ($P \frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$); $a = 3,76$; $M \approx 5$; координати атомів: 1Al (Oh): 000, 3Fe (D4h): $\frac{1}{2}$ 00; $\downarrow$ від 0,6 до 0,9 C (Oh)

при $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$.

Було встановлено, що К-фаза може зберігати свою ГЦК-структуру при значному дефіциті не тільки атомів вуглецю, але й атомів алюмінію [10]. Тому формулу її вірніше представляти не у вигляді Fe_3Al , а у вигляді $Fe_{1-x}Al_xC_x$ [10,11]. При певних хімічних складах або певних температурах К-фаза може знаходитися в пара- або феромагнітному станах [12]. У тому випадку, коли вона когерентна з навколишньою матрицею, структурний стан самої К-фази (розмір когерентних частинок, атомний порядок і магнітострикція (у випадку пара-феромагнітного переходу)) визначає особливості структурного стану (наприклад, аномально високу тетрагональність мартенситу або аномально високу тетрагональність свіжеутвореного мартенситу [13]) і фізичні властивості сплаву в цілому [14,15]. У зв'язку з цим цікаво було дослідити електронну структуру К-фази в пара- і феромагнітному станах. У попередніх роботах електронну структуру К-фази досліджували методом кластерного моделювання [16-19]. Було створено математичні моделі, проведено квантово-механічні розрахунки, проаналізовано характер впливу алюмінію на магнітну поведінку К-фази. У якості моделей для чисельного розрахунку в роботах [16-18] використовували два кластери елементарної комірки К-фази (рис. 1).

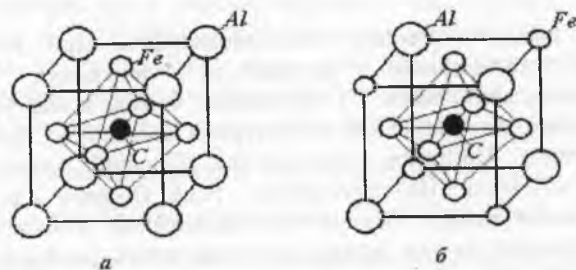


Рис. 1. Конфігурації кластерів Fe_6Al_8C (а) і $Fe_{10}Al_4C$ (б)

Перша комірка відповідала сполуці Fe_3AlC (рис.1, а). Якщо такий кластер є елементом, що періодично повторюється, то в побудованому в такий спосіб кристалі ступінь дальнього порядку дорівнює одиниці, а масові частки Al і C складають 13 і 5,8% відповідно. Частинки К-фази при такій концентрації Al феромагнітні. Тепер по-іншому оберемо розташування атомів Al на вершинах куба. Чотири атоми залишаємо на місцях так, що вони утворюють тетраедр, а інші чотири замінюємо на атоми Fe, причому вони також утворюють тетраедр, але центрально-

симетричний відносно алюмінієвого (рис. 1,б). Якщо цю конфігурацію періодично повторювати в просторі, то в отриманому кристалі ступінь дальнього порядку також буде дорівнювати одиниці, а масовий склад Al і C буде складати 6,1 і 5,4%. Цей кластер буде відповідати парамагнітному стану.

Розрахунки електронної структури таких кластерів були виконані за допомогою методу багаторазоворозсіяних хвиль (X_α -PX), запропонованого Джонсоном і Смітом [20,21]. Кластер розподіляється на атомну зону I - простір, замкнений в атомних сферах, зону II - за сферою Ватсона, що оточує весь кластер, і зону III - міжсферний простір. Потенціал усередині сфер і за сферою Ватсона обирається сферично-симетричним, а в міжсферному просторі - постійним. Хвилясті функції $\Psi_i(r)$ визначаються чисельним інтегруванням рівняння Шредінгера в даному потенціалі. Із умови безперервності хвилястих функцій і їхніх перших похідних на межах зон визначається система секулярних рівнянь, що має нетривіальне рішення при визначених значеннях енергії, що і є власними значеннями енергії одноелектронних станів. Відповідні хвилясті функції $\Psi_i(r)$ дозволяють одержати нові електронну щільність і потенціал, а отже, знаходити самоузгоджене рішення рівняння Шредінгера. Розкладання по парціальним хвилям у методі X_α -PX швидко сходиться так, що досить використовувати невеликі значення орбітальних квантових чисел l (звичайно $l \leq 3$).

У наших обчисленнях ми використовували вирази для обмінного

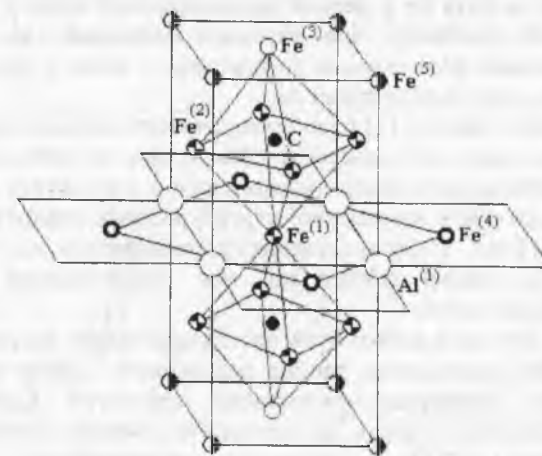


Рис. 2. Один з кластерів, який використовували в розрахунках. Другий відрізняється від цього заміною $Fe^{(5)}$ на $Al^{(2)}$.

потенціалу, отримані в [21-23]. Вони більш точно відображають

поводження обмінного потенціалу в зоні металевих щільностей, ніж звичайний вираз із α -параметром. Для одержання стартових потенціалів використовували хвилясті функції Германа-Скіллмана [24]. Більш детальний опис є у роботі [25].

Для двох кластерів, які нас цікавлять був обраний параметр ґратки $a = 3,75 \text{ \AA}$, що є середнім значенням, отриманим при рентгенографічних дослідженнях [10]. Хоча в реальній ґратці К-фази параметр елементарної комірки із збільшенням концентрації Al зменшується, вибір однакового параметру дозволив моделювати вплив на електронну структуру тільки заміщення атомів Fe на атоми Al. Обрані кількості атомів у кластерах відповідали наступним хімічним складам: Fe_3Al і $\text{Fe}_{2,5}\text{Al}_{0,5}\text{C}$. Радіус muffin-tin-сфери (МТ-сфери) для C $R_C = 0,96 \text{ \AA}$, радіус цієї ж сфери для Fe, що знаходиться на гранях елементарної комірки, $R_{\text{Fe}} = 0,92 \text{ \AA}$. Такі розміри обрані з умови рівності потенціалів Fe і C в точці контакту цих сфер. Радіус МТ-сфери для Al $R_{\text{Al}} = 1,73 \text{ \AA}$. У іншому кластері при заміщенні половини атомів Al на атоми Fe радіус МТ-сфер для них складав $1,05 \text{ \AA}$. Це викликано тим, що атом Fe, хоча і знаходиться на кутах куба, але по розмірах МТ-сфери не повинен сильно відрізнятися від атомів Fe, що знаходяться в центрах граней.

Аналіз отриманих енергетичних розподілів повної щільності станів обох кластерів, парціальних s-, p-, d-щільностей станів атомів Fe, Al і C, карт розподілу електронної щільності дозволив дійти висновку, що при збільшенні концентрації Al відбувається сильна p-d-гібридизація хімічних зв'язків Fe у першій координаційній сфері і Al в другій. Був зроблений висновок про те, що відповідно до теорії Стонера упорядкована фаза схильна до переходу з пара- у феромагнітний стан при збільшенні концентрації Al.

Далі в роботі [17] було проведено спин-поляризований розрахунок описаних вище двох кластерів. Він привів до таких же висновків, що були зроблені після неспін-поляризованого розрахунку.

Розрахунок електронної структури двох двадцятидев'ятиатомних кластерів (мал. 2) без врахування спінової поляризації також підтвердив наявність сильної гібридизації між p-електронами алюмінію і d-електронами заліза.

У нинішній роботі була поставлена задача ще раз проаналізувати результати проведених раніше розрахунків і, крім цього, додатково провести розрахунки електронної структури К-фази в пара- і феромагнітних станах за допомогою методу лінеаризованих МТ-орбіталей (ЛМТО) у скалярно-релятивістському наближенні без урахування спінової поляризації.

Методика розрахунку

Були проведені самоузгоджені розрахунки електронної структури жорсткої фази $\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{C}_x$ (К-фази) для двох різних її модифікацій, що

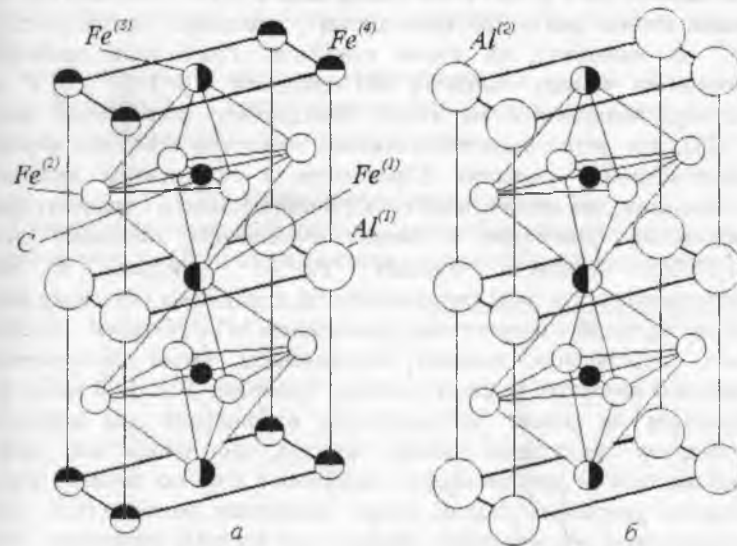


Рис. 3. Модельні конфігурації атомів $\text{Fe}_{19}\text{Al}_4\text{C}_2$ (а) і $\text{Fe}_{11}\text{Al}_{12}\text{C}_3$ (б).

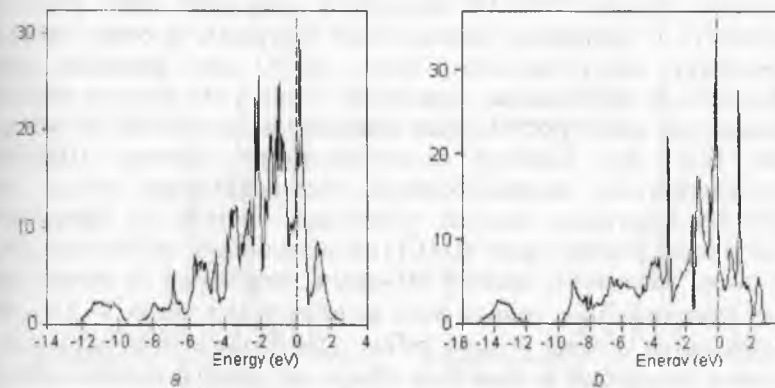


Рис. 4. Сумарні щільності електронних станів для атомних конфігурацій $\text{Fe}_{19}\text{Al}_4\text{C}_2$ (а) і $\text{Fe}_{11}\text{Al}_{12}\text{C}_3$ (б).

мають однакову геометричну структуру, але відрізняються хімічним складом. Кристалографічна група цього сполучення - $P4/mmm$. Його елементарна комірка є тетрагональною і зображена на мал. 3. Параметри комірки, при яких робився розрахунок, такі: $a = 3.75 \text{ \AA}$, відношення $c/a = 2$. Дві різні модифікації К-фази утворюються шляхом заміни атомів заліза, що знаходяться у вершинах паралелепіпеду (усі $\text{Fe}^{(4)}$ на малюнку), на атоми алюмінію. Розрахунки проводили за допомогою методу лінійних МТ-орбіталей (ЛМТО) [26]. У рамках підходу, заснованого на теорії функціоналу електронної щільності [27,28], для визначення енергетичної структури кристала вирішується одноелектронне рівняння Шредінгера з ефективним кристалічним потенціалом, що залежить від електронної щільності і враховує обмінно-кореляційну взаємодію в рамках наближення локальної щільності [21,27,28]. Хвиляста функція $\Psi_j(\vec{r}, \vec{k})$ електрона в кристалі представляється у виді розкладання по спеціально обраному базовому набору функцій - енергетично незалежним МТ-орбіталям. Коефіцієнти цього розкладання повинні задовольняти умові безперервності і гладкості хвилястої функції у всьому просторі. Базисний набір функцій будується на основі МТ(muffin-tin) наближення для кристалічного потенціалу наступним чином: простір, що займається кристалом, розбивається на дотичні сфери з центрами в атомних точках і міжсферну область; усередині кожної сфери потенціал покладається сферично симетричним, а в проміжній області - має постійну величину. У кожній з цих областей МТ-орбіталі мають свій вигляд, що задається рішенням рівняння Шредінгера усередині сфер і рівняння Лапласа поза сферами. Знайдені в результаті рішень одноелектронного рівняння Шредінгера хвилясті функції $\Psi_j(\vec{r}, \vec{k})$ дозволяють одержати нову електронну щільність і, відповідно, кристалічний потенціал, а отже, проводити процедуру самоузгодження. Метод ЛМТО має винятково високу збіжність по орбітальному квантовому числу l , так що при проведенні розрахунків обмежуються їхніми невеликими значеннями (звичайно $l \leq 3$ або $l \leq 2$). Для рішення одноелектронного рівняння Шредінгера використовували скалярно-релятивістське наближення методу ЛМТО [29] без врахування спінової поляризації. Розрахунок проводився в наближенні атомної сфери (ПАС) із комбінованими поправками [26,30]. У цьому наближенні дотичні МТ-сфери замінюються на атомні сфери, що перекриваються, радіуси яких визначаються з умови $S = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$, де Ω_0 - об'єм комірки Вігнера-Зейтца. При проведенні обчислювань для кожної модифікації К-фази були обрані свої радіуси атомних сфер. Для модифікації, що має елементарну комірку, яка відображена на малюнку 1, вони мають

наступні значення: $\text{Fe}^{(1)} - 0.90 \text{ \AA}$; $\text{Fe}^{(2)} - 1.57 \text{ \AA}$; $\text{Fe}^{(3)} - 0.90 \text{ \AA}$; $\text{Fe}^{(4)} - 1.60 \text{ \AA}$; $\text{Al} - 1.54 \text{ \AA}$; $\text{C} - 0.67 \text{ \AA}$. У випадку модифікації з атомами Al замість

атомів $\text{Fe}^{(4)}$ радіуси атомних сфер дорівнюють: для заліза - $1.15 \text{ \AA}$, для алюмінію - $1.91 \text{ \AA}$, для вуглецю - $1.01 \text{ \AA}$.

Для обмінно-кореляційного потенціалу в наших обчисленнях використовували інтерполяційну формулу Барта-Хедіна (Barth-Hedin) [22]. Вхідну щільність заряду для кожної наступної ітерації будували з використанням результатів декількох попередніх ітерацій за схемою Бройдена.

Інтегрування у $\vec{k}$ просторі здійснювали на основі поліпшеного методу тетраедрів [31]. Самоузгодження було досягнуто з використанням 105 точок у незведеній частині зони Бріллюена.

Обговорення результатів

Сумарні щільності електронних станів обох атомних конфігурацій наведені на мал. 4. Ці спектри по своєму вигляду близькі до отриманих

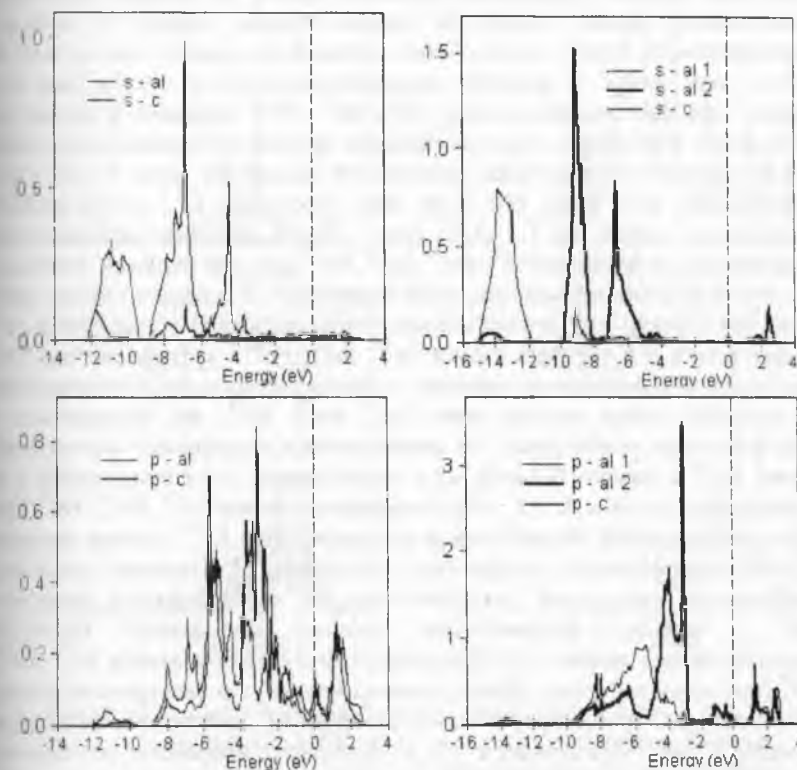


Рис. 5. Парціальні s, p -щільності станів атомів Al та C:
а - модифікація $\text{Fe}_{19}\text{Al}_4\text{C}_2$ (парамагнітний стан К-фази);
б - модифікація $\text{Fe}_{11}\text{Al}_{12}\text{C}_2$ (феромагнітний стан К-фази).

в роботах [16-18]. Порівняння електронних спектрів двох конфігурацій (рис. 4) дозволяє виявити в обох випадках вузьку d-смугу поблизу рівня Фермі, а також, у випадку феромагнітної конфігурації, ще одну вузьку d-смугу за рівнем Фермі. На мал. 4б сумарний спектр щільностей електронних станів більш локалізований, ніж на мал. 4а. На мал. 5 зображені розраховані парціальні щільності s- і p-електронів атомів Al і C для випадку парамагнітної і феромагнітної конфігурацій. Видно, що у випадку атомної модифікації $Fe_{11}Al_{12}C_2$ внесок s- і p-електронів атомів Al і C більше, ніж у випадку модифікації $Fe_{19}Al_4C_2$. Крім цього, спектри на мал. 5а більш розмиті, ніж на мал. 5б, однак мають меншу енергетичну зону. Внесок p-електронів атомів Al і C у щільність електронних станів за рівнем Фермі досить значна у випадку феромагнітного стану. Аналогічні зміни можна встановити з аналізу парціальних s-, p-, d-щільностей станів атомів Fe (рис. 6). Видно, що d-електрони атомів Fe вносять основний внесок у сумарну щільність електронних станів атомів за рівнем Фермі, однак, у випадку феромагнітного стану, спектр більш значний по енергії і має вузьку d-смугу, якої немає у випадку парамагнітного стану. Окрім цього, в даному випадку вклади атомів $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$ однакові у різних за величиною спектрах s-, p-, d-електронних щільностей і кожному з атомів в цих спектрах електронних щільностей відповідає одна й та ж сама спектральна лінія (мал. 6б). Теж саме стосується s- і p-електронних щільностей атомів $Al^{(1)}$ і $Al^{(2)}$ (рис. 5б). У випадку парамагнітної модифікації кожен атом $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$, $Fe^{(4)}$ має свій окремий спектр s-, p-, d-електронних щільностей, який окаяомлює відповідна окрема лінія (рис. 6а). Спектр парціальної d-електронної щільності станів атома $Fe^{(4)}$ відрізняється від спектрів атомів $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$, $Fe^{(4)}$ і суттєво змінює свій вигляд по відношенню до вигляду спектрів парціальних d-електронних щільностей станів атомів атом $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$, які знаходяться в феромагнітній конфігурації. В парамагнітній модифікації d-електрони атома $Fe^{(4)}$ в значно більшій мірі послаблюють p-d-гібридизацію з p-електронами атомів Al і C, ніж d-електрони атомів $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$. Цей факт неочікуваний, бо найближче оточення атома $Fe^{(4)}$ іншими атомами в обох модифікаціях залишається незмінним. Порівнюючи величини парціальних щільностей для різних енергій, можна зробити висновок, що у випадку феромагнітної атомної модифікації $Fe_{11}Al_{12}C_2$ спостерігається значна p-d-гібридизація d-електронів атомів $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$ (при чому всі атоми дають однакові внески) з p-електронами атомів $Al^{(1)}$ і $Al^{(2)}$ і C (p-електрони атомів атоми Al і C вносять майже порівну внесок у цю гібридизацію). Це є причиною взаємного розширення енергетичних спектрів для валентних електронів атомів заліза, алюмінію та вуглецю.

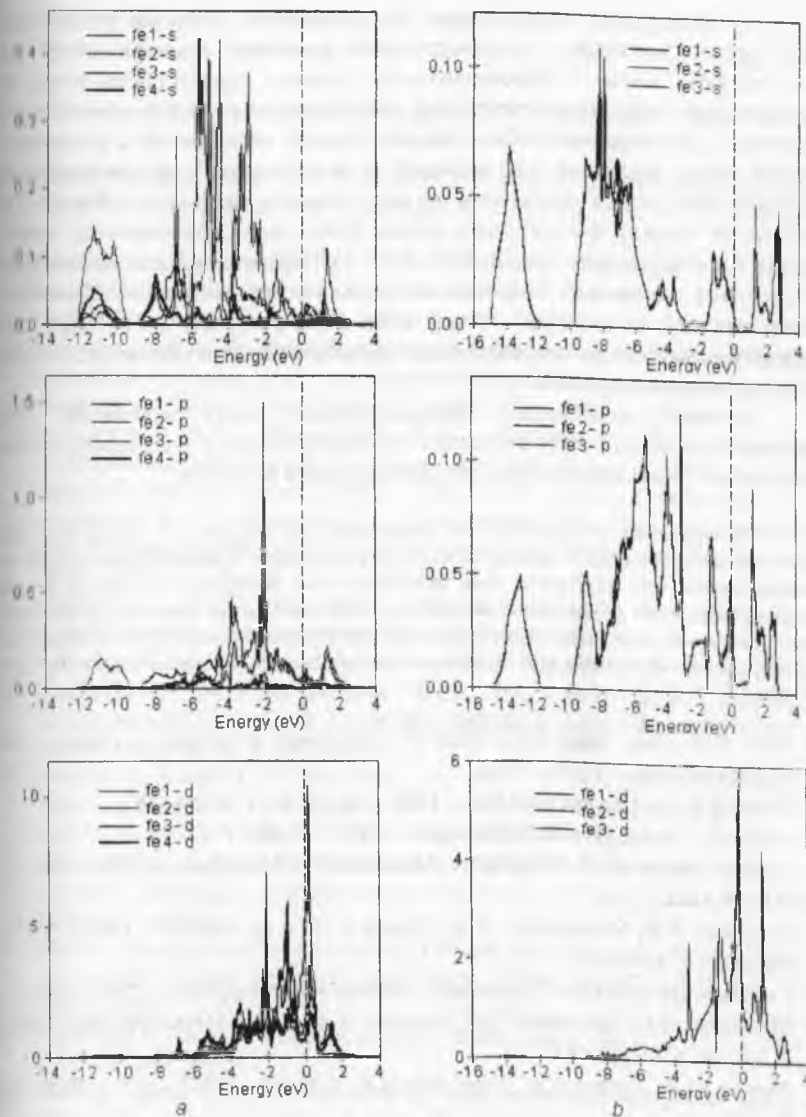


Рис. 6. Парціальні s-, p-, d-щільності станів атомів Fe:
 а – модифікація $Fe_{19}Al_4C_2$ (парамагнітний стан К-фази);
 б – модифікація $Fe_{11}Al_{12}C_2$ (феромагнітний стан К-фази)

Самоузгоджені розрахунки, без урахування спінової поляризації електронів, показали, що модельним атомним модифікаціям, які відповідають пара- і феромагнітним станам, відповідають різні, як сумарні, так і парціальні електронні щільності атомів заліза, алюмінію та вуглецю. Для парамагнітного випадку спектр щільностей електронних станів більш розмитий, але менший за величиною. У феромагнітному випадку фіксується додаткова вузька d-смука за рівнем Фермі, яка відповідає вкладу d-електронів заліза. Крім цього, розподіл щільності станів електронів всіх атомів $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$ феромагнітної модифікації по енергіям однаковий. Теж саме стосується атомів алюмінію. У випадку парамагнітної модифікації кожен атом $Fe^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, $Fe^{(3)}$, $Fe^{(4)}$ має свій окремий спектр s-, p-, d-електронних щільностей, який огинає відповідна окрема спектральна лінія.

Атомні модифікації феромагнітного стану відповідає p-d-гібридизація, відповідно, d-електронів атомів заліза і p-електронів атомів алюмінію і (в однаковій мірі з останнім) атомів вуглецю.

The electronic structure of two modifications of $Fe_{4-y}Al_yC_x$ - phase has been calculated using the LMTD method without spin polarization. The modifications differ by various amount of aluminium and iron atoms and correspond to the para- and ferromagnetic states of the phase in question. Total and partial densities of electronic states have been constructed. Magnification of hybridization of p-electrons of aluminium and carbon with d-electrons of iron with increase of concentration of aluminium has been observed.

1. Кейз С.Л., Ван Горн К.Р., Кент Р. Алюминий в чугунах и сталях. - М.: Металлургиздат. - 1959. - 123 с.
2. Morral F.R. // J. Iron and Steel Inst. - 1934. - 28. - N 5. - P. 419-428.
3. Nisida K. // Techn.Rept. HoKKaido Univ. - 1968. - N 48. - P. 71.
4. Inoue A., Minemura T., Kitamura A., Masumoto T. // Met. Trans. - 1981. - V. 12. - N 6. - P. 1041.
5. Георгиева И.Я., Матюшенко Л. А., Суязов А. В. и др. // ФММ. - 1990. - Т.69. - Вып.10. - С. 155-162.
6. Смитлз К. Дж. Металлы: Справ. изд. - Москва, «Металлургия». - 1980. - 447 с.
7. Михайлова Л.Е., Христенко Т.М., Романова А. В. и др. // Металлофизика. 1992. - Т. 14. - № 2. - С. 46-52.
8. Тяпкин Ю.Д., Гуляев А.А., Георгиева И.Я. // ФММ. - 1977. - 43. - Вып. 6. - С. 1297.
9. Гуляев А.Л., Тяпкин Ю. Д. // МитОМ. - 1982. - Т.4. - С. 9-11.
10. Лысак Л.И., Драчинская А.Г., Андрищенко В.А. Влияние атомного упорядочения на фазовые и структурные изменения в высокоуглеродистых сплавах Fe-Al-C // МитОМ. - 1986. - № 7. - С. 20-21.

11. Андрищенко В.А., Гаврилюк В.Г., Надутов В.М. Атомное и магнитное упорядочение в K-фазе сплавов Fe-Al-C // ФММ. - 1985. - Т. 60. - Вып. 4. - С. 683-688.
12. Андрищенко В.А., Драчинская А.Г., Ефимова Т.В. и др. // УФЖ. - 1992. - Т. 37. - № 7. - С. 1057-1062.
13. Лысак Л.И., Драчинская А.Г., Сторчак Н. В. Влияние упорядочения в аустените на мартенситное превращение в сталях Fe-Al-C // ФММ. - 1972. - Т. 34. - Вып. 2. - С. 339-346.
14. Андрищенко В.А., Драчинская А.Г., Ефимова Т.В., Полотнюк В.В. Влияние структурных изменений на магнитные свойства сплавов Fe-Al-C при их охлаждении и нагреве // УФЖ. - 1988. - Т. 1988. - № 5. - С. 772-776.
15. Андрищенко В.А., Бекенев Л.В., Гнатюк И.Е. Изменение электросопротивления при нагреве высокоуглеродистых сплавов Fe-Al-C // Металлофизика и новейшие технологии. - 2000. - Т. 22. - № 12. - С. 10-17.
16. Андрищенко В.А., Моравецкий В.И., Шелудченко Л.М. Кластерное моделирование электронной структуры карбидной фазы $Fe_{4-y}Al_yC_x$ в пара- и феромагнитном состояниях // УФЖ. - 1992. - Т. 37. - № 9. - С. 1406-1413.
17. Моравецкий В.И., Андрищенко В.А., Шелудченко Л.М. Спин-поляризованный вариант расчета электронной структуры кластеров K-фазы в системе Fe-Al-C // УФЖ. - 1994. - Т. 39. - № 2. - С. 244-248.
18. Moravetski V.I., Andryushchenko V.A. and Sheludchenko L.M. Computer Simulation of The Electronic Structure of the $Fe_{4-y}Al_yC_x$ Carbide Phase in its Para- and Ferromagnetic States // J. Phys.Chem.Solids. - 1994. - Vol. 55. - N 2. - P. 195-200.
19. Андрищенко В.А., Моравецкий В.И., Шелудченко Л.М. Кластерное моделирование электронной структуры карбидной фазы $Fe_{4-y}Al_yC_x$ // ФГТ. - 1994. - Т. 36. - № 9. - С. 2565-2572.
20. Jonson K. H., Smith F.G., Jr. // Phys. Rev. Lett. - 1970. - V. 24. - N 4. - P. 139-142.
21. Hedin L., Lundqvist B. I. // J. Phys.C. - 1971. - V. 4. - N 14. - P. 2064-2083.
22. Barth U., Hedin L. // J. Phys. C. - 1972. - V. 5. - N 13. - P. 1629.
23. Gunnarsson O., Lundqvist B. I. // Phys. Rev. B. - 1976. - 13, N 10. - P. 4274-4298.
24. Herman F., Skillman S. // Atomic Structure Calculation. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. - 1963.
25. Slater J.C. The Calculation of Molecular Orbitals. New York: John-Wiley. 1979.
26. Andersen O. K. Linear methods in band theory. // Phys. Rev. B. - 1975. - V. 12. - P. 3060-3083.
27. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. // Phys. Rev. B. - 1964. - V. 136. - P. 864-871.
28. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. // Phys. Rev. A. - 1965. - V. 140. - P. 1133-1138.
29. Nemoshkalenko V. V., Krasovsky A. A., Antonov V. N., Antonov V. I., Fleck U., Wonn H. and Ziesche P. // Phys. Status Solidi B. - 1982. - V. 120. - P. 283.
30. Andersen O. K., Jepsen O. // Phys. Rev. Lett. - 1984. - V. 53. - P. 2571.
31. Blochl P. E., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. // Phys. Rev. B. - V. 49. - P. 16223-16233.

І.М. Іванишин

ДЕФЕКТИ У НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОМУ ТЕЛУРИДІ ОЛОВА ПРИ ТЕТРАЕДРИЧНОМУ І ОКТАЕДРИЧНОМУ РОЗМІЩЕННІ ІНДІЮ

Проведено моделювання процесів дефектоутворення у нестехіометричному телуриді олова, легованому атомарним індієм. Побудовано залежності зміни концентрації носіїв заряду та точкових дефектів у залежності від вмісту індію.

I. Вступ

Структурні і електрофізичні властивості матеріалу залежать у великій мірі від його складу та ступеня дефектності структури. Тому дослідження кристалів з широкою областю нестехіометричної фази є дуже актуальним. Телурид олова характеризується широкою (~0,9-1 ат.%) односторонньою областю гомогенності, зміщеною на сторону надлишку телуру. Максимум на кривій плавкості при 870 К відповідає складу 50,4 ат.% Te ($\text{Sn}_{0,984}\text{Te}$) [1]. Зменшення параметру ґратки з підвищенням вмісту телуру у межах області (a (Å) = 6,3278-0,0354 (x -50 і зростання концентрації дірок пов'язують із вакансіями у металевій підґратці [2].

Структура SnTe являє собою гранецентровану кубічну ґратку типу NaCl, просторова група $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. В елементарній комірці міститься 4 формульні одиниці. Аніони телуру утворюють найщільнішу кубічну упаковку. Між атомами, що утворюють найщільніші упаковки,

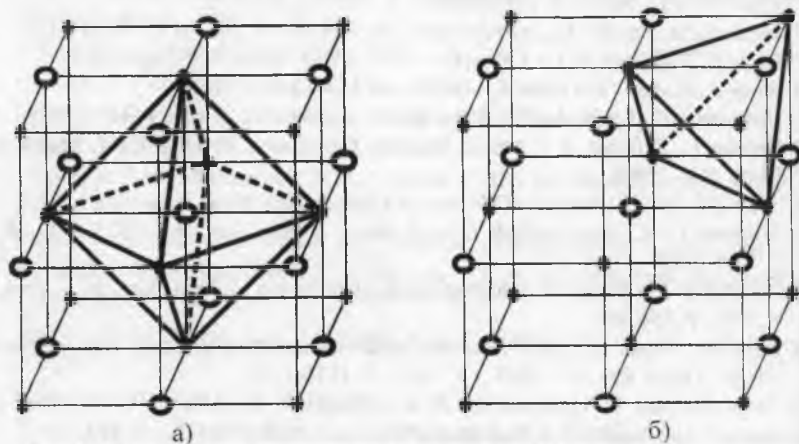


Рис.1. Кристалічна структура монотелуриду олова з октаедричними (а) і тетраедричними (б) пустотами:

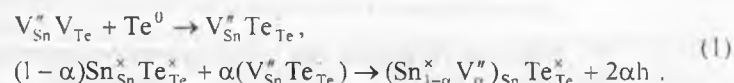
● - Te, ○ - Sn.

знаходяться октаедричні і тетраедричні порожнини (рис.1) радіусами відповідно, визначеними геометричним способом. На n куль найщільнішої упаковки припадає n октаедричних (рис.1а) і $2n$ тетраедричних порожнин (рис.1б). При стехіометричному складі сполуки SnTe всі октаедричні пустоти підґратки телуру заповнені атомами олова. У випадку нестехіометрії деяка частина цих пустот залишається незаповненою. Тетраедричні ж пустоти, як правило, є незайнятими. Домішкові атоми можуть розміщатися як в октаедричних позиціях (структури заміщення), так і в тетраедричних позиціях (структури вкорінення) [3].

II. Кристалоквазіхімічний опис нестехіометричного телуриду олова

Проблема хімічних формул для опису реальних фаз і рівнянь реакцій за останні роки піддавалася багаторазовому перегляду. Одною з причин була необхідність відобразити існування сполук змінного складу і недопустимість розрахунку без введення нецілочисельних стехіометричних індексів. Кристалоквазіхімічний метод опису процесів дефектоутворення полягає у накладанні кристалоквазіхімічного кластеру на основну матрицю. Кристалоквазіхімічний кластер отримуємо накладанням кристалохімічних складових на антиструктуру сполуки SnTe ($V_{\text{Sn}}^{\#} V_{\text{Te}}^{\#}$) [4].

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного телуриду олова з надлишком телуру у границях області гомогенності описується такими рівняннями:

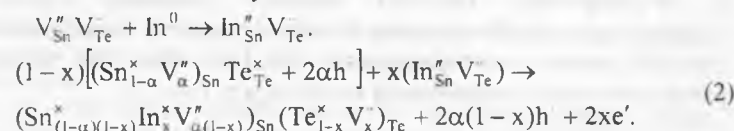


Тут $V_{\text{Sn}}^{\#}$ – двократноіонізована негативна вакансія олова (катіонна вакансія), $V_{\text{Te}}^{\#}$ – двократноіонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія), α – відхилення від стехіометрії.

Як бачимо, нестехіометрія монотелуриду олова пов'язана з надлишком телуру і обумовлена катіонними вакансіями.

III. Дефектоутворення при октаедричному розміщенні

Кристалоквазіхімічний опис дефектоутворення при реакції заміщення індієм атомів олова у SnTe має вигляд:



Отже, локалізація атомів індію у катіонних вакансіях супроводжується поряд із зменшенням останніх, як аніонних вакансій, так і дефектів нового типу – домішкових атомів заміщення [5]. Окрім цього, заповнюючи катіонні вакансії, атоми In зменшують концентрацію основних носіїв, проявляючи донорні властивості (рис.2).

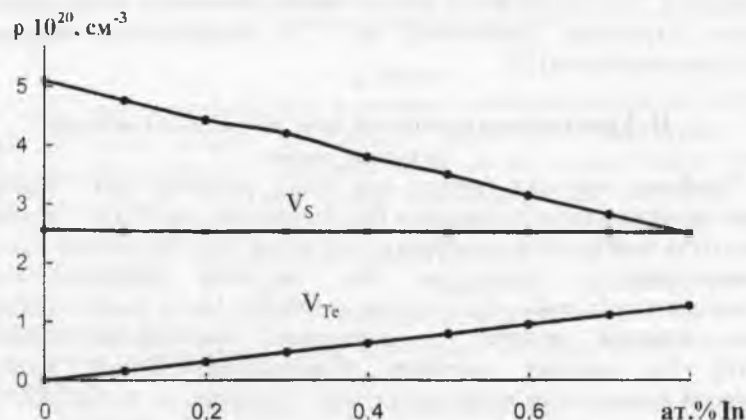


Рис.2. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів від вмісту In у сполуці SnTe при реакції заміщення.

IV. Дефектоутворення при тетраедричному розміщенні

У випадку реакції вкорінення, врахувавши рівняння електронейтральності, маємо:

$$\begin{aligned} V_{Sn}'' V_{Te} + In^0 &\rightarrow V_{Sn}'' V_{Te} (In^x)_i \rightarrow V_{Sn}''' V_{Te} (In^-)_i, \\ (1-y) [(Sn_{1-\alpha}^x V_{\alpha}'')_{Sn} Te_{Te}^x + 2\alpha h] + y (V_{Sn}''' V_{Te} (In^-)_i) &\rightarrow \\ (Sn_{(1-\alpha)(1-y)}^x V_{\alpha(1-y)}'' V_y'')_{Sn} (Te_{1-y}^x V_y)_{Te} (In_y^x)_i + (2\alpha(1-y) + 2y)h. \end{aligned} \quad (3)$$

Поява негативних чотиризарядних вакансій олова свідчить про присутність в основній матриці крім Sn^{2+} і Sn^{4+} , що є цілком ймовірним [6]. Як показує кристалоквазіхімічне рівняння, локалізація атомів індію у тетраедричних пустотах щільної упаковки атомів телуру супроводжується збільшенням кількості дефектів акцепторного типу у підґратці олова – чотиризарядних вакансій олова, що призводить до різкого зростання концентрації носіїв заряду (рис. 3).

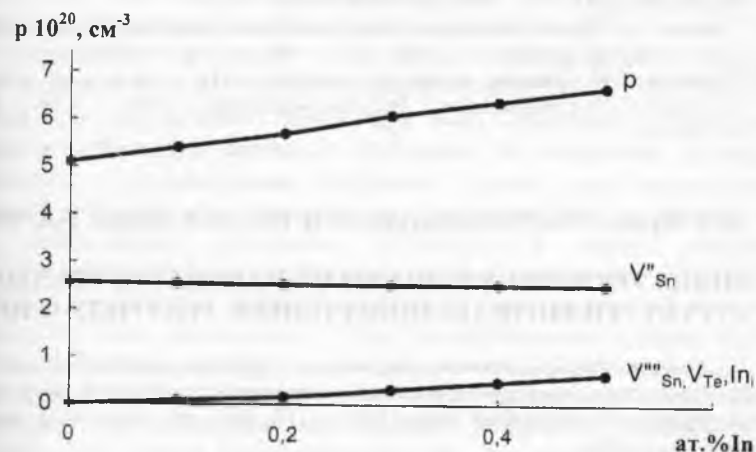


Рис.3. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів від вмісту In у сполуці SnTe при реакції вкорінення.

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічний механізм опису процесів дефектоутворення в нестехіометричному SnTe.
2. Показано, що при реакції заміщення атоми індію призводять до зменшення дефектності структури, займаючи вакантні катіонні вузли і тим самим до зменшення концентрації основних носіїв.
3. При реакції вкорінення атоми індію виступають у ролі акцепторних центрів і призводять до додаткової генерації як катіонних, так і аніонних вакансій, що є причиною значного спотворення кристалічної ґратки.

Автор висловлює вдячність проф. Фрейку Д.М. за постановку наукової проблеми та цінні зауваження.

In this article the modelling of defect formation processes in nonstoichiometric telluride of tin doped by different doses of atomic indium is made, the concentration dependences of charge carriers concentration and point defects versus a dose of indium are constructed.

1. Рогачева Е.И., Горне Г.В., Жигарева Н.К., Иванова А.Б. Область гомогенности монотеллурида олова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27. – №1. – С.267–270.
2. Brebrick R.F. Composition Stability Limits for the Rocksalt-Structure Phase $(Pb_{1-y}Sn_y)_{1-x}Te_x$ from Lattice Parameter Measurements // J. Phys. Chem. Solid. – 1971. – V.32. – №2. – P.551–562.

3. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа. – 1982. – 528 с.
4. Лисняк С.С. Кристаллоквахимическая модель исследований в химии твердого тела // Неорган. материалы. – 1992. – Т.29. – №9. – С.1913–1917.
5. Рогачева Е.И. Влияние индия на свойства SnTe с различной степенью отклонения от стехиометрии // Неорган. материалы. – 1983. – Т.19. – №4. – С.573–578.

Д.М. Фрейк, Л.Й. Межиловська, М.В. Пиц, В.В. Борик, Г.Д. Матеїк

ВПЛИВ ТЕРМІЧНИХ ВІДПАЛІВ НА ПАРАМЕТРИ РЕАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ ОЛОВА

Методими двокристалльної рентгенівської дифрактометрії досліджено зміни параметри кристалічної ґратки, областей когерентного розсіювання, мозаїчності і мікроефективності епітаксіальних плівок SnTe / (111) BaF₂ при термічному відпалі у вакуумі і на повітрі.

I. Вступ

Пильне вивчення телуриду олова пов'язане з перспективним використанням сполук на його основі у джерелах та приймачах інфрачервоного випромінювання, термоелектричних пристроях [1-3].

Властивості тонкоплівкового матеріалу, що визначають їх області функціонування, завдячують стану їх кристалічної структури та її змінам під впливом зовнішніх факторів [4].

Метою цієї роботи є вивчення впливу термічних відпалів у вакуумі і на повітрі на основні структурні параметри епітаксіальних плівок телуриду олова.

II. Спосіб вирощування плівок і методики їх дослідження

Порівняно низькі температури плавлення SnTe ($T=1063$ K), а також незначна його дисоціація на компоненти (Sn, Te₂) і мала ймовірність утворення димерів (Sn₂Te₂) при випаровуванні [5] сприяють успішному використанню вакуумних термічних методів осадження тонкоплівкового матеріалу [4].

Для вирощування тонких плівок телуриду олова нами використаний спосіб вирощування у вакуумі із парової фази методом гарячої стінки [4]. В якості навіски були наперед синтезовані кристали р-SnTe із концентрацією дірок $\sim 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Температурні інтервали процесу вирощування варіювалися у таких межах: температура випаровування $T_B=720-950$ K; температура стінок камери $T_C=750-1000$ K; температура підкладок $T_P=400-700$ K. Підкладками були свіжі сколи (111) монокристалів BaF₂. Швидкість росту плівок SnTe складала ~ 3 нм·с⁻¹, а їх товщина 5-8 мкм.

Стала ґратки епітаксіальних плівок SnTe визначалася модифікованим методом Бонда із точністю $\Delta a = \pm 0,0001$ Å [6].

Параметри реальної структури епітаксіальних плівок досліджувалися методом двокристалльної спектrometerії [7]. Дифракційні спектри від епітаксіальних плівок при θ -2 θ скануванні (одночасне синхронне обертання зразка і лічильника з подвоєною кутовою швидкістю) і ω -сканування (обертання зразка при нерухомому лічильнику) знімали на двокристалльному спектрометрі, змонтованому на базі рентгенівської установки ДРОН-3,0. В якості джерела випромінювання використовували рентгенівські трубки типу 2.5БСВ-29 із мідним антикатодом. Монохроматором служив досконалий кристал кремнію (густина дислокацій $\sim 10^5$ м⁻²) з відбиваючою гранню (111). Відстань "фокус трубки – монохроматор", "монохроматор – досліджуваний зразок", "зразок – лічильник" складали 0,7; 0,5 і 0,3 м відповідно. Для зменшення вертикальної розбіжності падаючого і дифрагованого пучків випромінювання, які викликають асиметричне розмиття ліній, використовували систему Соллера [7]. Інтенсивність дифрагованого випромінювання реєстрували сцинтиляційним лічильником БДС-6. Час обрахунку імпульсів на точці складав 100 с. Зйомки здійснювали за схемою (n, -m) у режимі симетричного відбивання за Бреггом (рис. 1). Для кріплення зразків використовували приставку ГП-2.

Структурні параметри плівок (розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) L_1 і L_2 у напрямку дифракційного вектора і по нормалі до нього, неоднорідність $\epsilon = \langle \Delta d/d \rangle$ міжплощинних відстаней, кутова розорієнтація α) визначали аналізом дифракційного розширення кривих рентгенівського відбивання (111) і (222) згідно співвідношень [8]:

$$L_1 = \frac{2\lambda(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}{\beta_1^{\theta-2\theta} \cos\theta_1 \sin\theta_2 - \beta_2^{\theta-2\theta} \cos\theta_2 \sin\theta_1}, \quad (1)$$

$$L_2 = \frac{2\lambda(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}{(\beta_1^\omega - \beta_2^\omega)(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\beta_1^\omega \sin\theta_1 - \beta_2^\omega \sin\theta_2}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)}, \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{\beta_1^{\theta-2\theta} \cos\theta_1 - \beta_2^{\theta-2\theta} \cos\theta_2}{2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2)}, \quad (4)$$

де λ і θ_1 , θ_2 – довжина хвилі і бреґівські кути для двох порядків відбивання, $\beta_1^{\theta-2\theta}$, $\beta_2^{\theta-2\theta}$, і β_1^ω , β_2^ω – фізичне розширення дифракційних

кривих при ресстрації двох порядків відбивання для θ - 2θ - і ω -скануванні відповідно.

Оцінка густини дислокацій на субграницях кристалітів проводилася за співвідношенням [7]:

$$\rho_L = 3\pi/L^2, \quad (5)$$

де n – число дислокацій на кожній грані блока, які потрібно визначити або задавати. Ми знаходили нижню границю $\rho_L(n=1)$. По цій моделі передбачається що в об'ємі блоків дислокацій мало і ними можна знехтувати.

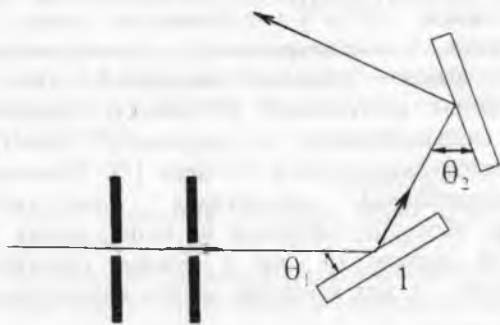


Рис. 1. Схема методу двокристалного спектрометра у режимі симетричного відбивання за Бреггом.

Густину дислокацій всередині блоків визначали із виразу [7]:

$$\rho_\epsilon = \frac{K (2\epsilon)^2}{F b^2}, \quad (6)$$

Тут F – число, яке враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при її взаємодії з іншими дислокаціями. При $F=1$ можна оцінити верхню границю ρ_ϵ ; K – множник, для гвинтових дислокацій ГПК-кристалів дорівнює 16; b – модуль вектора Бюргерса.

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Епітаксійні плівки SnTe являли собою мозаїчні кристали з орієнтацією площинами октаедра (111) або куба (100) паралельно (111) фтористому барію з блоками мозаїки $b=2 \cdot 10^{-2} \dots 10^{-4}$ мкм, мозаїчністю $\alpha=3 \dots 20'$ відповідно.

3.1. Відпал епітаксійних плівок у вакуумі і витримка на повітрі

При витримці таких зразків на повітрі спостерігається деяке зменшення параметра ґратки. Наступний відпал плівок у вакуумі при 710 К протягом 1 год. значно збільшує період кристалічної ґратки, змінює півширину дифракційних кривих, обумовлених зменшенням мікродеформацій ϵ і ростом областей когерентного розсіювання у площині плівки L_2 (рис. 2).

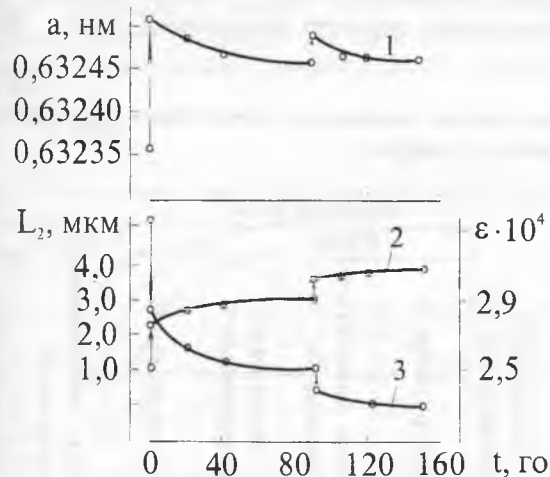


Рис. 2. Залежність структурних параметрів епітаксійних плівок SnTe з орієнтацією (111)/(111) BaF₂ від часу витримки на повітрі при 300 К після відпалу у вакуумі: 1 – параметр кристалічної ґратки (a); 2 – область когерентного розсіювання у площині плівок (L_2); 3 – мікродеформація (ϵ). Стрілками показано відпал плівок у вакуумі.

Витримка на повітрі при кімнатній температурі відпалених у вакуумі плівок обумовлює деяке зменшення періоду ґратки і покращення субструктурних параметрів L_2 , ϵ (рис. 2). ОКР у напрямку, перпендикулярному площині зразка L_1 , і мозаїчність α у межах похибки експерименту не змінюються. Наступні відпали плівок у вакуумі і витримка їх на повітрі призводять до таких самих змін структурних характеристик (рис. 2). Проте, відносна зміна параметрів, що визначалися, значно менша, ніж у першому випадку (табл. 1).

При відпалі у вакуумі і витримці на повітрі зразки з орієнтацією (100) || (111) BaF₂ мають більш істотну зміну параметра кристалічної ґратки, ніж з орієнтацією площиною октаедра (111) паралельно поверхні підкладок, які характеризуються більш досконалою структурою (табл. 1).

Отримані результати пояснюються особливостями Р-Т-Х-діаграм, процесами взаємодії телуриду олова з киснем і сублімацією телуру [5]. Відпал плівок у вакуумі при температурах, що перевищують температуру осадження, приводить до часткової сублімації надстехіометричного телуру і адсорбованого кисню, що і обумовлює ріст параметра кристалічної ґратки. Витримка зразків на повітрі сприяє насиченню їх киснем, розчиненню його у ґратці телуриду олова, внаслідок чого зменшується параметр кристалічної ґратки (рис. 2, табл.1).

Таблиця 1

Основні субструктурні параметри епітаксійних плівок SnTe і їх відносна зміна при відпалі у вакуумі.

Орієнтації плівок	Вихідні значення			Відносні зміни					
	Параметр ґратки, Å	Область когерентного розсіювання, мкм	Неоднорідна мікродеформація 10^4	I відпал			II відпал		
				Параметр ґратки, %	Область когерентного розсіювання, %	Неоднорідна мікродеформація %	Параметр ґратки, %	Область когерентного розсіювання, %	Неоднорідна мікродеформація, %
SnTe, (111)	6,324	1,10	3,34	+0,025	+120,9	-14,97	+0,005	+12,9	-4,17
SnTe, (100)	6,305	0,12	1,71	+0,259	+25,0	-11,11	+0,063	+17,65	-10,34

3.2. Відпал епітаксійних плівок на повітрі

Кінетика субструктурних змін у досліджуваних зразках істотно залежить від температури і тривалості термообробки. При низьких температурах відпалу ($T_0 < 500$ K) змін субструктурних параметрів у межах експериментальної похибки не спостерігається (рис. 3 крива 1). Підвищення температури витримки сприяє інтенсифікації структурних перетворень у відпалюваних плівках. Так, для прикладу, п'ятнадцятигодинне експонування зразків приводить до значного укрупнення окремих субзерен $b=220$ і $b=250$ мкм для температур 560 і 730 K відповідно (рис. 3, а – криві 2, 3). При цьому кристалографічні орієнтації субзерен покращуються на протязі перших 20 год. від початку відпалу для $T_0=560$ K і 8 год. – для $T_0=730$ K (рис. 3, б – криві 2, 3). Наступне підвищення T_0 викликає незначне збільшення міжблочних орієнтацій. З підвищенням температури відпалу ($T_0 > 770$ K) ізотермі субструктурних характеристик мають більш складний вигляд. На кривій

$b=f(t)$ є максимум при $t=4$ год. (рис. 3, а – крива 4), а на залежності $\alpha_{\max}=f(t)$ виявлено два екстремуми – мінімум при $t=0,5$ год. і максимум при $t=4$ год. для $T_0=850$ K (рис. 3, б – крива 4).

Отримані експериментальні результати можна пояснити рекристалізаційними процесами. Структурні зміни, що відбуваються при цьому у досліджуваних об'єктах сприяють зменшенню повної енергії системи "підкладка – плівка". Якщо при первинній рекристалізації сформовані блоки ростуть більш менш рівномірно (рис. 3, б). То при вторинній рекристалізації швидкість росту окремих субзерен домінує (рис. 3, в).

b , мкм

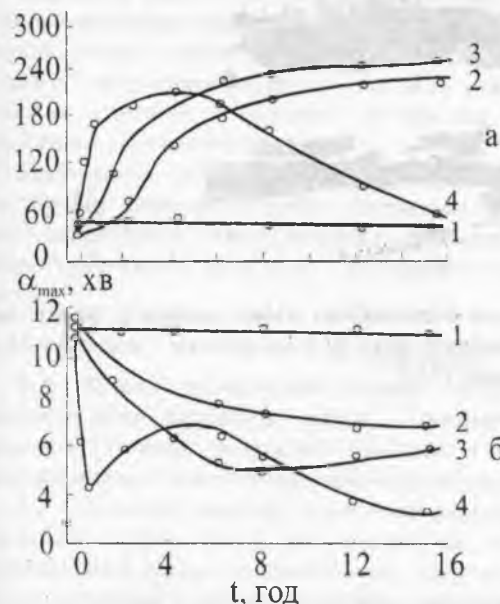


Рис. 3. Залежність розмірів блоків мозаїки (а) і максимальних міжблочних орієнтацій (б) у плівках телуриду олова на BaF_2 від часу експонування на повітрі при температурах T_0 , K: 1 – 470, 2 – 560, 3 – 750, 4 – 850.

Це оправдано їх більш низькою енергією у порівнянні з основною матрицею плівкового матеріалу. Аналіз експериментальних даних (рис.3, 4) дозволяє констатувати, що значний внесок процесів вторинної рекристалізації у субструктуру плівок спостерігається після 12-, 8- і 0,5-годинного відпалу при температурах 560, 730 і 850 K відповідно. Зсув мінімуму на кривій $\alpha_{\max}=f(t)$ у бік менших часів при підвищенні T_0

(рис.3, б) свідчить, що процеси рекристалізації при цьому значно прискорюються.

Характер зміни розмірів блоків з часом експонування зразків при $T_0=850\text{ K}$ (рис. 3, а – крива 4) обумовлений утворенням оксидної фази, яка "поглинає" матеріал вихідної матриці.

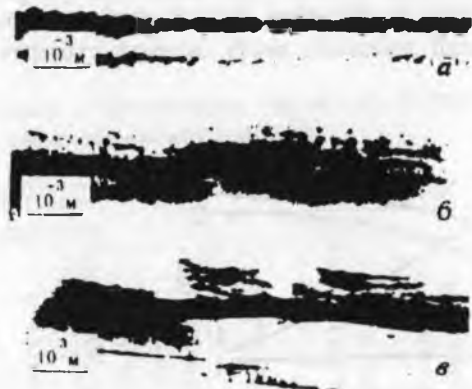


Рис. 4. Топографи епітаксійних плівок телуриду олова: вихідного (а), відпалених при 730 K на протязі 7 год. (б) і 15 год. (в). Відбивання (222).

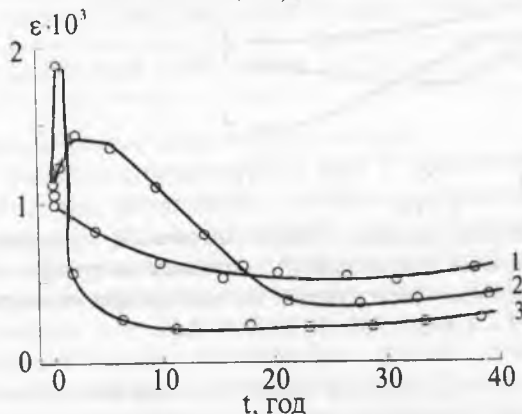


Рис. 5. Залежність неоднорідної мікродеформації у плівках телуриду олова від часу відпалу на повітрі при температурах T_0 , K: 1 – 670, 2 – 770, 3 – 820.

Величина неоднорідної мікродеформації ϵ у відпалюваних зразках залежить складним чином від часу і температури експонування їх на повітрі (рис. 5). Так при $T_0=670\text{ K}$, яка не приводить до зміни фазового складу конденсату, ϵ зменшується від $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $0,5 \cdot 10^{-3}$ за перші 20 год. відпалу. Подальша витримка зразків при цій температурі не приводить до істотних змін неоднорідної мікродеформації (рис. 5). З підвищенням T_0 на функціональних залежностях $\epsilon=f(t)$ існують максимуми, які відповідають двофазності конденсату (рис. 5). Після екстремальних значень ϵ зменшується з часом відпалу, і надалі має місце стабілізація цього параметра (рис. 5).

Отримані результати пояснюються тим, що утворені у матриці вихідного матеріалу острівки оксидної фази постійно розростаються по поверхні плівки з часом ізотермічного відпалу. Взаємодія кристалітів вихідного і окисленого матеріалу, для яких кристалічні ґратки належать до різних сингоній з різними постійними ґраток, призводить до напруженого стану конденсату.

Проведення дослідження реальної структури плівок при їх термообробці дозволяє вибрати оптимальні режими відпалу зразків з метою покращення їх структурних параметрів, а також визначити температурно-часові інтервали структурної стабільності епітаксійних структур.

IV. Висновки

4.1. Відпал епітаксійних плівок телуриду олова у вакуумі обумовлює ріст параметра ґратки, а витримка на повітрі – до її зменшення. Отримані результати пов'язані з реєструванням телуру у першому випадку і насиченням основної матриці киснем – у другому.

4.2. Складний характер залежності параметрів реальної структури епітаксійних плівок SnTe при відпалі на повітрі пов'язаний як із внутріфазовими (рекристалізація), так і фазовими (утворення оксидних сполук) процесами старіння мозаїчного кристалу.

4.3. Показано, що при відпалі у вакуумі і витримці на повітрі епітаксійні плівки SnTe із орієнтацією $(100)\|(111)\text{ BaF}_2$ зазнають істотнішу зміну параметрів субструктури, ніж із орієнтацією $(111)\|(111)\text{ BaF}_2$, які відзначаються завершеною кристалічною структурою.

Both the changes of parameter of a crystalline lattice and the fields of a coherent dispersion, mosaic structure and microstrain of epitaxial films SnTe / (111) BaF₂ at thermal annealing in vacuo and on air is research at the methods of two times crystals of a X-ray diffractometry.

1. Сизов Ф.Ф. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе // Зарубежная электронная техника. – 1977. – 24. – С. 3-48.

- Бойкин Н.И., Кутюлин С.А. Физико-химические свойства соединений $A^{IV}B^{VI}$, сегнетоэлектриков и основы изготовления ИК-приемников // Обзоры по электронной технике. Микроэлектроника. – 1979. – №1 (615). – С. 3-67.
- Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
- Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа. – 1988.
- Фреик Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пип М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай. 1999. – 183 с.
- Bond W.L. Precision lattice constant determination // Acta Cryst. – 1960. – V. 13. – № 10. – P. 814-818.
- Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 423 с.
- Михайлов И.Ф., Алавердова О.Г., Фуко М.Я. Методика изучения структурного совершенства монокристаллов путем анализа уширения рентген-дифракционных кривых // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46. – №1. – С. 27-31.

В.М. Кланічка, Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ GeTe-PbTe

Досліджено залежність питомої електропровідності (σ), коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$) чистого твердого розчину GeTe-PbTe і легованого $(Bi,Sb)_2Te_3$ від складу. Визначено склади, що характеризуються максимальними значеннями термоелектричних параметрів. Запропоновано кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми сполук.

І. Вступ

Телурид германію служить основною матрицею для створення великої групи термоелектричних матеріалів, що функціонують в інтервалі температур 600-900 K [1].

Сполука GeTe характеризується значними відхиленнями від стехіометрії у бік халькогену і, як наслідок, високою концентрацією власних дефектів (вакансій германію V_{Ge}) і носіїв заряду р-типу (10^{20} - 10^{21} см⁻³) [1].

З метою зменшення концентрації дірок у GeTe і досягнення оптимальних значень термоелектричних параметрів матеріалу використовують тверді розчини на його основі. Так, згідно робіт [2,3], телуриди германію і свинцю утворюють неперервний ряд твердих розчинів, які є стійкими в області температур 820-970 K (рис.1).

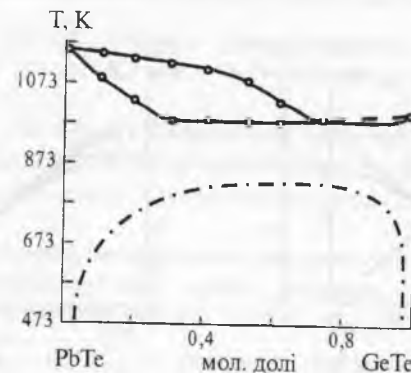


Рис.1. Діаграма стану системи GeTe – PbTe [1].

При нижчих температурах вони розпадаються з утворенням суміші двох фаз: обмеженого твердого розчину на основі PbTe і обмеженого твердого розчину на основі GeTe (рис.1).

Зауважимо також, що високими термоелектричними параметрами визначаються також тверді розчини $(Bi,Sb)_2Te_3$ [4]. Тому можна очікувати значного покращення термоелектричних характеристик телуриду германію за одночасного введення як PbTe, так і $(Bi,Sb)_2Te_3$.

В даній роботі проаналізовано залежність термоелектричних параметрів твердих розчинів на основі телуриду германію (GeTe-PbTe, GeTe-PbTe: $(Bi,Sb)_2Te_3$) від складу. Методами кристалоквазіхімії описано дефектний стан кристалів.

ІІ. Експеримент і результати

Зразки для дослідження синтезували із окремих елементів високого ступеня чистоти (не нижче 99,999 % основного компонента) у вакуумованих (10^{-4} - 10^{-3} Па) кварцових ампулах. Після чого синтезований матеріал піддавався гомонізуючому відпалу при температурах, що відповідають стабільним станам твердого розчину, на протязі 400-450 год. із наступним гартуванням у крижаній воді. Фазовий аналіз зразків проводили методами диференціального термічного аналізу, рентгенографії. Термоелектричні параметри визначали компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях. Встановлено, що рівноважні сплави $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ після відпалу мають такі параметри: збільшення вмісту телуриду свинцю веде до зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і зменшення питомої електропровідності (σ) та коефіцієнта теплопровідності (χ) (рис.2).

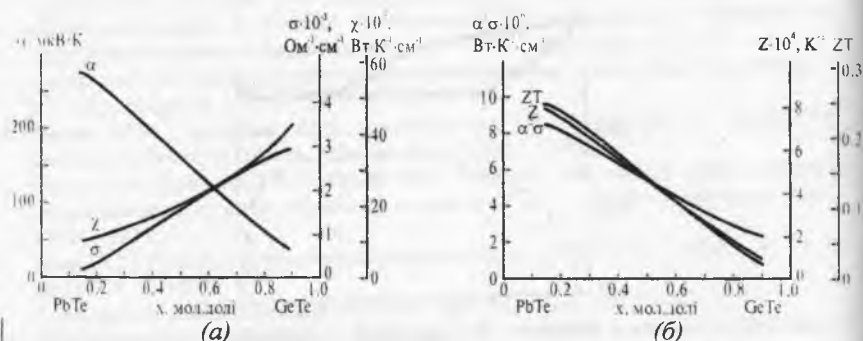


Рис.2. Залежність термоелектричних параметрів (а: коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомої електропровідності (σ), коефіцієнта теплопровідності (χ); б: питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$), термоелектричної добротності (Z), безрозмірної термоелектричної добротності (ZT)) твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$.

Введення легуючої домішки у вигляді комплексу $(Bi_{0,83}Sb_{0,17})_2Te_3$ до твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ приводить до того, що електропровідність проходить через мінімум, а коефіцієнт термо-е.р.с. має максимум (рис.3).

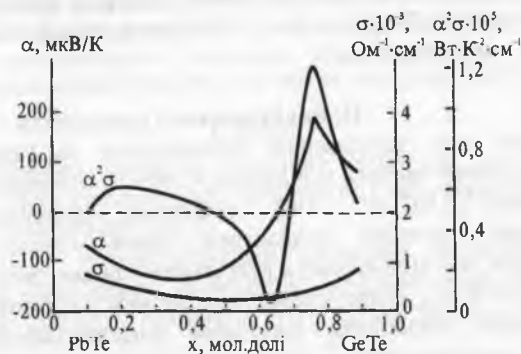


Рис.3. Залежність термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-е.р.с. (α), питомої електропровідності (σ) та питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$)) твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ легованого ~ 4 мол. % $(Bi_{0,83}Sb_{0,17})_2Te_3$.

Причому, дірковий матеріал має більше значення коефіцієнта термо-е.р.с. (α) і питомої термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$), ніж

електронний (рис.3). Питома термоелектрична потужність складає $1,2 \cdot 10^{-5}$ і $0,6 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻¹·К⁻² при $x=0,75$ і $0,2$ відповідно (рис.3).

III. Кристалоквазіхімія дефектної підсистеми

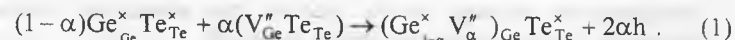
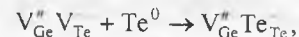
Метод кристалоквазіхімічного підходу полягає у суперпозиції кристалохімічного складу із основною матрицею [5].

3.1. Дефекти у нестехіометричному телуриді германію.

Кристалоквазіхімічний склад телуриду германію отримаємо накладанням кристалохімічного складу на антиструктуру основної матриці $V_{Ge}''V_{Te}$, де V_{Ge}'' - двократно іонізована негативна вакансія

германію (катіонна вакансія); V_{Te}'' - двократно іонізована позитивна вакансія телуру (аніонна вакансія).

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного GeTe із надлишком телуру (p-GeTe) у границях області гомогенності записується за допомогою таких рівнянь:

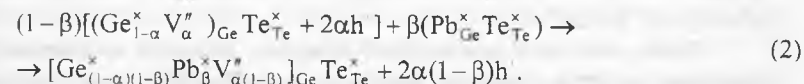


Тут α -відхилення від стехіометрії. Як бачимо, збагачений телуrom GeTe містить у катіонній підгратці значну кількість власних дефектів – заряджених вакансій германію і дірок (1).

3.2. Дефекти у твердому розчині GeTe-PbTe.

Розглянемо, як впливає утворення твердих розчинів на дефектну підсистему і зміну термоелектричних параметрів матеріалу.

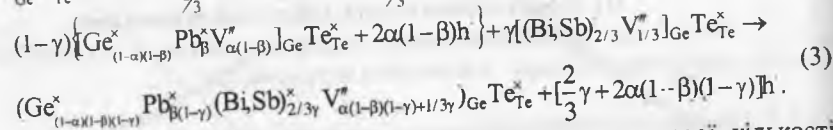
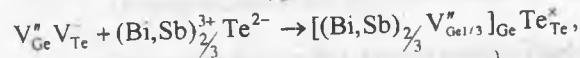
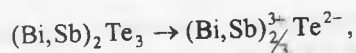
Процеси дефектоутворення при введенні PbTe можна описати:



Таким чином, у нашому випадку маємо значне зменшення концентрації катіонних вакансій і дірок. Зменшення концентрації вільних носіїв є причиною зростання коефіцієнта термо-е.р.с. і зменшення питомої електропровідності твердого розчину р-типу, що і спостерігається на експерименті (рис.2).

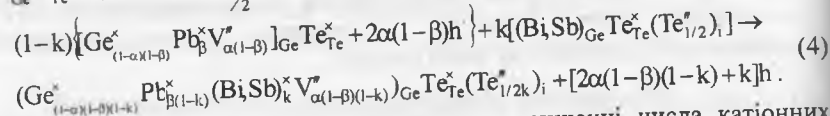
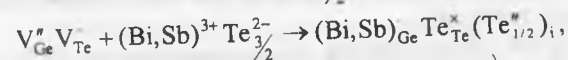
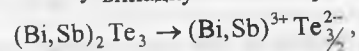
3.3. Дефекти у легovanому твердому розчині GeTe-PbTe: $(Bi,Sb)_2Te_3$

Утворення твердих розчинів із погляду кристалоквазіхімії може реалізуватися двома шляхами: із збереженням стехіометрії у легуючій сполуці за халькогеном (X) і за металом (M). У випадку стехіометрії за телуrom (X):



Отже, легування приводить до утворення додаткової кількості катіонних вакансій $(1/3\gamma)$, і пов'язаної із ними концентрації вільних носіїв (3).

У випадку стехіометрії за металом (M):



концентрація вільних носіїв зростає при зменшенні числа катіонних вакансій. Крім того, вкорінюється телур (4).

IV. Висновки

Показано, що у твердих розчинах на основі p-GeTe із збільшенням вмісту телуриду свинцю має місце зростання коефіцієнта термо-е.р.с. і зменшення питомої електропровідності.

Легування твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(GeTe)_x$ $(Bi, Sb)_2 Te_3$ веде до значного покращення термоелектричних параметрів матеріалу. Максимальні значення питомої термоелектричної потужності мають сплави: $x=0,75$ (p-тип), $\alpha^2\sigma=1,2 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻¹·К⁻²; $x=0,2$ (n-тип), $\alpha^2\sigma=0,6 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻¹·К⁻².

Методами кристаллохімії описана дефектна підсистема як у кристалах p-GeTe, твердих розчинах p-GeTe-PbTe, так і легуваних $(Bi, Sb)_2 Te_3$.

Is explored the dependence both of a specific conductivity (σ), coefficient thermoelectromotive force (α), and specific thermoelectric power ($\alpha^2\sigma$) of pure solid solution GeTe-PbTe and doped $(Bi, Sb)_2 Te_3$ from a composition. It is offered crystalline-quasichemistry exposition of a defect subsystem of compositions, the compositions are spotted, which one are characterized by maximum ratings of thermoelectric parameters.

1. Абрикосов Н.Х., Шалимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. М.: Наука, 1975. – 131 с.

2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф. Исследование свойств сплавов в процессе распада твердого раствора GeTe-PbTe//Неорганические материалы. – 1981. – Т.17. – №3. – С. 545-546.
3. Леонов Б.В. Электрические свойства сплавов $GexPb1-xTe$ и $GexSn1-xTe$ // Неорганические материалы. – 1984. – Т.20. – №4. – С.683.
4. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломеец Л.А., Арутюнова Л.Л. Исследование свойств твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы в процессе образования упорядоченных структур// Неорганические материалы. – 1979. – Т.15. – №3. – С. 400-402.
5. Лисняк С.С. Кристаллоквахимическая модель исследований и химии твердого тела//Неорганические материалы. – 1992. – Т.29. – №9. – С.1913-1917.

Я.П.Салій

ПОБУДОВА ДОВІРЧОЇ ОБЛАСТІ НЕЛІНІЙНОЇ ЗА ПАРАМЕТРАМИ ЗАЛЕЖНОСТІ

Запропоновано і реалізовано на комп'ютері алгоритм розрахунку довірчої області для довільної апроксимуючої експериментальні дані нелінійної за параметрами функції.

Границя довірчої області розраховується для сукупності рівномірно розташованих абсцис. В кожній абсцисі для деякої послідовності ординат здійснюється перевірка належності довірчій області кожної точки кривої, близької до оптимальної. Ординати задаються з рівномірним кроком, який визначає точність знаходження границь. Перша ордината вибирається на оптимальній кривій. Зміст перевірки полягає в тому, щоб визначити, чи існує така крива, що проходить через задану точку (x, y) , сума квадратів нев'язок для якої S' менша S – суми квадратів нев'язок кривих, дотичних до границь довірчої області. Очевидно, що через задану точку можна провести нескінченне число кривих, однак з цієї множини необхідно вибрати таку послідовність, для якої послідовність сум квадратів нев'язок S'_n сходилась би до деякої $S'_{min}(x, y)$. Якщо для деякого значення елемента послідовності S'_n виявиться, що воно менше S , то це означає, що точка, яка перевіряється, лежить всередині області, і далі здійснюється перевірка наступної ординати. Так діємо, поки для деякої ординати не виявиться, що досягнуто S'_{min} і воно більше S . Цю ординату з точністю до кроку будемо вважати ординатою точки, що відповідає границі довірчої області. Виконавши розрахунок за цим алгоритмом для всього ряду абсцис, одержимо граничні точки довірчої області. Таким чином, алгоритм розрахунку довірчої області зведено до побудови монотонно спадної послідовності S'_n .

Опишемо на прикладі трьохпараметричної експоненційної залежності реалізований у програмі Region алгоритм побудови послідовності S'_n для деякої точки (x, y) .

Виходячи з того, що через задану точку має проходити шукана експонента

$$y = a + b e^{cx}, \quad (1)$$

визначимо один з її параметрів, наприклад, a через координати цієї точки

$$a = \bar{y} - b e^{c \bar{x}}. \quad (2)$$

Використовуючи цей вираз для a , розрахуємо суму квадратів нев'язок S' для експоненти, що проходить через точку (x, y) :

$$S' = \sum \{y_i - \bar{y} - b(e^{c x_i} - e^{c \bar{x}})\}^2. \quad (3)$$

Виходячи з цього виразу, легко утворити необхідну послідовність S'_n , якщо здійснити деяким способом мінімізацію $S'(b, c)$ за аргументами b і c .

Необхідною умовою мінімуму є рівність нулю похідних за аргументами. Запишемо одержану систему рівнянь:

$$\partial S' / \partial b = -2 \sum \{y_i - \bar{y} - b(e^{c x_i} - e^{c \bar{x}})\} (e^{c x_i} - e^{c \bar{x}}) = 0, \quad (4)$$

$$\partial S' / \partial c = -2 \sum \{y_i - \bar{y} - b(e^{c x_i} - e^{c \bar{x}})\} b(x_i e^{c x_i} - \bar{x} e^{c \bar{x}}) = 0. \quad (5)$$

Ці компоненти аргумента використано у пошуку $S_{\min}$ методом градієнтного спуску. Для зменшення числа аргументів і, відповідно, збільшення швидкості спуску будемо рахувати перше рівняння зв'язком на аргументи. У це рівняння b входить лінійно.

Таблиця

Параметри оптимальних апроксимуючих залежностей концентрації носіїв заряду та їх мінімальні та максимальні допустимі межі для 90% довірчої області, а також параметри деяких допустимих залежностей, близьких за величинами параметрів

	$n(T_n), 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$n(T_{Se}), 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $T_n=540\text{K}$	$n(T_{Se}), 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $T_n=580\text{K}$
$a, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$1.87 < 3.24 < 8.22$	$0.43 < 1.29 < 1.95$	$0.008 < 0.307 < 1.96$
$\ln(b), 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$3.22 < 4.38 < 7.18$	$2.11 < 4.55 < 5.80$	$1.93 < 3.25 < 4.86$
$c, \text{ K}$	$-3.74 < -1.79 < -0.62$	$-2.48 < -1.67 < -0.62$	$-1.71 < -1.06 < -0.36$
параметри допустимих залежностей			
$a, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	2.0	0.9	0.6
$\ln(b), 10^{18} \text{ см}^{-3}$	7.2	3.8	4.0
$c, \text{ K}$	-3.7	-1.5	-1.3

Виразивши з нього b через c і підставивши в (3) і (5), одержимо функцію $S'(c)$ і градієнт від неї, що залежать тільки від одного аргумента. Для переходу до нового значення аргумента c віднімаємо від попереднього значення величину, пропорційну градієнту. Умовою досягнення $S_{\min}$ вважаємо виконання нерівності: модуль градієнта S' менший 10^{-8} .

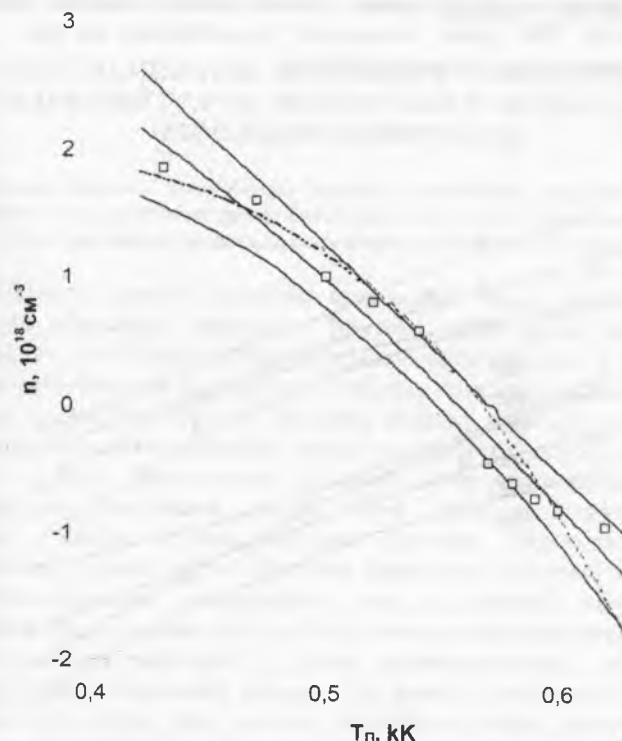


Рис. 1. Довірча область, оптимальна та допустима апроксимуючі криві для експериментальної залежності концентрації носіїв заряду півок PbSe на BaF2 при 77K від температури осадження ТП.

Таким чином, в цьому методі розрахунку довірчої області для трьохпараметричної експоненти здійснюється мінімізація функції одного аргумента. Час розрахунку на РС - 486 займає біля хвилини в залежності від кількості експериментальних точок (≤ 40) і точок, в яких розраховується границя довірчої області (≤ 50).

Значення S для критичної області визначається за формулою

$$S = S_{\min} (1 + p F_{p,n-p;\alpha} / (n-p)),$$

де $S_{\min}$ — сума квадратів нев'язок для оптимальної кривої, p — число параметрів, n — число експериментальних точок, $F_{p,n-p;\alpha}$ — граничне значення α 100% довірчого рівня розподілу Фішера [1].

Роботу методу продемонструємо на прикладі обробки експериментальних результатів, опублікованих в [2].

Експериментальні точки, розраховані оптимальні та по одній з допустимих апроксимуючих кривих, а також границі довірчих областей для прийнятого 10% рівня значимості представлено на рис.1 і 2. Параметри кривих представлено в таблиці.

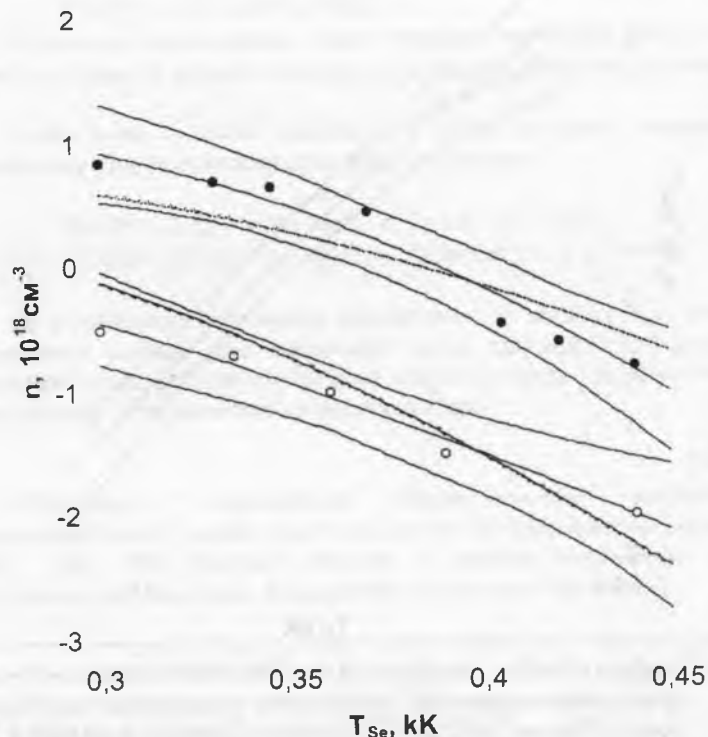


Рис. 2. Довірчі області, оптимальні та допустимі апроксимуючі криві для експериментальних залежностей концентрації носіїв заряду півок PbSe на BaF2 при 77K від температури додаткового джерела селену TSe. Верхні залежності для температури підкладки 540, нижні для 580K.

A new method of the calculation of confidence region for non-linear approximating function by the parameters was proposed and realized.

1. Худсон Д. Статистика для физиков. — М.: Мир, 1970. — 296с.
2. Фрейк Д.М. и др. Особенности получения слоев PbSe методом горячей стенки // Электронная техника — 1982. — Т.2 — С.48 — 51.

Возняк О.М., Возняк Н.О.

ПОБУДОВА ЗАМКНУТИХ ШЛЯХІВ БЕЗ САМОПЕРЕТИНІВ НА КВАДРАТНІЙ ГРАТЦІ, ПІДРАХУНОК ЇХ КІЛЬКОСТІ ТА ОХОПЛЕНИХ НИМИ ПЛОЩ

Використовуючи комп'ютерні методи, побудовано замкнуті шляхи без самоперетинів на квадратній ґратці для 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 і 20 кроків. Обчислено загальну кількість діаграм із заданою довжиною периметра та їх площі

Оскільки точний розв'язок прикладних задач вдається знайти лише для обмеженої кількості і притому лише дуже ідеалізованих моделей, то розв'язання більшості задач здійснюється, в основному, різними наближеними методами, і, зокрема, розкладом у ряди за одним із малих параметрів системи. В цьому випадку, оскільки ряд збіжний, суму ряду можна із заданою точністю замінити сумою більшої чи меншої кількості його перших доданків. Дуже часто кожному члену ряду зручно співставити деякий "граф", або, як кажуть частіше, діаграму. Широко відомі діаграми групових розкладів класичної статистичної фізики [1], чи діаграми Фейнмана квантової теорії полів [2]. Представлення коефіцієнтів ряду у вигляді комбінаторних множників для ґраткових діаграм тепер широко використовується також в теорії фазових переходів [3], теорії неупорядкованих систем [4] та інших галузях теоретичної фізики. При цьому дуже часто ненульовий вклад вносять лише такі доданки, які містять певну величину парну кількість разів. Ця умова приводить до того, що можливі конфігурації зв'язків зображаються многокутниками без самоперетинів.

Така ситуація має місце і при розгляді проблеми андерсонівської локалізації, яка найчастіше вивчається на моделі сильного зв'язку з гамильтоніаном Андерсона [4]

$$H = \sum_i E_i a_i^\dagger a_i + \sum_{ij} V_{ij} a_i^\dagger a_j, \quad (1)$$

де $a_i^\dagger (a_i)$ — оператор породження (знищення) електрона на i -ому вузлі,

E_i – енергія локалізованого на вузлі i електрона, яка є випадковою величиною,

V_{ij} – інтеграл переносу між найближчими сусідніми вузлами i та j .

Локалізація в цій моделі пов'язується із збіжністю локаторного ряду для масового оператора

$$\Delta(E, i) = \sum_j V_{ij} g_j V_{ji} + \sum_{j,k} V_{ij} g_j V_{ki} + \dots \quad (2)$$

де $g_i = (E - E_i)^{-1}$ – вузлова функція Гріна.

Як впливає із загального аналізу виразу (2), кожному члену ряду можна співставити діаграму, що являє собою ламану лінію довільної форми з умовою, що вона не буде самоперетинатися і до останнього кроку не повертатиметься до початкової точки i . При цьому різні діаграми з однаковою довжиною периметра можуть відрізнятися величиною площі, охопленої діаграмою. Підрахунок кількості різних замкнутих шляхів без самоперетинів, що починаються і закінчуються на одному і тому ж вузлі, для реальної ґратки є складним і може бути "вручну" здійснений лише для невеликої кількості кроків: 4, 6, 8. Однак існує модель ґратки, так звана ґратка Бете [5,9], для якої такий підрахунок реалізується точно для довільного порядку.

Як відомо, ґратка Бете являє собою регулярне дерево (дерево Кейлі), тобто зв'язний граф без циклів. Таку ґратку можна побудувати так: довільно вибираємо центральну точку O , додаємо ще Z точок і кожну з них з'єднуємо з центральною точкою. Ця сукупність точок утворює першу оболонку. Наступні оболонки одержують, взявши точку на оболонці r і з'єднавши її з наступними $Z-1$ новими точками. Проробивши цю операцію з усіма точками r -ої оболонки, одержимо $r+1$ -шу оболонку. Цей граф можна розглядати як регулярну ґратку з координатним числом Z , якщо не враховувати вузли на границі дерева. Таку ґратку легко визначити, але неможливо реалізувати фізично. Щоб зберегти геометричну однорідність структури і еквівалентність Z гілок, що виходять з кожної вершини, кожну з гілок розглядають як крок в новому вимірі простору нескінченної розмірності. Для ґратки Бете легко вираховується кількість шляхів довжиною в n кроків, які можна провести з даної вершини

$$N(n) = Z(Z-1)^{n-1}. \quad (3)$$

Особливістю цієї моделі є те, що всі шляхи незалежні і без самоперетинів, а повна кількість замкнутих діаграм на ґратці пов'язана із кількістю випадкових шляхів без самоперетинів тієї ж довжини.

Для збіжності ряду, яким визначають масовий оператор (2), суттєвим є відношення кількості незалежних шляхів довжиною в n до

кроку до кількості шляхів довжиною в n кроків. При великих n ця величина прямує до коефіцієнта зв'язності ґратки

$$K = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_{n+1}}{N_n}. \quad (4)$$

Зазначимо, що для ґратки Бете $K=Z-1$.

В реальній ґратці не всі можливі кроки є незалежними, оскільки деякі з них приводять до перетинання різних гілок дерева і утворення циклів. Щоб уникнути цього, виконується операція, названа "обрізуванням дерева", яка полягає у видаленні тих його гілок, які з'єднують даний вузол з вузлами, через які вже пройшла інша гілка [8]. Розглянемо процес конструювання дерева Кейлі, що відповідає квадратній ґратці. Починаючи з i -го вузла, можна здійснити перший крок в чотирьох допустимих напрямках. Цей крок визначає перші чотири гілки дерева. Наступний крок можна здійснити в трьох напрямках, що додає по три гілки до кожної з чотирьох вихідних. В кінці двокрокового шляху нові кроки виконуються так, щоб уникнути тих вузлів, через які вже пройшов шлях. Ті кроки, які можуть бути реалізовані, приєднують до дерева нові гілки. Цей процес може бути продовжений на більшу кількість кроків. В результаті одержують дерево з багатьма втраченими гілками. Це приводить до зниження коефіцієнта зв'язності ґратки.

На рис. 1 зображено процес побудови чотирикрокових шляхів без самоперетинів на квадратній ґратці.

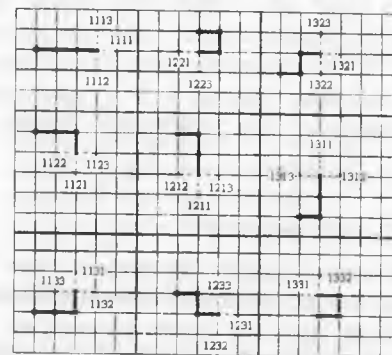


Рис. 1. Послідовність крокувань без самоперетинів на квадратній ґратці для чотирьох кроків ($n = 4$). Суцільні лінії зображають шляхи вже реалізовані, пунктирні — можливі наступні кроки. Цифри індексують кроки вперед, вправо і ліво відповідно як 1, 2 і 3

Однак такий підхід не можна застосувати до систем, що перебувають в постійному магнітному полі $\vec{B}$, яке, як відомо, приводить до виникнення в інтегралах переносу V_{ij} додаткового фазового множника, так званого фактора Пайерлса

$$V_{ij}^B = V_{ij} e^{-i\Phi_{ij}}, \quad (5)$$

де $\Phi_{ij} = \frac{e}{hc} \vec{B} [\vec{R}_i, \vec{R}_j]$, а $\vec{R}_i$ — радіус-вектор, що визначає положення i -го вузла ґратки.

Основна властивість цих факторів полягає в тому, що сума вздовж шляху Γ_n на ґратці рівна потоку магнітного поля $\vec{B}$ через площадку S_{Γ_n} , яку охоплює контур Γ_n , виміряного в одиницях кванта магнітного потоку

$$\Phi_0 = \frac{hc}{e}, \quad \Phi_{\Gamma_n} = \Phi_{ij} + \Phi_{jk} + \dots + \Phi_{ji} = \Phi_0^{-1} \vec{B} S_{\Gamma_n}. \quad (6)$$

Звідси випливає, що вплив магнітного поля на локалізацію повністю визначається розподілом площ S_{Γ_n} , охоплених шляхами Γ_n без самоперетинів на ґратці. Без врахування розподілу діаграм за площами вдається здійснити лише якісний аналіз впливу магнітного поля на локалізацію [6,7], який ґрунтується на тому, що, згідно із скейлінговою георією шляхів без перетинів, середньоквадратичний розмір Γ_n рівний

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu} a^2, \quad (7)$$

де a — постійна ґратки, а ν — критичний індекс так званої кореляційної довжини. Для приблизної оцінки середньої площі S_{Γ_n} можна взяти

$$\langle S_{\Gamma_n} \rangle \sim \pi \langle R^2 \rangle \sim \pi a^2 N^{2\nu}. \quad (8)$$

Точніший аналіз впливу магнітного поля на локалізацію можна здійснити, лише маючи детальний розподіл площ шляхів без перетинів. Оскільки постійне магнітне поле впливає на рух зарядів тільки в площині, перпендикулярній до напрямку магнітного поля, то розглянемо процес побудови діаграм і підрахунок їх площ для квадратної ґратки, в якій. до того ж, враховано взаємодію лише між найближчими сусідами.

Першою замкнутою діаграмою, що дає вклад у ряд (2), є квадрат зі стороною a (a — період ґратки) (рис. 2). З вибраним вузлом пов'язано вісім діаграм: чотири діаграми відрізняються положенням квадрата відносно координатних осей, відповідно, у першій, другій, третій чи

четвертій чвертях, а інші чотири відрізняються від перших чотирьох лише напрямом обходу.

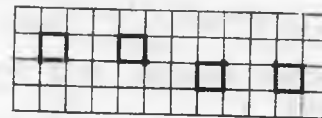


Рис. 2. Чотирикровкові діаграми пов'язані з вибраним вузлом

Наступна діаграма, що повинна б утворюватися із п'яти кроків, як і будь-яка інша, що утворена із непарної кількості кроків, відсутня, бо не буде замкнутою.

За допомогою шести зв'язків можна побудувати три однакових прямокутники (рис. 3) різних орієнтацій, тому загальна кількість діаграм дорівнює 24.

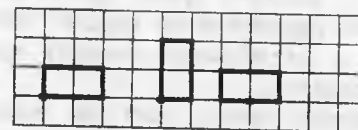


Рис. 3. Орієнтації шестикровкових діаграм відносно вибраного вузла

Із восьми зв'язків можна побудувати три типи діаграм (рис. 4) трьох різних площ, а якщо врахувати різні положення початкового вузла та напрям обходу, то загальна кількість діаграм буде 112.

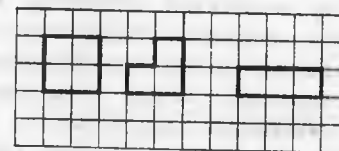


Рис. 4. Три типи восьмикровкових діаграм

Вже з аналізу цих діаграм видно, що найменшу площу мають найбільш витягнуті діаграми. Площа такої діаграми-стовпчика рівна

$$S_{\Gamma_n}^{\min} = \left(\frac{n}{2} - 1 \right) a^2.$$

Найбільшу площу охоплюють діаграми квадратної форми, якщо кількість кроків, що її утворюють, кратна чотирьом:

$$S_{\Gamma_n}^{\max} = \frac{n^2}{16} a^2.$$

Якщо ж кількість кроків діаграми кратна двом, але не

кратна чотирьом, то найбільшу площу має прямокутна діаграма з мінімальною різницею між довжинами її сторін. В цьому випадку

відповідна площа буде $S_{\Gamma_n}^{\max} = \frac{n^2 - 4}{16} a^2$. Проте детальний розрахунок

розподілу площ діаграм, очевидно, може бути здійснений лише з допомогою комп'ютера.

Виконані нами розрахунки базуються на представленні ґратки з допомогою графа, вершини якого співпадають з її вузлами. Тоді задача побудови діаграм еквівалентна задачі про побудову всіх замкнутих шляхів (циклів), які починаються в деякій фіксованій точці і проходять лише один раз через підмножину вершин графа. А для реалізації цього завдання використано методику побудови шляхів Гамільтона, але без умови обов'язкового проходження їх через кожен з вершин графа. Найпростіший алгоритм, який можна використати з цією метою, полягає у переборі всіх можливих послідовностей вузлів. Він вимагає генерування $n!$ (n – кількість кроків циклу) різних послідовностей, кожен з яких треба перевірити на предмет того, чи визначає вона відповідний шлях, а це збільшує кількість кроків обчислювальної процедури до величини $n!$.

Нами використано метод, який дає змогу значно скоротити кількість кроків алгоритму, і називається алгоритмом з поверненням (backtracking) [10]. Основна ідея методу полягає в тому, що на основі n -крокової послідовності, відшукується крок, який дав би $(n+1)$ -крокову послідовність. Якщо такого не знайдено, то робиться крок назад і відшукується інший n -ий крок, який продовжив би послідовність. Роботу цього алгоритму можна проілюструвати процесом пошуку на деякому дереві, кожній вершині якого відповідає певна кількість кроків. Об'єм обчислень за допомогою алгоритму з поверненням хоч і зменшується порівняно з випадком повного перебору, все ж залишається великим і експоненціально зростає при збільшенні розмірності задачі. Ще суттєвішого скорочення об'єму обчислень вдалося досягнути, поставивши умову припинення розрахунків на тих гілках дерева, для яких довжина шляху від кореня до даної гілки перевищує задану довжину, але не утворює циклів. В такий спосіб, в рамках розумних часових затрат, вдалося реалізувати розрахунки, починаючи від найпростіших чотирикрокових діаграм до діаграм, утворених двадцятьма кроками.

На наступному етапі роботи програми здійснюється розрахунок площ одержаних фігур і підраховується їх кількість. Обчислення площі діаграми здійснюється шляхом підрахунку її внутрішніх вузлів, тобто вузлів, що знаходяться всередині утвореної фігури і не належать її межі. Цей процес містить також ряд перевірок того, чи вузол справді відноситься до внутрішніх. Результати розрахунків подано в таблиці 1.

Таблиця 1.

Розподіл площ та кількості замкнутих діаграм без самоперетинів, утворених із n кроків

К-сть кроків n	Площа діаграми $S_{\Gamma_n} (a^2)$	К-сть діаграм площею S_{Γ_n}	Повна к-сть n -крокових діаграм N_n	$\frac{N_{n+2}}{2N_n}$
4	1	8	8	—
6	2	24	24	1,5
8	3 4	96 16	112	2,33
10	4 5 6	360 160 40	560	2,5
12	5 6 7 8 9	1320 960 528 144 24	2976	2,66
14	6 7 8 9 10 11 12	4872 4704 3752 2016 840 224 56	16464	2,77
16	7 8 9 10 11 12 13 14 15 16	18112 21632 20992 15424 9920 4832 2176 704 192 32	94016	2,86
18	8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20	67248 96192 107712 93312 75096 50112 31104 16416 7848 3168 1080 288 72	549648	2,92

20	9	249320	3273040	2,98
	10	415200		
	11	526400		
	12	514480		
	13	468680		
	14	373280		
	15	281280		
	16	189920		
	17	120400		
	18	69120		
	19	36560		
	20	17040		
	21	7480		
	22	2720		
	23	880		
	24	240		
	25	40		

В таблиці також наведено відношення повної кількості діаграм, утворених із $n+2$ кроків, до кількості діаграм, утворених із n кроків:

$\frac{N_{n+2}}{2N_n}$. Якщо останнє зобразити графічно, як функцію кількості кроків, з яких утворена відповідна діаграма (рис. 5), то, як видно із графіка, ця залежність має регулярний характер, що є додатковим підтвердженням правильності розрахунків за вибраним алгоритмом обчислень. Крім того, відношення $\frac{N_{n+2}}{2N_n}$ прямує до числа, рівного трьом, що відповідає коефіцієнту зв'язності квадратної ґратки.

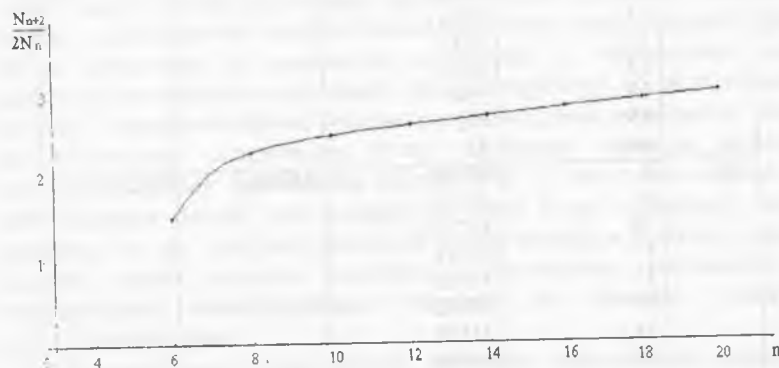


Рис. 5. Залежність відношення кількості $(n+2)$ -крокових діаграм до подвійної кількості n -крокових діаграм від кількості кроків n

Результати розрахунків можна використати при аналізі збіжності рядів теорії збурень, високотемпературних розкладів, локаторних розкладів.

The closed self-avoiding paths on a square lattice for 4,6,8,10,12,14,16,18 and 20 steps have been constructed using computer methods. The total number of diagrams with fixed perimeter length and their squares have been calculated.

1. Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир. – 1973. – 471 с.
2. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука. – 1981. – 432 с.
3. Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир. – 1969. – 221 с.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир. – 1982. – 591 с.
5. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир. – 1985. – 486с.
6. Fastenrath U. Numerical and analytical investigation of localization in magnetic fields // J. Phys.:C. – 1990. – V. 2. – P.7123 – 7135.
7. Саловский М.В. Локализация в модели случайных фаз и в магнитном поле // ЖЭТФ. – 1981. – Т. 80. – № 3. – С.1135 – 1147.
8. Srivastava V. A nearly exact method of solving certain localization problems// J. Phys.:C. – 1989. – № 1. – P.4311 – 4322.
9. Furusak A. Anderson localization due to a random magnetic field in twodimension // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82. – № 3. – P 604 – 607.
10. Липский В. Комбинаторика для программистов. М.: Мир. – 1988. – 214с.

О.Я. Довгий, І. В. Калитчук ТРИШАРОВО-ПОТИПОВА МОДЕЛЬ РУХЛИВОСТІ НОСІВ ЗАРЯДУ ПЛІВОК

За допомогою тришарової моделі Петріца застосованої окремо для р- і n-типу плівки PbSnTe зроблена оцінка рухливості носіїв заряду в плівці PbSnTe.

Для визначення вкладу поверхневих ефектів проаналізовано рухливість тонких плівок PbSnTe різної товщини.

Плівки PbSnTe вирощувались методом гарячої стінки [1] на поліамідній підкладці товщиною 25 мкм при температурі осадження 573K.

Одержані полікристалічні плівки мають кубічну структуру із переважаючою орієнтацією (001) до поверхні підкладки. Товщина плівок змінювалась від 3 до 25 мкм.

Плівки товщина яких менша 12 мкм мали р-тип провідності, а товстіші плівки були n-типу. Холлівська рухливість при температурі 86 K як функція товщини для плівок показана на рис. 1. З рисунка видно, що найбільш суттєва зміна рухливості носіїв струму характерна для товщин плівок від 5 до 10 мкм і від 13,5 до 20 мкм, які відповідають р-

типу і п-типу провідності відповідно. Для інших товщин плівок рухливість мало змінюється з товщиною.

Тришарова модель Петріца [2,3] (поверхневий, перехідний і об'ємний шар) для залежності рухливості від товщини має вигляд:

$$\mu(z) = \begin{cases} \mu_s, & 0 < z < d_{s1} \\ Az + B, & d_{s1} < z < d_{s2} \\ \mu_b, & d_{s2} < z < d \end{cases} \quad (1)$$

У нашому випадку для двох типів провідності плівок окремо (рис.2) отримаємо:

$$\mu^p(z) = \begin{cases} \mu_s^p, & 0 < z < d_{s1}^p \\ A^p z + B^p, & d_{s1}^p < z < d_{s2}^p \\ \mu_b^p, & d_{s2}^p < z < d^p \end{cases} \quad (2)$$

для плівок р-типу;

$$\mu^n(z) = \begin{cases} \mu_s^n, & 0 < z < d_{s1}^n \\ A^n z + B^n, & d_{s1}^n < z < d_{s2}^n \\ \mu_b^n, & d_{s2}^n < z < d^n \end{cases} \quad (3)$$

для плівок n-типу.

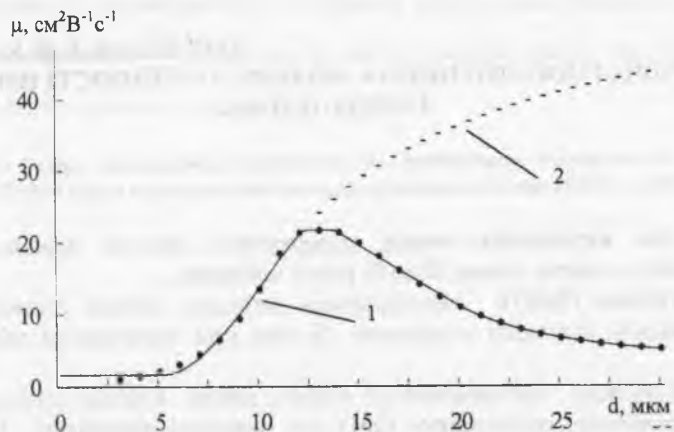


Рис.1. Залежність рухливості носіїв заряду для плівок PbSnTe від товщини: • - експериментальні точки;
1 - модельна апроксимація для плівок PbSnTe з р і n типом носіїв, описана системами рівнянь (7) і (8);
2 - модельна апроксимація для плівок р-PbSnTe, описана системою рівнянь (7).

Тут $\mu^p(z)$, $\mu^n(z)$ - локальні рухливості; μ_s^p , μ_s^n - рухливості поверхневих шарів товщинами d_{s1}^p , d_{s1}^n ; $A^p z + B^p$, $A^n z + B^n$ - залежності, що характеризують рухливість перехідних шарів товщинами d_{s2}^p , d_{s2}^n ; μ_b^p , μ_b^n - рухливості в об'ємі. Індеси р і n відповідно для плівок р- і n- типів.

Рухливість плівки товщиною d яка має шарувату структуру і один тип провідності визначається формулою:

$$\mu(d) = \int_0^d \mu(z) dz / d \quad (4)$$

Отже для плівок р-PbSnTe і n- PbSnTe відповідно отримаємо:

$$\mu^p(d^p) = \int_0^{d^p} \mu^p(z) dz / d^p \quad (5)$$

$$\mu^n(d^n) = \int_0^{d^n} \mu^n(z) dz / d^n \quad (6)$$

Тут d^p , d^n - товщини плівок р-PbSnTe і n-PbSnTe відповідно.

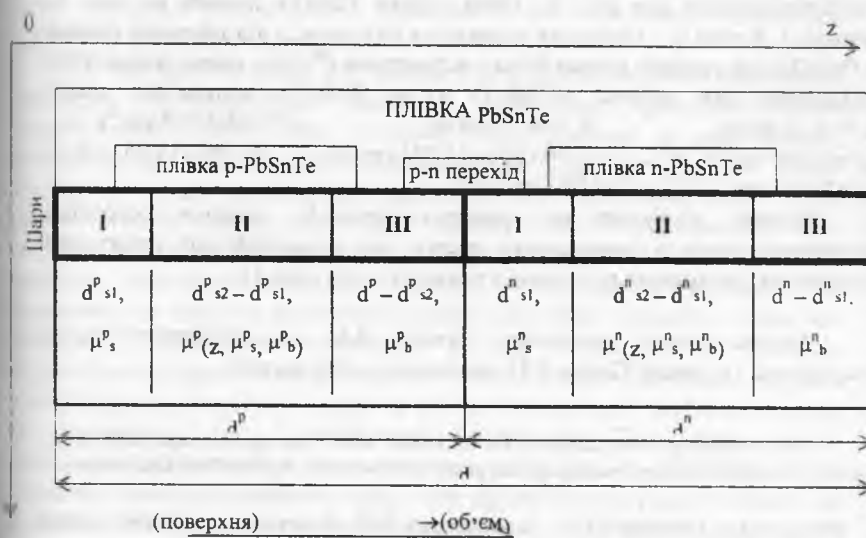


Рис.2. Тришарові моделі плівки PbSnTe р- і n- типу.

Знайдемо за допомогою формул (5), (6) залежності рухливості від товщини плівки для р-PbSnTe і окремо для n-PbSnTe, підкладаючи вирази (2) в (5) і (3) в (6) відповідно:

Новосядлий С.П.

СУБМІКРОННА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОВОЛЬТНИХ БІПОЛЯРНИХ Ві-К-МОН ВІС

Розроблена субмікронна технологія високовольтних (>120 В) Ві-К-МОН ВІС на основі тришарових КЕС ($p^- - n^- - n^-$) з локальною діелектричною ізоляцією.

Основним питанням сучасних біполярних і Ві-К-МОН високовольтних аналогових ВІС, розрахованих на робочу напругу 20-120 В, є забезпечення високої якості як локальної електричної ізоляції активних елементів, так і усунення аномальних явищ автолегування і зміщення захованого шару при формуванні кремнієвих епітаксійних структур (КЕС) [1,2].

Як правило, в біполярній технології формування структур ВІС для цих цілей використовують локальну ізоляцію оберненозміщеними дифузійними р-п-переходами, а саме змиканням роздільних р - областей на р-підкладку КДБ-10 (111)-4°. В цій структурі (рис.1а) сформовані в таких кишнях епітаксійного кремнію n-типу біполярні транзистори ізолюються р-п-переходами.

Даний метод ізоляції має перевагу над діелектричною ізоляцією та ізоляцією з допомогою канавок, заповнених дрібнодисперсним діелектриком, з точки зору більшої технологічності та ефективності реалізації при мінімальних енерговитратах [2]. Проте такий спосіб локальної ізоляції має великий недолік, бо необхідно нарощувати товсті (більше 16 мкм) епітаксійні шари монокремнію з одночасним його легуванням до певної величини питомого опору (>4 Ом см). Останній визначає величину пробивної напруги колекторного переходу. Це приводить до того, що проходить велике дифузійне розмиття ізолюючої області: її ширина стає приблизно в 2 рази більшою від товщини епітаксійного шару, як видно з рис.1а. Така ізоляція не дозволяє перейти в субмікронну область (<1 мкм) та забезпечити високі пробивні напруги як ізолюючих, так і колекторних переходів. Крім того, явище автолегування домішки із захованого n-шару в епітаксійний та зміщення цього ж захованого шару при епітаксійному рості n-області не дозволяють формувати високовольтні Ві-К-МОН-структури з колекторною напругою більше 20 В [3].

Для усунення вищеперелічених недоліків нами розроблена технологія формування КЕС і на їх основі високовольтних Ві-К-МОН-інтегральних схем (рис. 1б), де одношаровий епітаксійний n-шар замінений на тришаровий ($p^- - n^- - n^-$), в результаті чого ширина масштабованої ізолюючої р-області зменшується більше, ніж в 2 рази.

$$\mu^p(d^p) = \begin{cases} \mu_s^p, & d^p < d_{s1}^p \\ \left[\mu_s^p d_{s1}^p + \frac{A^p}{2} (d^{p2} - d_{s1}^{p2}) + B^p (d^p - d_{s1}^p) \right] / d^p, & d_{s1}^p < d^p < d_{s2}^p \\ \left[\mu_s^p d_{s2}^p + \frac{A^p}{2} (d_{s2}^{p2} - d_{s1}^{p2}) + B^p (d_{s2}^p - d_{s1}^p) + \mu_b^p (d^p - d_{s2}^p) \right] / d^p, & d^p > d_{s2}^p \end{cases}, \quad (7)$$

$$\mu^n(d^n) = \begin{cases} \mu_s^n, & d^n < d_{s1}^n \\ \left[\mu_s^n d_{s1}^n + \frac{A^n}{2} (d^{n2} - d_{s1}^{n2}) + B^n (d^n - d_{s1}^n) \right] / d^n, & d_{s1}^n < d^n < d_{s2}^n \\ \left[\mu_s^n d_{s2}^n + \frac{A^n}{2} (d_{s2}^{n2} - d_{s1}^{n2}) + B^n (d_{s2}^n - d_{s1}^n) + \mu_b^n (d^n - d_{s2}^n) \right] / d^n, & d^n > d_{s2}^n \end{cases}. \quad (8)$$

Апроксимація експериментальних значень рухливості модельними представленнями для р- і n- типів плівки PbSnTe подана на рис. 1. кривою 1. Крива 2. - модельна залежність рухливості від товщини плівки р-PbSnTe для товщин плівок більших товщини d^p . При цьому характерні параметри для плівок р-PbSnTe і n- PbSnTe відповідно рівні: $d_{s1}^p = 5.25$ мкм, $d_{s2}^p = 9.75$ мкм, $\mu_s^p = 1602,053$ см²В⁻¹с⁻¹, $\mu_b^p = 52500$ см²В⁻¹с⁻¹; $d_{s1}^n = 0,001$ (13,751) мкм, $d_{s2}^n = 6$ (19,75) мкм, $\mu_s^n = 21710$ см²В⁻¹с⁻¹, $\mu_b^n = 1260$ см²В⁻¹с⁻¹.

Кисень, мігруючи по границях зерен [4], створює додаткові акцепторні стани в поверхневих шарах, що в значній мірі позитивно впливає на зменшення рухливості тонких плівок (рис.1).

Автори вдячні професору Фрейку Д.М. за постановку задачі досліджень і доценту Салію Я.П. за наукові консультації.

With the help of three-schistose Petrics model, which was applied separately for p- and n- films PbSnTe the estimation of charge carriers mobility in films PbSnTe is made.

1. Фрейк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.Й. Физика и технология тонких пленок. Вища школа. - Львов. - 1988. - 182с.
2. Petritz R.L. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface //Phys. Rev. - 1958. - V.110. - №6. - P.1254-1262.
3. Довгий О.Я. Тришарова модель електричних властивостей плівок халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. - 2001. - Т.2. - №2. - С.325-327.
4. Салій Я.П., Мельник П.І., Довгий О.Я., Калинюк В.М., Розмірні ефекти в полікристалічних плівках PbTe // Фізика і хімія твердого тіла. - 2001. - Т.2. - №1. - С.161-163.

сформовану термокомпресійним оксидуванням при тиску $p=20$ атм. і температурі $T=850$ °C на установці "Термоком".

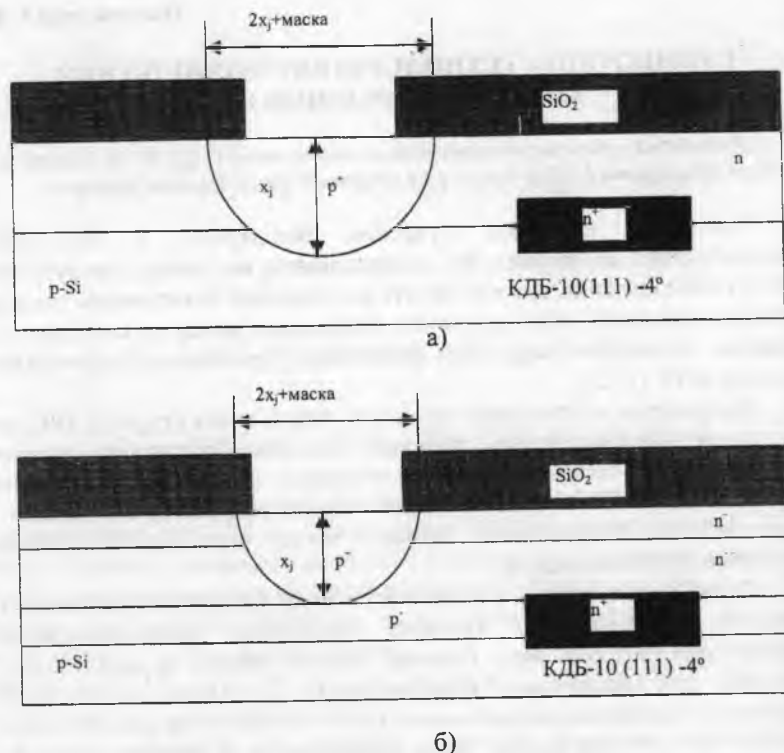


Рис.1. Кремнієва епітаксійна структура (КЕС) з локальною ізоляцією p - n -переходом:
а) з одношаровою епітаксією n -типу;
б) з тришаровою p - n - p -епітаксією та ізоляцією переходом або SiO_2 .

Епітаксійний ріст такої структури здійснювався в реакторі установки УНЕС-2ПКА з використанням SiH_2Cl_2 при $T=1170$ °C.

В новій структурі (рис.2) верхній епітаксійний шар n має вищу концентрацію легуючої домішки, ніж середній n , що забезпечує надійне масштабування за рахунок меншого збіднення поверхні носіями заряду з однієї сторони і усунення автолегування та зміщення захованого n^+ -шару при епітаксійному рості тришарової плівки (p - n - p). Введення слабо-легованої n -області (<5 мкм) ($p > 4$ Ом-см) в технологічний процес КЕС дозволило забезпечити високі пробивні напруги колекторних переходів (>120 В), що забезпечує формування високовольтних Ві-К-МОН інтегральних схем і дозволяє перейти в субмікронну область, використовуючи діелектричну ізоляцію SiO_2 .

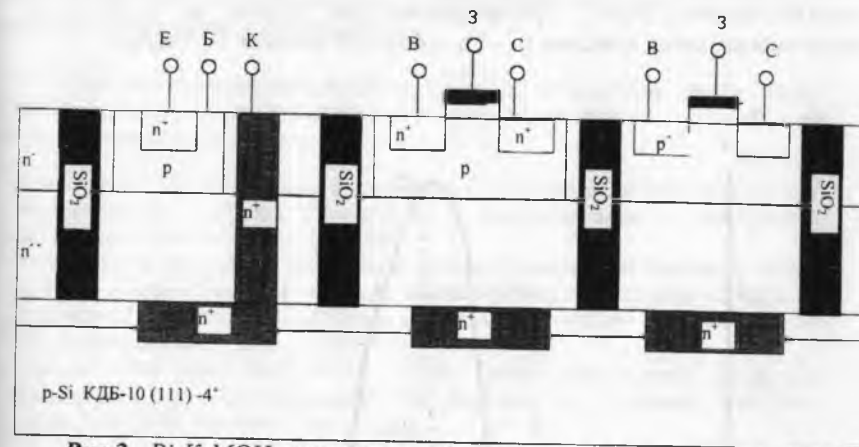


Рис.2. Ві-К-МОН-структура, сформована на тришарових КЕС p - n - p

Слабологована p^- -область забезпечує низьке автолегування домішки захованого n^+ -шару (сурми або миш'яку) в епітаксійний ($<0,5$ мкм) і його зміщення в процесі епітаксії. Легування епітаксійного шару здійснюють використанням газових сумішей PH_3 (фосфіна) і B_2H_6 (диборана), які дозуються з високою точністю. Величини p^- , n -областей в епітаксійному шарі складають по 2,5 мкм (<3 мкм) кожна.

В даному способі формування біполярних та Ві-К-МОН високовольтних інтегральних схем найважливіший параметр – це концентраційний профіль тришарової епітаксійної плівки p^- - n - p . Концентрація домішок (Р,В) в епітаксійному шарі – це найчутливіший параметр, який контролюється з допомогою опору розтікання на установці типу К-8-30. На рис.3 показані профілі розподілу домішок після епітаксійного росту плівки p^- - n - p та після термічних відпалів, які моделювали дифузійні процеси бази, емітера та глибокого колектора. Збільшення поверхневої концентрації шару n зумовлює сегрегацію домішки (фосфору) в процесі оксидування. В даному експерименті пікові значення концентрацій легуючої домішки в епітаксійній структурі знизу вгору складали: $(1; 1,2; 1,25 \text{ і } 2,5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ відповідно, а товщини епітаксійних шарів: p^- – $\leq 2,5$ мкм, n – ≤ 5 мкм, p^- – ≤ 3 мкм. Особливістю формування захованого n^+ -шару є те, що його розгонку (II етап) проводять в процесі епітаксійного росту.

Другим важливим параметром таких КЕС є товщина епітаксійного шару. Верхній n -епітаксійний шар визначає електричні характеристики горизонтального n - p - n і p - n - p -транзисторів. Однак, як було нами встановлено, зміна товщини p^- і n^- -областей в межах $\pm 0,5$ мкм в

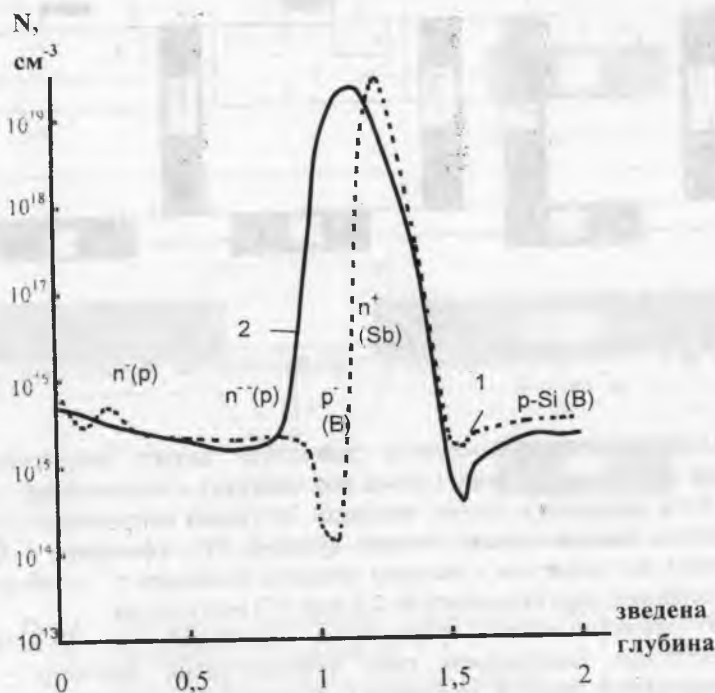


Рис.3. Профіль концентрації домішок в тришаровій структурі КЕС (p - Si - n^+ - p^- - n^- - n)

цілому мало впливає на характеристики n - p - n -транзисторів. При товщині p^- -шару > 4 мкм вже може утворитись діод в області колектора n - p - n -транзистора.

Додаткова імплантація іонів вуглецю (C^+) в вертикальні колекторні n^+ -області створює гетерогенні області, які знижують дефектоутворення при формуванні структур, про що свідчить ріст часу життя носіїв заряду на порядок.

Дана структура КЕС дозволяє проводити масштабування сучасних біполярних схем на 40-60 % їх площі кристалу. Враховуючи високу технологічність такого процесу формування кремнієвих епітаксійних

структур, а також те, що одночасно зменшуються величини паразитних резисторів і конденсаторів із-за зменшення перекриття, дана технологія займає також своє достатнє місце в субмікронній технології (< 1 мкм) з локальною діелектричною ізоляцією.

It has been elaborated the submicronic technology of high-voltage bipolar and Bi-(MOS) large integrated circuits based on three-layers silicon epitaxial (p^- - n^- - n) with local dielectric isolation.

1. Новосядлий С.П. Технология формирования высококачественных кремниевых эпитаксиальных структур //Технология и конструирование в электронной аппаратуре -1998. - № 3-4. - С.23-26.
2. Novosiadlyi S., Mychalchuk M., Fedasyuk D. Basic Principles and Elements of Highly Exective System Technology of VLSI Microelectronics //Proceedings of the 6-th International Conference "Mixed Design of Integrated Circuits and Sistems MIXDES-99". Krakov, Poland. - 1999. - P.267-270.
3. Патент 11378 (UA) MKU HOIL 21/205. Спосіб виготовлення кремнієвих епітаксійних структур /Новосядлий С.П., Бірновий Б.Л. (Україна). №4471683; опубл.25.12.1996, бюл.№4. - 1с.

Басістий П.В., Бачинський Ю.Г., Дідора Т.Д., Федоров В.В.

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ФОРМУВАННЯ БЛИЖНЬОГО АТОМНОГО ПОРЯДКУ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ $Ni-Mo(W)-Re$.

Досліджено вплив легування ренієм та водневої обробки на властивості сплавів системи $Ni-Mo$ та $Ni-W$. Виявлено, що розчинений водень стимулює процес створення впорядкованих фаз, тобто шляхом підбору умов водневої обробки можна цілеспрямовано керувати фізико-механічними властивостями сплавів системи $Ni-Mo(W)-Re$.

Дослідження процесів атомного впорядкування має важливе значення при розробці нових конструкційних матеріалів, оскільки необхідного рівня їх фізико-механічних властивостей можна досягнути не додатковим легуванням, а цілеспрямовано змінюючи фазово-структурний стан сплавів хіміко-термічною обробкою. В останній час інтенсивно розвиваються роботи, спрямовані на створення водневих технологій керування властивостями металів та сплавів. В їх основу покладені закономірності впливу водню на кінетику фазових перетворень – поліморфізм, гідридоутворення, атомне впорядкування. Зокрема, показано [1], що термічна обробка у водні прискорює процес формування впорядкованих атомних надструктур і збільшує ступінь дальнього атомного порядку в бінарних сплавах систем $Fe-Ni$, $Fe-Co$, $Ni-Mo$ і т.д., що використовується для керування їх магнітними і

міцнісними властивостями. Однак, у випадку багатокомпонентних сплавів, де атомне впорядкування обмежується утворенням лише ближнього атомного порядку, його взаємозв'язок з втіленням воднем, за винятком впливу фазоутворення на водневу проникність [2], практично не вивчається.

Сплави систем Ni-Mo і Ni-W є основою для створення багатьох конструкційних матеріалів і широко використовуються в сучасній техніці. Їх властивості в значній мірі визначаються особливостями формування структури в процесі виплавки та термообробки і залежать від об'ємного вмісту впорядкованих фаз типу DO_{22} - $Ni_3Mo(W)$ і DIa - $Ni_4Mo(W)$. Для підвищення пластичності і зварюваності ці сплави легують ренієм, який здійснює унікальний вплив - одночасно підвищує міцність та пластичність [3]. Необхідно відмітити, що в результаті такого легування вміст компонентів відрізняється від стехіометричного для впорядкованих фаз. Для таких систем найбільш характерним фазовим перетворенням є утворення певного типу ближнього (локального) атомного порядку з відповідними морфологічними і структурними особливостями [4]. В цьому випадку можна говорити лише про формування і розподіл впорядкованих мікрообластей, які можуть бути як рівноважними, так і метастабільними, і тому їх утворення неоднозначно впливатиме на властивості сплаву. З метою визначення закономірностей впливу водню на кінетику утворення ближнього атомного порядку нами вивчені особливості зміни водневої проникності, фізичних і міцнісних властивостей потрібних сплавів системи Ni-Mo(W)-Re, хімічний склад яких приведений в табл.1.

Таблиця 1.

Хімічний склад досліджуваних сплавів.

Сплав	Ni	Mo	W	Re	Домішки
NiMoRe 15-10	Осн.	15,6	-	9,85	<0,12
NiWRe 15-15	Осн.	-	15,2	14,87	<0,12
NiWRe 20-10	Осн.	-	20,4	10,12	<0,12

Методика експерименту.

Для визначення температурного інтервалу протікання фазових перетворень в сплавах системи Ni-Mo(W)-Re вивчали фізичні властивості (електроопір на змінній струмі, термо-ЕРС, густину і модуль Юнга), а також вимірювали дифузійні параметри водню в інтервалі температур 573-1273 К.

Електроопір вимірювали на змінній струмі з застосуванням автоматизованого компенсатора [5], що дозволяє отримати неперервні залежності зміни цієї характеристики від температури і часу проведення

експерименту. Модуль Юнга визначали динамічним методом за резонансною частотою коливань зразка при механічних та електростатичних збудженнях [6]. Зміну густини вивчали методом гідростатичного зважування.

Водневу проникність і коефіцієнт дифузії водню вимірювали методом Беррера в одному експерименті на об'єметричній установці з автоматизованим манометром Мак-Леода [7]. Зміну границь міцності, текучості і пластичності сплавів після термообробки у вакуумі і дифузійно очищені в водні (10^5 Па) вивчали на установці ИМАШ Ала-Тоо (20-75).

Результати досліджень та їх обговорення.

Вивчення дифузійних параметрів водню в досліджуваних сплавах показало, що їх воднева проникність практично однакова і описується двома експоненціальними залежностями:

в інтервалі температур 1273-873 К

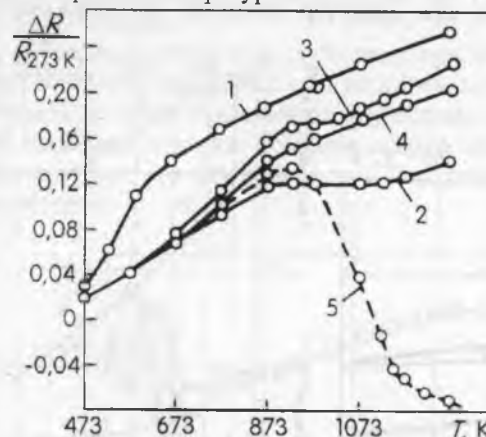


Рис. 1. Температурні залежності електроопору нікелю (1) і сплавів Ni-Mo-Re 15-10 (2), Ni-W-Re 15-15 (3), Ni-W-Re 20-10 (4) і Ni-Mo 15 (5).

$$R(\text{моль} / \text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = (5,2 + 0,6) \cdot 10^{-7} \cdot \exp [-(6,4 \pm 0,2) \text{ кДж/моль} / RT],$$

при температурах 873-573 К

$$R(\text{моль} / \text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}) = (5,4 + 0,4) \cdot 10^{-8} \cdot \exp [-(4,8 \pm 0,2) \text{ кДж/моль} / RT].$$

Наявність злому при одній і тій же температурі вказує на однакову фізичну природу протікання фазових перетворень. Оскільки компоненти, які входять в склад досліджуваних сплавів, ніяких фазових перетворень в інтервалі 673-1273 К не терплять, а в бінарних системах Ni-Mo і Ni-W можливе утворення впорядкованих структур, то найбільш

ймовірною причиною появи аномалії водневої проникності є перехід порядок-безпорядок в розміщенні атомів по вузлах ґратки.

Для перевірки цього твердження використовували метод електропровідності. Як впливає з отриманих результатів (рис.1), хід температурних залежностей електроопору при нагріві до 873 К (криві 2-4) носять майже лінійний характер і не відрізняються від залежності, отриманої раніше [1] для сплаву $Ni + 15\%Mo$ (крива 5). Дальший нагрів приводить до появи перегинів, температурне положення яких співпадає з аномалією водневої проникності. Крім того, на залежності електроопору сплаву $Ni-Mo-Re$ 15-10 в області температур 873-1023 К появляється плато (крива 2), яке звужується при переході до сплаву $Ni-W-Re$ 15-15 (крива 3). При цьому положення високотемпературного перегину зміщується від 1023 до 973 К. Зміна концентрації легуючих елементів в сплаві $Ni-W-Re$ 20-10 у порівнянні з $Ni-W-Re$ 15-15 приводить до повного пропадання області плато (крива 4) і монотонного росту електроопору вище 873 К.

Співпадання деяких критичних температур фазових перетворень (рис.1) дозволяє судити про характер процесів, які відбуваються в трійних сплавах,

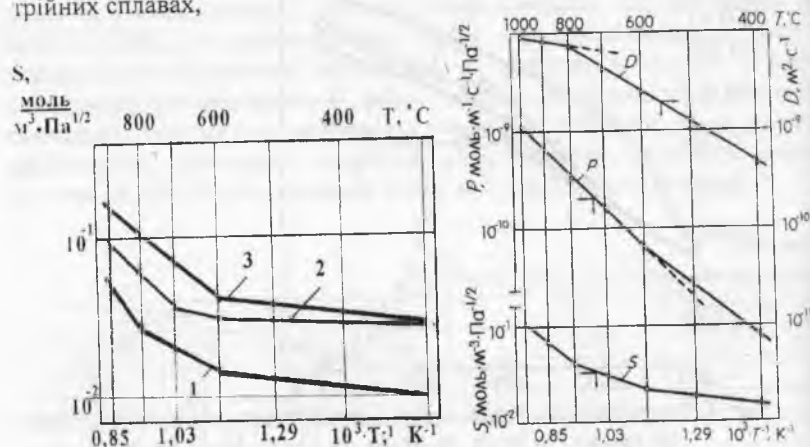


Рис. 2а. Політерми розчинності водню в сплавах $Ni-Mo-Re$ 15-10 (1), $Ni-W-Re$ 15-15 (2) і $Ni-W-Re$ 20-10 (3).

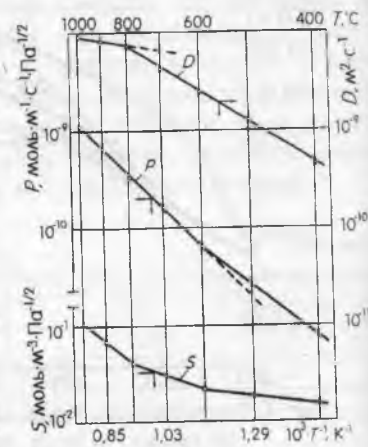


Рис. 26. Температурні залежності дифузійних параметрів водню у сплав $Ni-15\%Mo-10\%Re$

використовуючи результати вивчення бінарної системи $Ni-Mo$ [1]. Так, зниження електроопору сплаву $Ni + 15\%Mo$ (крива 5) викликано утворенням і ростом зародків впорядкованих фаз Ni_3Mo і Ni_4Mo , а також підвищення середнього ступеня атомного порядку, а виявлений

вище 1073 К злом відображає розпад структури Ni_4Mo , внаслідок чого підвищується концентраційна неоднорідність металічної матриці і зростає електроопір. Ослаблення ефекту зниження електроопору та звуження температурної області плато, які спостерігаються при переході до трьохкомпонентної системи, обумовлені, на наш погляд, впливом ренію на процеси атомного впорядкування.

Дослідження поведінки втіленого в сплавах $Ni-Mo(W)-Re$ водню показало (рис.2а), що зміна типу та структури ближнього порядку неодинаково впливає на дифузію і розчинність водневих атомів. Визначним в цьому випадку є те, що перехід від ближнього впорядкування твердого розчину до інтенсивних процесів гетерогенізації при локальному впорядкуванні, який викликає злом на залежності водневої проникності поблизу 873 К, приводить до зменшення теплоти абсорбції водню (рис.2б), а зміна структурного типу всередині впорядкованих мікрообластей, якому відповідає високотемпературний перегин залежності $S = f(T)$, супроводжується пониженням дифузійної рухливості (рис.2б) і пропорційний збільшенню розчинності водню.

Кореляція результатів, отриманих при вимірюванні електроопору і дифузійних параметрів водню, а також неодинакова чутливість P , D і S приводить до зміни хімічного складу сплавів і типу ближнього порядку, який реалізується в них, дозволяє судити про температурний інтервал існування фаз, які утворюються і їх фізичної природи. Однак, для встановлення

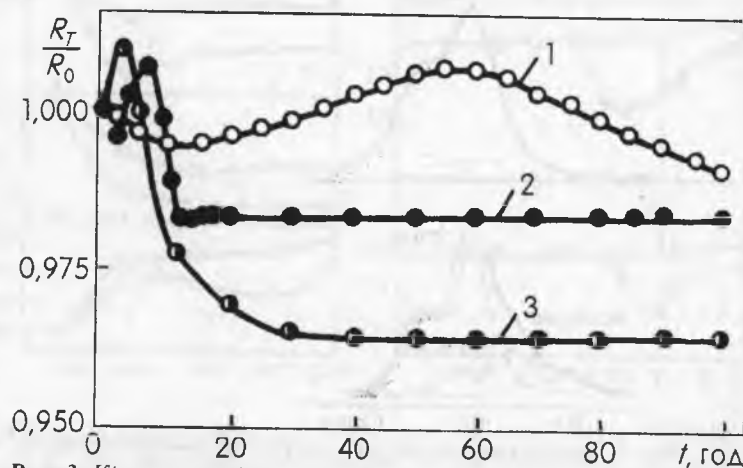


Рис. 3. Кінетика зміни електроопору сплаву $Ni-Mo-Re$ 15-10 при 973 К у вакуумі (1), водні (2) і при 1173 К у вакуумі (3).

механізму процесів, які при цьому відбуваються необхідні відомості про кінетику ближнього впорядкування в присутності водню, які можна отримати, досліджуючи швидкість фазоутворення в процесі ізотермічного відпалу. Отримані результати проаналізуємо на прикладі сплаву Ni-Mo-Re 15-10.

Немонотонний характер представлених на рис.3 кінетичних залежностей зміни електроопору пояснюється, на наш погляд, наступним. Його пониження на першій стадії відпалу у вакуумі (крива 1) є наслідком протікання процесів анігіляції структурних дефектів, існуючих у сплаві в початковій стані. Після 10 год. відпалу процес вступає на другу стадію – утворення гетерогенної дрібнодисперсної суміші надструктурних областей у неупорядкованій матриці. При цьому збільшення кількості міжфазових границь і поява напруг, пов'язаних з відмінністю параметрів ґраток виділень і матриці при когерентнім їх спряженні, є додатковим механізмом розсіювання електронів провідності, викликає ріст електроопору сплаву. Збільшення розмірів впорядкованих областей та ріст ступеня порядку всередині них чинити протилежний вплив на електроопір сплаву. Конкуруючі впливи цих двох факторів і приводять до появи максимуму електроопору після 55 год. відпалу у вакуумі. З подальшим збільшенням часу термообробки процес фазоутворення стабілізується і електроопір зменшується (третя стадія). Відпал у водні (крива 2) майже в 4 рази прискорює час всіх процесів в сплаві, які відбуваються без зміни їх послідовності.

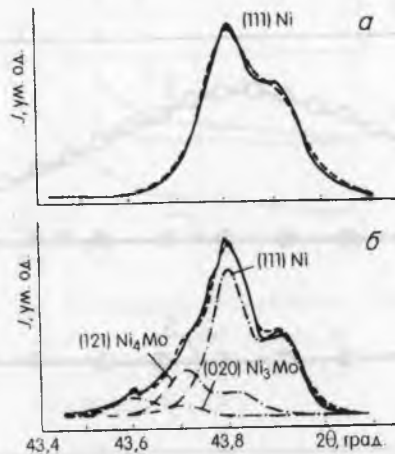


Рис. 4. Профільний аналіз інтенсивності рентгенівського $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, відбитого від площини (111) γ -твердого розчину сплаву Ni-Mo-Re 15-10 у вакуумі (а) і водні (б); 973 K, 20 год.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначали рентгеноструктурним методом. Згідно кінетичної зазалежності зміни електроопору (рис.3, крива 1), вибраний час відпалу зразків для фазового аналізу (20 год.) відповідає початку процесу атомного впорядкування сплаву. Із дифрактограм, представлених на рис.4, випливає, що ця стадія характеризується тільки наявністю концентраційних неоднорідностей, оскільки апроксимаційна залежність на окремі максимуми не розділяється, а її форма майже адекватна розрахунковій (рис.4а). Аналогічний відпал зразків сплаву Ni-Mo-Re 15-10 в атмосфері водню приводить до повної реалізації стаціонарного стану ближнього атомного порядку (рис.1, крива 2). При цьому параметр ґратки α -фази збільшується і зменшується півширина її ліній. Перший ефект пов'язаний з розвитком концентраційних неоднорідностей в процесі фазоутворення, другий – з зменшенням напруг в кристалічній ґратці. Ріст другої фази в сплаві підтверджується поділом відображення (111) α -фази на окремі максимуми, відповідними надструктурними відображеннями (020) фази Ni_3Mo і (121) фази Ni_4Mo (рис.4б).

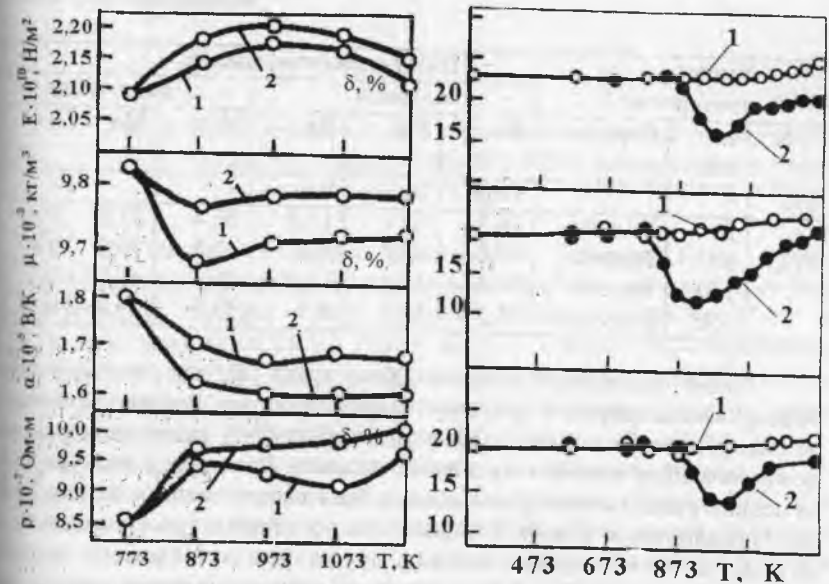


Рис.5. Зміна комплексу фізичних властивостей сплаву Ni-Mo-Re 15-10 (а) і відносного видовження сплавів Ni-Mo-Re 15-10, Ni-W-Re 15-15 і Ni-W-Re 20-10 (б) в залежності від температури відпалу у вакуумі (1) і водні (2).

Визначення складу, структури і місцезнаходження фаз, які утворюються проводили мікрорентгеноспектральним аналізом, досліджуючи зразки сплаву Ni-Mo-Re 15-10, у вихідному стані та відпалені у водні протягом 20, 90 і 150 год. Як впливає з отриманих результатів (табл.2), у вихідних і відпалених зразках вміст всіх компонентів в твердому розчині відповідає складу Ni-Mo-Re 15-10, а у виділеннях змінюється з відпалом – зменшується кількість атомів нікелю з одночасним збільшенням концентрації атомів молибдену до 45%. Концентрація ренію в матриці сплаву та виділеннях практично не змінюється. Металографічний аналіз, а також сканування зразків в поглинутих електронах і характеристичному випромінюванні L_{α} Mo, показали, що виділення мають овальну форму і розміщені у вигляді ланцюгів по границях зерен, а їх розміри співпадають з розмірами зон, збагачених молибденом. Відпал у водні не змінює форму і характер розміщення виділень, однак помітно збільшує їх розмір і кількість.

Таблиця 2.

Мікрорентгеноспектральний аналіз сплаву Ni-Mo-Re 15-10 після термообробки у водні.

Умови досліджень			Вміст елементів, мас. %					
			Матриця			Включення		
T, K	τ , год.	Середов.	Ni	Mo	Re	Ni	Mo	Re
293	–	–	74,0	16,2	9,8	–	–	–
1173	20	Водень	74,3	14,1	11,6	65,4	25,2	9,4
	90	Водень	75,0	15,2	9,8	61,5	30,0	8,5
	150	Водень	74,0	15,0	11,0	45,3	45,0	9,7
	150	Вакуум	75,2	16,5	8,3	57,1	33,0	9,9

Згідно теоретичних розробок Хачатуряна [8], для систем, в яких розшарування твердого розчину супроводжується зміною атомного об'єму, утворення стійкої гетерофазної структури у відпалених сплавах можна пояснити впливом надмірних вакансій. Виходячи з цих уявлень, на першій стадії ізотермічного відпалу багатокомпонентного сплаву (див. рис.3) реалізується фазова рівновага при постійній кількості вакансій, а об'ємна частина і розміри виділень другої фази з тривалістю відпалу (друга і третя стадії) збільшуються в міру досягнення вакансіями міжфазових границь. Таким чином, скорочення часу утворення максимуму електроопору з ростом температури відпалу обумовлено збільшенням рухливості вакансій під впливом теплової енергії kT . З іншої сторони, як показали проведенні нами теоретичні і експериментальні дослідження самодифузії в системі метал-водень [9,

10], втіленні атоми водню також прискорюють дифузію вакансій. Таким чином, наводнювання впорядкованих сплавів викликає ті ж структурні зміни, що і підвищення температури їх ізотермічного відпалу (рис.3, крива 3).

Оскільки атомне впорядкування суттєво впливає на фізико-механічні властивості металів, то отримані результати можна використати для отримання потрібного фазово-структурного стану конструкційних матеріалів термообробкою в атмосфері водню. При цьому необхідні властивості досягаються при значнім зменшенні часу та зниженні температури відпалу у порівнянні з існуючими технологіями їх хіміко-термічної обробки.

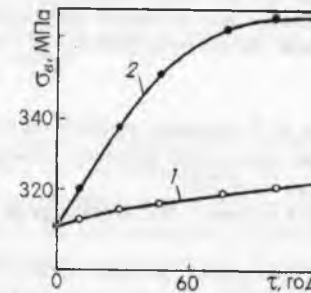


Рис. 6. Вплив атомного впорядкування на границю короткочасової міцності сплаву Ni-Mo-Re 15-10 в процесі відпалу у вакуумі (1) і водні (2) при 1173 K.

З метою перевірки висловленої гіпотези були проведені дослідження комплексу фізичних властивостей (питомий електроопір, термо-ЕРС, модуль Юнга, густина) сплаву Ni-Mo-Re 15-10 після ізотермічних відпалів 0,5 год. у вакуумі і водні. Як і передбачалось, найбільш суттєві зміни вказаних властивостей спостерігаються в температурній області інтенсивного протікання процесів атомного впорядкування (873-1173 K) (рис.5а). При цьому відпал у водні у порівнянні з вакуумом приводить до збільшення модуля Юнга досліджуваних зразків, знижуючи їх густину і термо-ЕРС. Звідси випливає, що зміною умов термообробки (тиск водню, температура, час відпалу) можна в широких границях змінювати фізичні властивості впорядкованих сплавів. На можливість застосування термообробки у водні для керування механічними властивостями досліджуваних сплавів вказує зміна їх пластичності (рис.5б), яка також проявляється в інтервалі температур 873-1173 K і відсутність у вакуумі. Індивідуальний характер залежності відносного видовження кожного сплаву корелює з особливостями зміни його фазово-структурного стану, встановленими

раніше в процесі вивчення дифузійних властивостей та електроопору (див. рис.1 і 2). При цьому збільшення об'ємного вмісту мікрообластей ближнього атомного порядку після водневої обробки приводить до збільшення границі короточасної високотемпературної міцності (рис.6). Це розкриває додаткові можливості застосування водню, як технологічного середовища. Наприклад, можна понизити вміст дефіцитних легуючих домішок при створюванні нових конструкційних матеріалів, а необхідний рівень міцнісних властивостей досягнути термообробкою в атмосфері водню.

The influence of rhenium alloying and hydrogen treatment on properties of alloys of the Ni-Mo and Ni-W systems has been studied. The dissolved hydrogen was found to promote the formation of ordered phases? allowing thus to control purposefully the physicochemical properties of alloys in the Ni-Mo(W)-Re system by selection of conditions for treatment in hydrogen.

1. Федоров В.В., Антоневич П.Н., Никифоров Ю.Д. Влияние водорода на процессы атомного упорядочения в сплавах на основе переходных металлов. – Львов. 1988. – 53 с. – (Препринт / АН УССР. Физ.-мех. ин-т, № 146).
2. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М.: Металлургия, 1974. – 274 с.
3. Саицкий Е.М., Тылкина М.А., Арская Е.П. Диаграмма состояния тройной системы никель–молибден–рений // Исследование и применение сплавов рения (к 50-летию открытия рения) / – М.: Наука, 1975. – С. 51–53.
4. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука. 1977. – 256 с.
5. Приборы и устройства для измерения, контроля и автоматизации производственных процессов. Каталог Львовского политехн. Ин-та. – Львов. 1976. – 58 с.
6. Горбач В.Г., Медведь А.И., Цыбуля В.В. Изменение модуля Юнга и электрофизические свойства сплавов железо–никель при α - γ превращении // Металлофизика. – 1978. – Вып.71. – С. 64–69.
7. Методы определения высокотемпературной водородопроницаемости. Металлы. ОСТ 92–4949–84. – 1984. – 35 с.
8. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука. 1974. – 384 с.
9. Ускорение процессов самодиффузии в металлах под влиянием растворенного водорода / В.М.Сидоренко, В.В.Федоров, Л.В.Барабаш и др. // Физ.-хим. механика материалов. – 1977. – №6. – С. 27–30.
10. Механизм влияния водорода на самодиффузию никеля / Ю.И.Арчаков, А.М.Добротворский, В.И.Похмурский, В.В.Федоров // Физ.-хим. механика материалов. – 1995. – №4. – С. 68–75.

Б.К.Остафійчук, В.Д.Федорів, В.О.Коцюбинський,
В.В.Мокляк, І.П.Яремії

МЕССБАУЕРІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНОЇ МІКРОСТРУКТУРИ CaGe -ЗАМІЩЕНИХ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ФЕРИТ-ГРАНАТОВИХ ПЛІВОК В ЗОВНІШНЬОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ.

В роботі наведено результати мессбауерівських досліджень CaGe -заміщених монокристалічних ферит-гранатових плівок (ФГП) у зовнішньому магнітному полі. Експериментально встановлено наявність у a -позиції гранатової структури іонів заліза у парамагнітному стані. Визначено критичний об'єм дрібнодисперсних областей, які перебувають у стані суперпарамагнетизму в імплантованому іонами V^{5+} ($E=80$ кеВ, $D=6\cdot 10^{-18}$ см²) шарі ФГП та продемонстровано ефективність використаного методу дослідження для оцінки їх вкладу у парамагнітну складову КЕМ спектру.

Вступ.

Метод конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії (КЕМС) є неруйнівним та інформативним методом дослідження приповерхневих шарів епітаксійних ФГП. Висока роздільна здатність (10^{-10} еВ [1]) дозволяє отримати інформацію про локальне оточення атомів заліза, яке визначає розподіл електронної густини s -електронів на резонансному ядрі Fe^{57} . Оскільки близько 80% конверсійних електронів виходить з глибини до $1000\text{\AA}$, то КЕМ спектр містить інформацію про магнітну та кристалічну мікроструктуру в приповерхневих шарах ФГП. Дослідження ФГП в зовнішньому постійному магнітному полі (МП) розширює можливості методу мессбауерівської спектроскопії, дозволяючи дослідити поведінку анізотропної частини надтонкого магнітного поля на ядрі в умовах зміни орієнтації вектора намагніченості відносно осей кристалічних симетрій[2].

Особливості кристалічної та магнітної мікроструктури ФГП.

Іони заліза у структурі гранату знаходяться в двох кристалічно-нееквівалентних окта- та тетрапорожнинах (a - та d -позиції). Залежність квадрупольного розщеплення від величини кута θ між напрямом ефективного магнітного поля H та віссю симетрії градієнта електричного поля (ГЕП) зумовлює появу трьох нееквівалентних тетраедричних позицій заліза, які визначаються напрямком осей симетрії $[100]$, $[010]$ і $[001]$; та чотирьох октаедричних позицій, що відповідають напрямкам ГЕП $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ та $[\bar{1}11]$. Таким чином мессбауерівський спектр залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ представляє собою суперпозицію семи парціальних секстетів. Для монокристалічних плівок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, вирощених на гадоліній-галієвих підкладках з площиною зрізу (111) , набір кутів скорочується до трьох

$\theta_{a_1} = 0$, $\theta_{a_2} = 70^\circ 52'$, $\theta_d = 54^\circ 44'$ і мессбауерівський спектр можна апроксимувати трьома компонентами зі співвідношенням площ $S_d : S_{a_1} : S_{a_2} = 6 : 3 : 1$ [3].

Порушення непрямої обмінної взаємодії при заміщенні заліза в тетра- та октапозиціях на немагнітні іони [4] (у нашому випадку Ge^{4+}) чи руйнуванні кристалічної структури при іонній імплантації [5] приводить до появи магнітонеєквівалентних позицій заліза з меншими ефективними полями на ядрах, аж до появи парамагнітного стану іонів Fe^{3+} .

Для імплантованих ФГП, як показано в [6], частину плівки з порушеними імплантацією кристалічними зв'язками можна модельно представити як систему, що складається з аморфної області та дефектної кристалічної зони, яка оточує її. При збільшенні дози опромінення відбувається перекриття окремих дефектних областей що приводить до утворення ультрамалих порушених кристалічних зон, оточених аморфною парамагнітною структурою. Існування кристалітів малих розмірів доведено експериментально [7,8] і добре узгоджується з пропонуваними механізмами аморфізації порушеного шару за рахунок об'єднання окремих кластерів радіаційних дефектів [9,10]. Відомо [11], що наночастинки магнетиків, розмірами $\sim 10^2 \text{ \AA}$, володіють монодоменою магнітною структурою. Вектор магнітного моменту частинки під дією теплових флуктуацій змінює просторову орієнтацію за час $\sim 10^{-11} \text{ с}$ і вона перебуває в стані суперпарамагнетизму. Можна очікувати, що прикладання зовнішнього магнітного поля буде "заморожувати" осциляції магнітних моментів нанообластей, що приведе до зменшення парамагнітної складової в мессбауерівського спектра і дасть можливість провести оцінку розмірів суперпарамагнітних частинок.

Експеримент.

Конверсійні електронні мессбауерівські спектри отримувалися від CaGe -заміщених ФГ плівок складу $\text{Y}_{1,0}\text{Lu}_{0,63}\text{Sm}_{0,55}\text{Ca}_{0,8}\text{Pb}_{0,02}\text{Fe}_{4,1}\text{Ge}_{0,9}\text{O}_{12}$ товщиною 3,5 мкм вирошених методом рідкофазної епітаксії на підкладці монокристалу гадоліній-галієвого гранату ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) з площиною зрізу (111). Кристалографічна розорієнтація зразків не перевищувала 7° . Для поліпшення якості КЕМ спектрів заліза у вихідній шихті використовувався оксид Fe_2O_3 , збагачений до 8% ізотопом Fe^{57} . КЕМ спектри Fe^{57} отримувалися при кімнатній температурі з використанням джерела гамма-квантів Co^{57} в хромовій матриці з активністю $\sim 35 \text{ мКи}$ в режимі постійних прискорень. Для реєстрації конверсійних електронів використовувався пропорційний газопроточний лічильник, що працював на суміші 96%He+4%CH₄.

Калібрування КЕМ спектрів заліза проводилось відносно металічного Fe^{57} .

Для зразка №1 досліджувався вплив зовнішнього МП на магнітні моменти мессбауерівських ядер з порушеними обмінними зв'язками. Зразок №2 опромінювався іонами В з енергією 80 кеВ та дозою $6 \cdot 10^{15} \text{ іон/см}^2$. Імплантація проводилась при кімнатній температурі на установці типу "Везувій" в режимі, що виключав каналювання. Для запобігання ефекту самовідпалу густина струму імплантації не перевищувала 2 мКа/см^2 . Зовнішнє магнітне поле величиною 2,9 кЕ створювалося системою постійних магнітів, і орієнтувалося перпендикулярно до площини плівки. Орієнтація вектора магнітного моменту Fe^{57} відносно напрямку $\langle 111 \rangle$ визначалася виходячи з співвідношення між інтенсивністю ліній в секстетах та кутом α між напрямком вектора намагніченості та напрямком поширення гамма-квантів $3:x:1:1:x:3$, де x - відносна інтенсивність 2 та 5 компонент секстетів. ($x = \frac{4}{1+2\text{ctg}^2\alpha}$, α – кут між напрямком поширення γ -квантів, що співпадає з нормаллю до поверхні плівки та напрямом магнітного моменту ФГП).

Для коректного аналізу експериментальних КЕМ спектрів розраховано значення величин ймовірностей утворення кожного з неєквівалентних положень мессбауерівських атомів Fe^{57} як в d- так і в а-позиції (табл.1,2.) за формулою [3]:

$$P_2^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n,$$

де z – координаційне число ($z = 4; 6$), n – число магнітних сусідів Fe^{57} ($0 \leq n \leq z$), k – відносна кількість Ge^{4+} у сусідніх підгратках. Виходячи з отриманих даних експериментальний КЕМ спектр заліза від неімплантованої ФГП апроксимувався трьома парціальними секстетами (табл.1,2) – один відповідає тетракоординації заліза з трьома та двома магнітними сусідами і два – октакоординації відповідно з 3 і 4 та 5 і 6 магнітними сусідами та дублетом. Виходячи з моделі Джілео [12], згідно якої при числі магнітних сусідів ≤ 2 мессбауерівський атом знаходиться в парамагнітному стані та розрахованих ймовірностей оточення можна припустити, що парамагнітна складова зумовлена іонами Fe , які знаходяться в октапозиціях. КЕМ спектр заліза, отриманий від іонно-імплантованого зразка апроксимувався двома секстетами, що відповідають а- та d-позиціям заліза та дублетом.

Ці модельні уявлення було взято за стартове наближення при математичній обробці мессбауерівських спектрів за допомогою програми UNIVEM 3.0.

Результати експерименту та їх обговорення.

Аналіз отриманих результатів (таб.1 та рис.1) показав що, в зовнішньому МП відбувається зменшення відносного вмісту парамагнітної складової КЕМ спектру заліза з ~7% до ~3%. Це зумовлюється переходом частини іонів Fe^{3+} з числом магнітних сусідів ≤ 2 у магнітовпорядкований стан. Розраховані відношення інтегральних інтенсивностей компонент КЕМ спектрів Fe^{57} отриманих в магнітному полі та ріст відносної кількості іонів Fe a -позиції, які перебувають в магнітовпорядкованому стані підтверджують припущення про належність парамагнітних іонів Fe до a -позиції.

Табл.1. Розрахункові параметри парціальних мессбауерівських спектрів заліза ФГП складу $Y_{1.0}Li_{0.63}Sm_{0.55}Ca_{0.8}Pb_{0.02}Fe_{4.1}Ge_{0.9}O_{12}$.

	Корд. число	Число магн. сусідів	Ймовірі. оточ., %	% Fe з відн. ймов. оточ.	a , мм/с	I_{Si} , мм/с	Q_{Si} , мм/с	H , КЕ	S , %	S_B/S_a	n_B/n_a	I_B/I_a	α°
Вихідний	4 (тетра-поз.)	0	0	0.0	0,65	0,08	0,005	376	54	1,19	1,13	3:0,261	20
		1	0	0.0									
		2	0,3	0.2									
		3	8,5	4.4									
		4	91,3	47.8									
	6 (окта-поз.)	0	0,1	0.0	0,36	0,11	2,11	—	7				
		1	0,8	0.4									
		2	5,1	2.4	1,38	0,63	0,52	385	14				
		3	16,9	8.0									
		4	31,8	15.1	0,65	0,34	0,0	441	25				
		5	31,9	15.3									
		6	13,4	6.5									
В магн. полі	4 (тетра-поз.)	0	0	0.0	0,58	0,12	-0,09	373	54	1,19	1,13	3:0,08:1	10
		1	0	0.0									
		2	0,29	0.2									
		3	8,46	4.4									
		4	91,3	47.8									
	6 (окта-поз.)	0	0,1	0.0	0,18	0,06	1,97	—	3				
		1	0,8	0.4									
		2	5,1	2.4	0,81	0,29	0,25	383	18				
		3	16,9	8.0									
		4	31,8	15.	0,47	0,31	0,06	440	25				
		5	31,9	15.3									
		6	13,4	6.5									

Аналіз експериментальних спектрів показав, що лінії секстиплетів, які відповідають октапозиціям, уширені, що свідчить про неперервний розподіл ефективних магнітних полів на ядрах заліза за рахунок неоднорідності оточення. В магнітному полі спостерігається тенденція до зменшення ширини ліній парціальних підспектрів, яку можна пояснити зменшенням ефективної товщини зразка за рахунок спіралеподібного руху конверсійних електронів в магнітному полі та зростанням часу релаксації спіну s -електрона в порівнянні з часом ларморовської прецесії спіну ядра [13].

В роботі [2] показано, що накладання зовнішнього магнітного поля приводить до росту величини магнітного поля на ядрі в a -позиції ЗІГ на 10 кЕ, що обумовлюється зміною орієнтації вектора намагніченості відносно кристалографічної осі $\langle 111 \rangle$. В нашому випадку зміни ефективних магнітних полів на ядрах не спостерігається. Це можна пояснити виходячи з наступних міркувань. З симетрією локального оточення мессбауерівського атома заліза та просторовою орієнтацією магнітного моменту ядра відносно неї пов'язана величина ефективного магнітного поля на ядрі, анізотропна поведінка якого визначається біполярним вкладом, який для a -положення задається співвідношенням:

$$B^{SD}(\beta) = B_A (3 \cos^2 \beta_0 - 1),$$

де $B^{SD}(\beta)$ – анізотропна частина магнітного поля на ядрі, β – кут між головною компонентою V_{zz} тензора ГЕП та вектором B внутрішнього поля на ядрі, B лежить в межах $-2,4 \pm 3,4$ кЕ. Спостережувана зміна кута орієнтації вектора намагніченості ФГП відносно нормалі до плівки під впливом зовнішнього постійного магнітного поля з ~ 20 до ~ 10 відно з розрахунками повинна привести до зменшення $B^{SD}(\beta)$ на ~ 1 кЕ, що знаходиться в межах похибки методу.

Результати аналізу мессбауерівських спектрів заліза, отриманих від іонно-імплантованих ФГП (таб.2 та рис.2) вказує на наявність парамагнітної фази в імплантованому зразку, яка обумовлена іонноаморфізованим шаром та дрібнодисперсними областями.

Для ФГП після імплантації спостерігається значне уширення ліній, які відповідають магнітовпорядкованому стану Fe^{3+} як в a – так і d -підгратках, що пояснюється спотвореннями кристалічної ґратки радіаційними дефектами в перехідній області імплантована зона – монокристалічна плівка де резонансні ядра Fe^{57} характеризуються неперервним розподілом ефективних магнітних полів. Зменшення відносної площі парамагнітного дублету на $\sim 7\%$, по всій ймовірності, очевидно зумовлене “замороженням” орієнтації магнітних моментів атомів заліза в ультрамалих кристалітах зовнішнім магнітним полем.

Отримані результати можна пояснити, використовуючи модель теплових коливань магнітного моменту монодоменної частинки розроблену Неелем [11,13], відповідно до якої в нанообластях магнетиків проявляється явище суперпарамагнетизму. При розмірах монокристалічних магнітних областей порядку $\sim 10^2 \text{ \AA}$ в результаті теплових флуктуацій спостерігаються осциляції магнітного моменту по відношенню до напрямків осей легкого намагнічення, що приводить до нульової величини середнього значення ефективного поля на ядрі Fe^{57} [13].

Монодоменна частинка буде фіксуватися методом мессбауерівської спектроскопії як парамагнітна, якщо період осциляцій магнітного моменту τ_r буде меншим за час життя збудженого стану мессбауерівського ядра Fe^{57} ($\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}$). Максимальний об'єм частинки магнетика, в якій вимірювальним полем частотою $2\pi/\tau_r$ можна зафіксувати суперпарамагнітний стан визначається співвідношенням [11]:

$$V_{кр} = \frac{2kT \ln(2\tau_0 f_0)}{M H_{кр}},$$

Табл.2.

Розрахункові параметри парціальних мессбауерівських спектрів заліза ФГП складу $Y_{1,0}Li_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$, імплантованих іонами B^+ ($E=80 \text{ кеВ}$, $D=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

	Корд. число	$a, \text{мм/с}$	$I_s, \text{мм/с}$	$Q_s, \text{мм/с}$	$H, \text{кЕ}$	$S, \%$
Імплантований	4 (тетра-позиції)	0,65	0,02	0,10	373	7
	6 (окта-позиції)	1,24	0,12	0,08	450	6
	парамагн. Фаза	0,67	0,23	1,28		87
Імплантований, зйомка в магнітн. полі	4 (тетра-позиції)	0,99	0,03	0,25	370	10
	6 (окта-позиції)	1,09	0,25	0,06	437	10
	парамагн. фаза	0,65	0,24	1,30		80

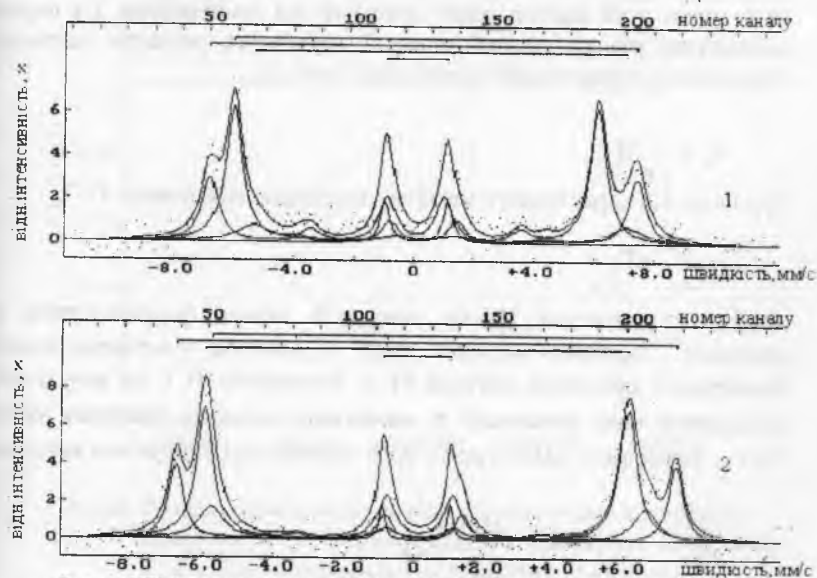


Рис. 1. КЕМ спектри заліза ФГП складу $Y_{1,0}Li_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$ 1-вихідний, 2- в зовнішньому магнітному полі 2,9 кЕ

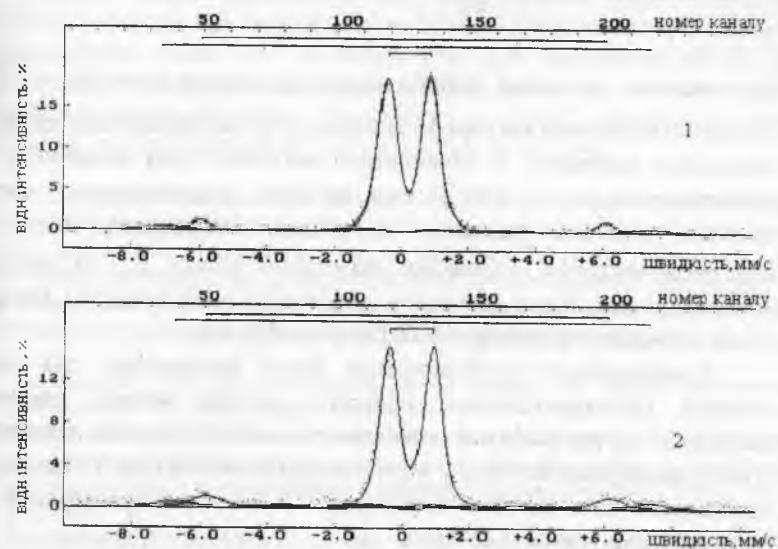


Рис. 2. КЕМ спектри заліза ФГП складу $Y_{1,0}Li_{0,63}Sm_{0,55}Ca_{0,8}Pb_{0,02}Fe_{4,1}Ge_{0,9}O_{12}$ 1- імплантований іонами B^+ з енергією 80 кеВ та дозою $6 \cdot 10^{15} \text{ іон/см}^2$ 2-імплантований, зйомка в зовнішньому магнітному полі 2,9 кЕ

де f_0 – частотний фактор, мало залежний від температури, і в першому наближенні рівний частоті прецесії магнітного моменту частинки в ефективному зовнішньому магнітному полі $H_{\text{эф}}$:

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_{\text{эф}}$$

$H_{\text{эф}}$ – поле, що характеризує магнітну взаємодію між іонами Fe^{3+} :

$$H_{\text{эф}} = \frac{kT_N}{\mu_B}$$

де T_N – температура Нееля, при якій зникає феримагнітний стан речовини. Зовнішнє магнітне поле обумовлює зростання величини ймовірності орієнтації вектора M за напрямком H і, як результат, до збільшення часу релаксації τ , магнітного моменту частинки об'ємом $V < V_{\text{кр}}$. Залежність $\tau(H, V)$ при сталій температурі описується виразом:

$$\tau = \frac{2}{f_0} \frac{\exp\left(\frac{VK + V(MH)^2/4K}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-VMH}{kT}\right)}$$

При значенні величини напруженості магнітного поля $H_{\text{кр}} = \frac{2K}{M}$ ймовірність орієнтації вектора M за полем стає максимальною і подальше збільшення величини H зовнішнього магнітного для незмінного часу спостереження ($\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-7}$ с) вже не буде “заморожувати” магнітні моменти частинок, меншими за деякий мінімальний об'єм $V_{\text{мин}}$. Константа магнітної одновісної анізотропії плівки K_u та магнітний момент одиниці об'єму визначено магнітооптичним методом і для даних плівок складають відповідно 4600 Дж/м^3 та $0,02 \text{ А/м}$.

Вищенаведені співвідношення були використані для оцінки розмірів монокристалічних областей (згідно моделі сферичних частинок), які під впливом зовнішнього магнітного поля перейшли в стану суперпарамагнетизму у магнітовпорядкований (рис.3). Накладання зовнішнього поля $2,9 \text{ кЕ}$ “переводить” в магнітовпорядкований стан частинки з радіусами $\sim 120\text{--}130 \text{ \AA}$.

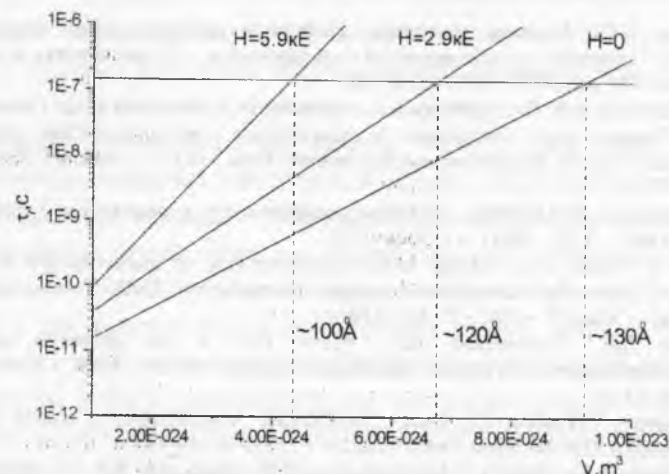


Рис.3. Розрахункові залежності часу релаксації магнітного моменту M дрібнодисперсної області в залежності від її об'єму в зовнішньому магнітному полі різної

Висновки.

Таким чином мессбауерівська спектроскопія ферит-гранатових плівок в зовнішньому постійному магнітному полі доводить існування парамагнітних іонів Fe^{3+} в октапозиції для заміщених ФГП. При дослідженні іонно-імплантованих ФГП, зовнішнє магнітне поле приводить до “замороження” магнітних моментів в нанокристалічних областях, які знаходилися в стані суперпарамагнетизму.

Conversion Mossbauer spectroscopy is applied to the study Ca-Ge-substituted monocrystal ferrite-garnet epitaxial films in the external magnetic field. The presence of iron's ions in the paramagnetic state in the a-position of garnet structure was experimental established. The critical volume of the superparamagnetic ultrafine particles in the ion-irradiated (B^+ , $E=80 \text{ keV}$, $D=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) region ferrite-garnet film and their contribution in the paramagnetic component of CEM spectrums was obtained.

1. Белозерский Г.Н. Мессбауеровская спектроскопия как метод исследования поверхности. – М.: Энергоиздат, 1990. – 352 с.
2. Б.К.Остафійчук, В.М.Ткачук, О.М.Ткачук, В.Д.Федорів Мессбауерівські дослідження монокристалічних плівок залізо-ітрієвого гранату у зовнішньому магнітному полі // Металлофізика и новейшие технологии –2000. – Т.22. – №11. – С.11–16.
3. Башкиров Ш.Ш., Ивойлов Н.Г., Романов Е.С., Кирменский А.П. Конверсионные мессбауеровские исследования эпитаксиальных пленок смешанных ферритов-гранатов // ФТТ. – 1982. – Т.24. – В.9. – С.2641–2647.

4. Любутич И.С. Изучение магнитных свойств и кристаллохимии ферритов-гранатов с помощью мессбауэровской спектроскопии. – В кн.: Физика и химия ферритов. М.: изд. МГУ, 1973. – С.69–98.
5. Немошкаленко В.В., Остафійчук Б.К., Олейник В.А., Федорив В.Д., Гринченко А.Ю., Скакун Н.А. Магнитное и структурное разупорядочение феррит-гранатовых пленок, имплантированных ионами бора // ФТТ. – 1990. – Т.32. – №3. – С.707–713.
6. Ю.Г.Чукалкин, В.Р.Штирц Эффекты ковалентности в дефектном $Y_3Fe_5O_{12}$ // ФТТ. – 1990. – Т.32. – №11. – С.3306–3313.
7. Yoshiie T., Bauer C.L., Kryder M.H. Characterization of microstructure in ion-implanted garnet by transmission electron microscopy // IEEE Transactions on Magnetics. – Mag.19. – №5. – P.1823–1825.
8. Линкова Д.Е., Осуховский В.Е., Рудик Е.И. и др. Дефекты ионно-имплантированного слоя феррит-гранатовых пленок // ФТТ. – 1982. – Т.24. – №5. – С.1308–1312.
9. A.M.Gusman, T.Yoshiie, C.L.Bauer, M.H.Kryder Amorphisation of garnet by ion implantation // Mat.Res.Symp.Proc. – Vol.27. – 1984. – P.139–144.
10. Остафійчук Б.К., Ткачук В.М., Ворончак О.Н., Яворский Б.И. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т.16. – №8. – С.51–54.
11. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1031с.
12. Gilileo V.A. Ferromagnetic insulators: garnets-ferromagnetic materials, v.2. Ed. by Wohlfarth, North-Holland Publishing Company. – 1980. – P.1–53.
13. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

**І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, Б.К.Остафійчук,
І.І.Григорчак, Р.В.Ільницький, Р.П.Лісовський**

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЛИТИУ В TiO_2 : ЭНЕРГЕТИЧНИЙ РЕЛЬЄФ, ВПЛИВ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ТА ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРОЦЕСУ

Квантово хімічним методом у валентному наближенні розглянута електронна будова кластерів, які моделюють інтеркальований літій стан рутилу й анатазу. На підставі розгляду локальних густин станів зроблено висновок про незмінність структури енергетичних зон рутилу й анатазу при проникненні в них невеликих кількостей атомів літію. Методом ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу досліджено поведінку термодинамічних параметрів процесу інтеркалювання анатазу.

Прагнення до удосконалення джерел живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій актуалізувало дослідження, спрямовані на отримання нових речовин, здатних оборотно поглинати й

віддавати іони лужних металів, головним чином, літію. В цьому аспекті пошук дешевих, екологічно чистих катодних матеріалів літійових джерел струму є однією із актуальних задач сьогодення. В означеному ракурсі особливий інтерес викликає діоксид титану, який може служити топохімічно оборотним електродом в літійових акумуляторах, досягаючи максимального ступеня "гостьового" навантаження x (кількість впроваджених атомів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – "господаря") при розряді до 1 В він складає $\sim 0,6$ [1]. TiO_2 існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт [2], останній з яких термодинамічно нестійкий за нормальних температур. Структура рутилу характеризується системою взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110) (рис. 1). У поперечному перерізі ці канали можуть бути представлені квадратом з стороною 3,35 Å. Для анатазу також характерна система каналів, розташованих паралельно до площини кристалографічної грані (001) (рис. 2). Структури анатазу і рутилу можна уявити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаєдрів TiO_6 . В кожному із них центральний іон Ti^{+4} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Октаєдри в рутилі трохи деформовані, однак, вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії. Зв'язки $Ti - O$ в анатазі (1,980 Å (екваторіальні) і 1,985 Å (аксіальні) [3] більш довгі, ніж у рутилі (1,946 Å – екваторіальні та 1,976 Å – аксіальні [4]).

Експлуатаційні характеристики літійових акумуляторів досить сильно залежать від енергетичного рельєфу "гостьових" областей та електронної структури інтеркальованих катодних матеріалів [5]. Тому, у роботі квантовохімічними методами досліджено енергетику інтеркалювання діоксиду титану літійом, і з'ясовано, зміну електронної структури речовини-"господаря" в залежності від ступеня його інтеркалювання. Розрахунки виконувалися методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні НДДП [6].

Ділянка поверхні кристалографічної грані (110) і частина пов'язаної з нею об'ємної фази рутилу моделювалась кластером $Ti_{21}O_{42}$ (кластер Р), що відтворює два суміжних канали (рис. 1).

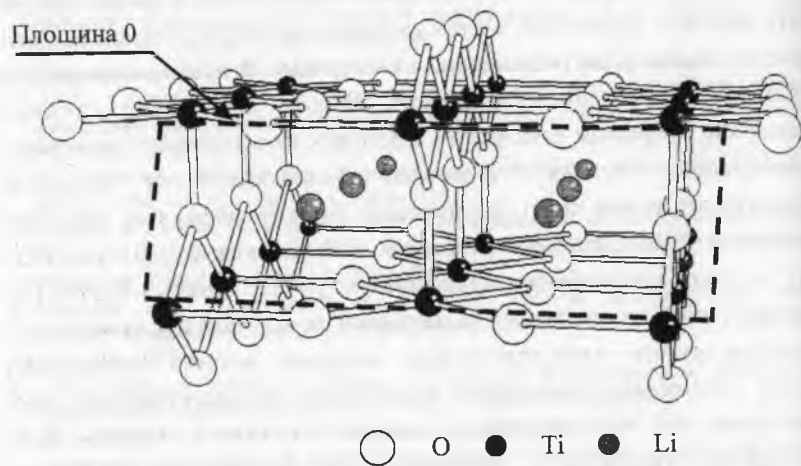


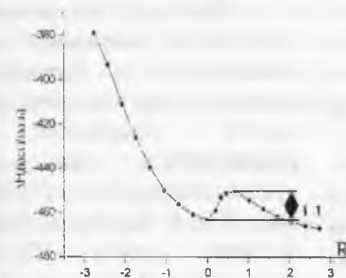
Рис. 1. Кластер ($P+6Li$), який моделює два суміжних канали, паралельних до площини кристалографічної грані (110) рутилу



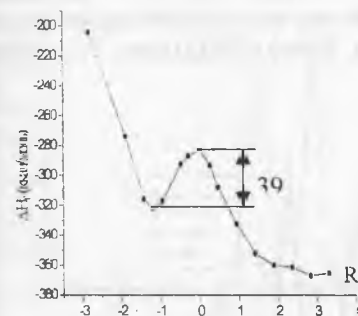
Рис. 2. Кластер ($A+2Li$), який моделює два суміжних канали, паралельних до площини кристалографічної грані (001) анатазу

Для збереження стехіометричності кластера, що відповідає фрагменту поверхні кристалографічної грані (001) із суміжною об'ємною фазою анатазу, було обрано наступний $Ti_{22}O_{43} \cdot H_2O$ (кластер А). За його допомогою були задані також два суміжних канали (рис. 2).

На рис. 3а зображена залежність енергії взаємодії кластера Р с двома атомами літію від їх відстані (R) до площини, зображеної на рис. 1 жирними лініями (площина 0). Розглядалася одночасна взаємодія з кластером двох атомів літію для того, щоб уникнути необхідності виконання розрахунків у наближенні необмеженого методу Хартрі-Фока. Негативні значення R відповідають перебуванню атомів літію поза кластером, а позитивні - всередині каналів. Характерною для



а



б

Рис. 3. Енергія взаємодії двох атомів літію з кластером Р (а) і кластером А

Такі ж криві були отримані для взаємодії атома літію з кластером ($A+Li$). Верхня крива а на рис. 4 відображає енергію взаємодії конфігурації, у якій атом Li атакує кластер $A+Li$ по каналу, на іншому кінці якого вже локалізований один атом літію, а крива б відповідає випадку, коли попередньо розміщений атом знаходиться в суміжному каналі. Порівнюючи рис. 3 і 4, бачимо, що як і при первинному проникненні літію, так і на наступних стадіях інтеркаляції для проникнення атомів літію в канал необхідно подолати потенціальний бар'єр. Після подолання бар'єру, подальший рух атома літію каналом пов'язаний із зниженням потенціальної енергії системи.

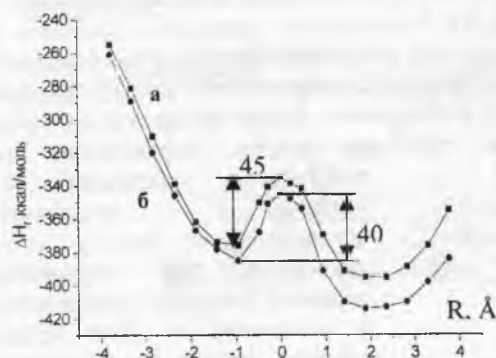


Рис. 4. Енергія взаємодії атома літію з кластером $A+Li$: (а) – обидва атоми літію знаходяться в одному каналі; (б) атоми літію знаходяться в різних каналах

рисунків вони практично збігаються. На цих же рисунках подані внески в ПГС від орбіталей $O(2s)$, $O(2p)$, $Ti(4s)$, $Ti(4p)$ і $Ti(3d)$ (рис. 5), а також

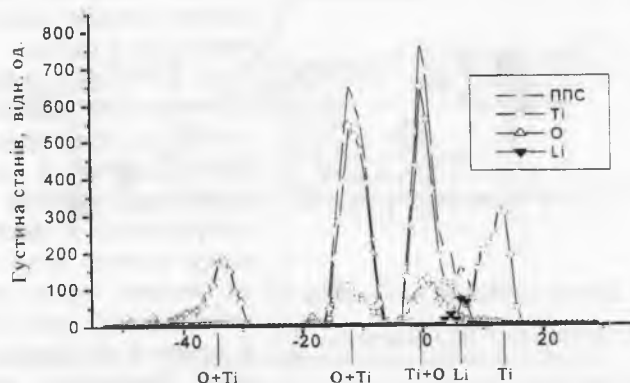


Рис. 5. Повна густина станів кластера A і внески до неї локальних станів атомів Ti , O та Li

від атомів Ti , O і Li (рис. 6). В області енергій валентних електронів усі стани структуровані в три зони. ЛГС, що описують проекції на атомні орбіталі ПГС кластера, представляють, відповідно до домінуючого внеску, s , p і d зони. Неоднакові ширини зон відбивають різні типи

При зближенні проникаючого атома літію з раніше розміщеним в кінці каналу атомом літію потенціальна енергія зростає через відштовхування атомів інтеркалянта.

Докладну інформацію про вплив інтеркаляції на електронну структуру продукту, що утворюється, можна одержати з розрахунків локальних густин станів (ЛГС) [7]. На рис. 5 і 6 наведені повні густини станів (ПГС), обчислені для кластера (A) і для кластера $(A+6Li)$. У масштабі наведених

зв'язування, відповідальні за їхнє формування. Ефективність зв'язування залежить від двох основних факторів: ступеня орбітального перекривання й близькості енергій відповідних рівнів.

Зона s , що знаходиться в інтервалі енергій від -30 до -40 еВ, обумовлена переважно $O(2s)$ станами. Невеликі домішки від орбіталей атомів титану і деяка структура смуги вказує на наявність внеску ковалентного зв'язування з орбіталями $Ti(4s)$ і $Ti(4p)$. У p -зону домінуючий внесок вносять $O(2p)$ стани. Наявність домішок від $Ti(3d)$ станів свідчить про те, що формування розглянутої зони обумовлено взаємодіями $O(2p)-Ti(3d)$. Зона d розщеплена на підрівні T_{2g} і E_g симетрії, що відбиває октаедричне оточення атомів титану в розглянутих кластерах. Терму T_{2g} відповідають стани $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, а терму $E_g - 3d_{x^2-y^2}$ і $3d_{z^2}$ стани.

При інтеркалюванні діоксиду титану атомами літію вони постачають матрицю TiO_2 додатковими електронами, у результаті чого рівень Фермі речовини-господаря зміщується в d -зону. У рамках викорис-товуваного

нами кластерного наближення без додаткових досліджень впливу розміру кластера на положення дискретних одноелектронних рівнів енергії неможливо однозначно судити про те, чи призводить інтеркаляція літію до зсуву рівня Фермі чи до появи додаткових станів у забороненій зоні. З рис. 5 і 6 видно, що положення d -зони на шкалі енергій практично не змінюється при інтеркалюванні і додаткова

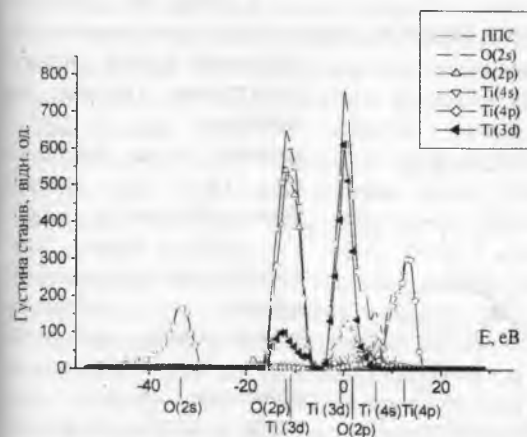


Рис. 6. Повна густина станів кластера A і внески до неї локальних станів $O(2s)$, $O(2p)$, $Ti(4s)$, $Ti(4p)$ та $Ti(3d)$

електронна густина від атомів літію (рис. 7) тільки збільшує ступінь її заповнення. У результаті такого переносу електронної густини заряд на атомах титану в анатазі зменшується з $+1,62$ до $+1,24$ ат. од., тобто відбувається їхнє часткове відновлення. Заряд на атомі літію в кластерах $A+2Li$, $A+4Li$ і $A+6Li$ складає $0,24$, $0,28$

і 0,33 відповідно. Це свідчить про наявність певного колективного механізму взаємодії між

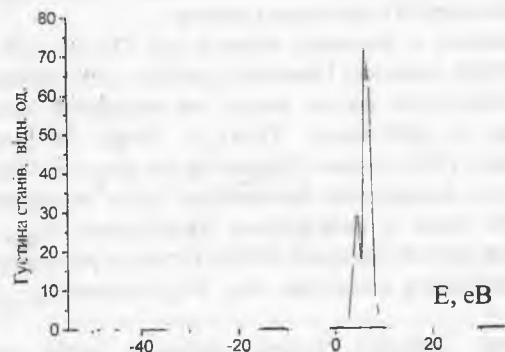
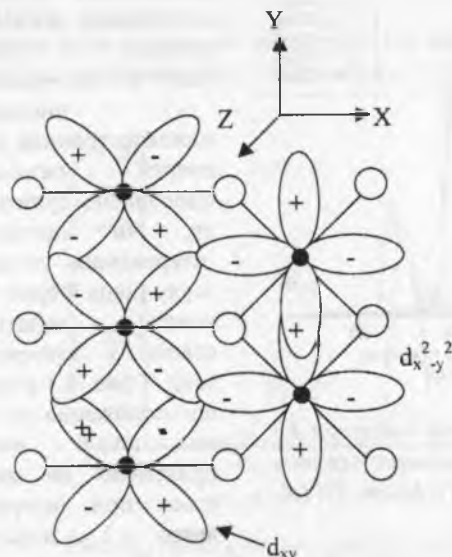


Рис. 7. Внесок у ПГС кластера $A+2Li$ локальної густини станів від атомів літію

речовини-господаря приводить також до перерозподілу заселеностей d -



○ ○ ● Ti

Рис. 8. Схема утворення зв'язків титан-титан у тратці рутилу при її інтеркаляції атомами літію

інтеркальованими в матрицю анатазу атомами літію. На користь такого припущення свідчить і те, що внесок від атомів літію в ПГС кластера $A+6Li$ перевищує відповідний внесок у кластер $A+2Li$ не в три, а в більше ніж у чотири рази.

Перенос заряду з літію на матрицю речовини-господаря приводить також до перерозподілу заселеностей d -орбіталей атомів титану. Електронна густина на орбіталях $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$ зростає, а на орбіталях $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ і $3d_{z^2}$ спадає. Фази орбіталей $3d_{xy}$ і $3d_{x^2-y^2}$, тобто знаки при коефіцієнтах розкладання вищих зайнятих молекулярних орбіталей по цим атомним орбіталям, свідчать про появу додаткового зв'язку між атомами титану в екваторіальній площині, що особливо чітко видно на прикладі рутилу (рис. 8).

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що інтеркалювання діоксиду титану літієм при невеликих кількостях

останнього не приводить до зміни структури енергетичних зон речовини-господаря. Очевидно, це можна пояснити двома причинами: по-перше, структури рутилу й анатазу досить стійкі до проникнення літію в розглянуті канали, по-друге, заряди на атомах титану в результаті акумуляції додаткової електронної густини, що поставляється атомами літію, змінюються в невеликих межах, що спричиняє неістотне збільшення радіуса оксидо-утворюючого атому. Ця обставина, а також отриманий вигляд потенціального рельєфу (рис. 4) дають змогу припустити, що різке падіння зміни енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) процесу літіювання, по-крайній мірі, в концентраційному інтервалі $0 < x < 0,6$ [1] зумовлюють ентропійна складова та вклад від енергії взаємодії впровадженого інтеркалянту згідно рівняння для хімпотенціалу [8]. Виходячи з міркувань структурної організації речовини, більш слабкої концентраційної залежності зміни енергії Гіббса, можна очікувати в її нанокристалічному стані. Дійсно, в нанодисперсних та нанокompактних структурах термодинамічні функції виявляють аномальну поведінку [9, 10], вклад від взаємодії між "гостьовими" компонентами за рахунок суттєвої зміни поверхневої енергії та зонного спектру відрізнятиметься від такого для макроскопічних часток, енергію зв'язку інтеркалянт – матриця уже не можна вважати незалежною від x , а для коефіцієнту, що описувався [8] потенціальною функцією Леннарда - Джонса, необхідно враховувати розмірні ефекти. Більше того, з вищенаведених квантовохімічних розрахунків енергетичного рельєфу, легко бачити, що в реальних кінетичних умовах (температура подачі катіонів Li на міжфазну границю перевищує їхню дифузію по каналах, коефіцієнт якої в TiO_2 має невисоке значення: $\sim 10^{-15} \div 10^{-17}$ см²/В·сек) в нанодисперсних матеріалах, на відміну від мікродисперсних, помітне зростання опору масопереносу співпадатиме з вищим "гостьовим" навантаженням, тобто відбуватиметься розблокування використання "внутрішньої" активної маси. Все це і дає підстави надіятися на суттєве підвищення значення x при розряді літієвого елемента до певного значення напруги, а значить, і його енерго - ємнісних параметрів.

Тому, нами в експериментах використовувалася нанодисперсна анатазна форма діоксиду титану з розміром частинок 8 ± 2 нм, яку синтезували гідролізом тетрахлориду титану у воднево-повітряному факелі при температурі 1600 ± 20 °C з надлишком водню і повітря $\sim 200 \div 300$ % по відношенню до $TiCl_4$.

Фазово-термодинамічний аналіз електрохімічної літієвої інтеркаляції проводився по методу ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу. Всі виміри проводилися по трьохелектродній схемі в сухій інертній атмосфері з використанням одномолярного розчину $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Отримані $x - E$ та $x - dx/dE$ залежності показані на рис. 9. Видно, що на відміну від

мікродисперсного TiO_2 , для нанорозмірних частинок характерна набагато слабша функціональна залежність зміни енергії Гіббса від концентрації впроваджених катіонів літію, досягаючи рекордного значення ступеня "гостьового" навантаження ~ 8 при розряді до 1,6 В. Вільні пологі залежать $\Delta G(x)$ в околі $x=1$ та в інтервалі $3 < x < 4,5$ і пов'язані з ними максимуми на dx/dE вказують на фазові переходи, а інтервали різкого спаду при $x \sim 3$ та $x \sim 4,5$ відповідають впорядкуванню

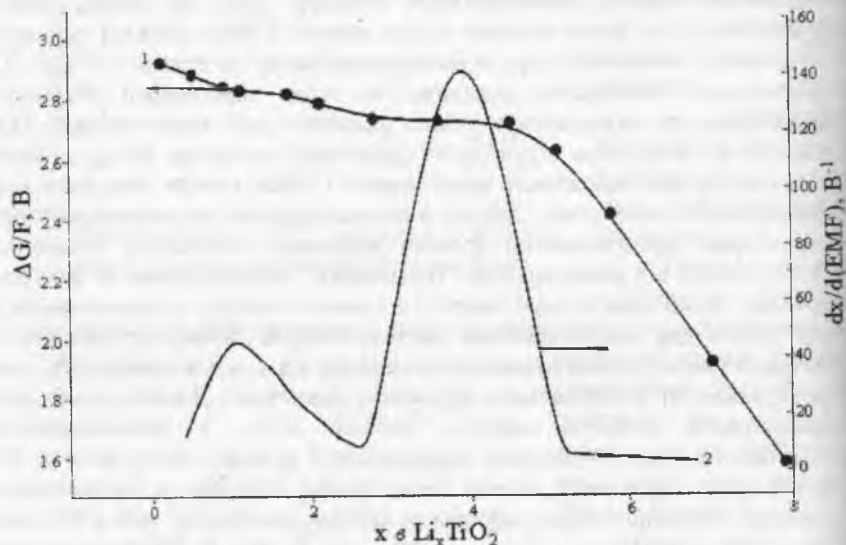


Рис.9. Залежність зміни енергії Гіббса (1) та диференціальної ємності (2) від ступеня літійового "гостьового" навантаження нанокристалічного анатазу

підсистеми інтеркалянту. Підтвердженням сказаному може служити отриманий незалежним чином вигляд зміни ентропії розчинення Li , зображений на рис. 10. Аналізуючи останні криві можна зробити наступні висновки:

1) При підвищенні температури виродження Li в TiO_2 веде себе більш ідеально, тобто ентропія буде зменшуватися в сторону більш від'ємних значень x .

2) Природу фазових переходів в околі $x = 1$ та в інтервалі $3 < x < 4,5$ найімовірніше пов'язати з фазовими переходами II роду типу "порядок - безпорядок" відповідно при перезаселенні "гостьового" літію з тетраедричних позицій в октаедричні та при переході від кристалічної форми до аморфної, оскільки права частина рівняння Максвелла $(\partial \mu / \partial T)_x = (\partial S / \partial x)_T$ має скачок в області $x \sim 1$ і неперервна при $3 < x < 4,5$.

3) За виключенням вищезначених концентраційних інтервалів ентропія веде себе звичним чином: вона є від'ємна і спадає до більш від'ємних значень по мірі зростання x , що зумовлено зменшенням кількості незайнятих "гостьових" позицій. Інтервали додатного значення $\Delta S(x)$, найбільш ймовірно, пов'язані з виключно високою ступінню

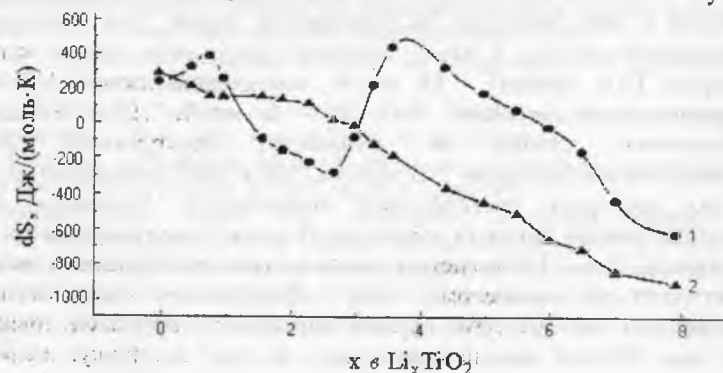


Рис.10. Концентраційні залежності ентропії розчинення літію в нанокompактованому анафізі при температурі 297 та 317 К

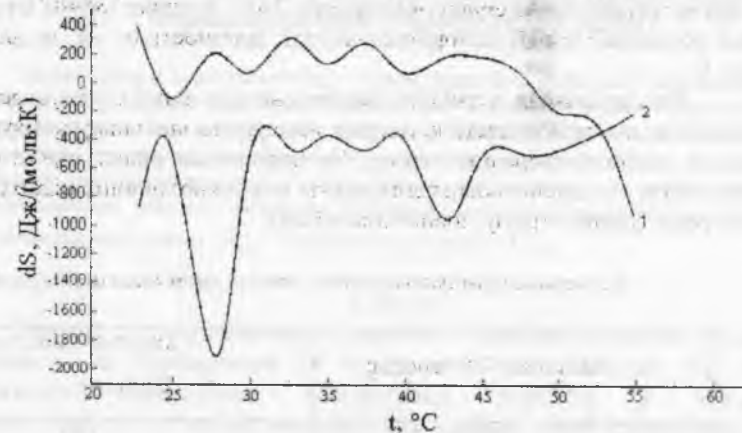


Рис.11. Температурні залежності ентропії розчинення літію в Li_xTiO_2 при $x=0,79$ (1) та $x=7,93$ (2)

вільності коливального руху Li^+ - іонів в "гостьових" каналах, утворених слабополяризованими кисневими аніонами O^{2-} . Зауважимо, що в області фазового переходу і в області

впорядкування, ентропія розчинення літію описується осцилюючою функцією температури в інтервалі 25-43°C (рис. 11), причому значення S є в декілька разів вищим, ніж для нанорозмірного матеріалу, що добре узгоджується з відомими результатами [9].

З метою оцінки експлуатаційних параметрів літєвих елементів, катодом в яких виступає нанодисперсний анатаз, був виготовлений відповідний взірець, в якому катодна суміш мала склад: активний матеріал TiO_2 (анатаз) - 88 мас.%, ацетиленова сажа - 10 мас.%, фторопластовий порошок Ф42 Л - 2 мас.%. Для дослідження гомогенності суміш, за допомогою електричного міксеру, перемішувалась протягом 3÷5 хвилин, після чого добавлявся ацетон з метою досягнення пастоподібної консистенції. Одержану пульпу наносили тонким шаром (з розрахунку 3 мг/см²) на стрічку, виготовлену з нікелевої сітки. Після висушування катода просочувалися розчином електроліту при пониженому тиску і зберігалися в боксі з осушеною атмосферою. Сепаратором служив нетканий поліпропілен товщиною ~0,1 мм. Літєвий анод напрусовували на таку ж стрічку, після чого катод і анод (розділені сепаратором) у вигляді вільної спіралі поміщалися в корпус з 1 М розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні і проводилася його герметизація. При розряді в гальваностатичному режимі (густина струму складала 6,5 мА/г) отримано питомі ємність та енергію активного матеріалу відповідно 3417 А·год/кг і 8540 Вт·год/кг. Вид розрядної кривої повторював вигляд залежності $x - E$, поданий на рис. 9.

Для порівняння, в таблиці наведено відомі дані [11] по теоретично можливій питомій ємності катодних матеріалів, які використовуються нині в літєвих джерелах струму. Із порівняння видно, що отримані результати засвідчують перспективність нанотехнологічних підходів при створенні джерел струму нового покоління.

Електрохімічні еквіваленти деяких катодних матеріалів

Матеріал – “господар”	Питома ємність, Вт·год/г
V_2O_5	150
MnO_2	310
CF_x	860

1. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Груданов. *Литиевые источники тока*, М.: Энергоатомиздат, 241 с. (1992).

2. Я.Г. Горошенко. *Химия титана*, К.: Наукова думка, Т.1, 416 с. (1970). J.A. Wilson, A.D. Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical and structural properties // *Adv. Phys.* 18, pp. 193-335 (1969).
- A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B*, 47(18), pp. 11717-11724 (1993).
3. J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardsson, J.V. Smith. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc.* 109(17), pp. 3639-3646 (1987).
4. M.S. Whittingham. Intercalation chemistry and energy storage // *J. Solid State Chem.* 29(3), pp.303-310 (1979).
5. N. Cristine, R. Joachim. Application of the NDDO method to transition metal compounds // *Theor. Chim. Acta*, 65(2), pp. 99-108 (1984).
6. D.R.Salahub, R.P.Messmer. Molecular-orbital study of aluminum clusters containing up to 43 atoms // *Phys. Rev. B*. 16(6), pp. 2526-2536 (1977).
7. Nagelbery A.S., Worrel W.L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: thermodynamic model // *J. Solid. Chem.* (1981), 38, №3, P. 321 – 334.
8. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *Успехи физ. Наук.* – 1998. – Т. 168. - №1. – С. 55 – 83.
9. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. – New – York : Ellis Horwood, 1991. – 579 p.

Л.Р. Павлюк

ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА В ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВКАХ PbSe:Te (термодинамічний і квазіхімічний аналіз)

Запропонована кристалохімічна модель утворення дефектної підсистеми у плівках селеніду свинцю легованих телуридом при надлишку свинцю. Теоретично розраховано залежність концентрації дефектів і носіїв струму у плівках PbSe:Te від температури осадження, вмісту легуючої домішки і тиску парів свинцю. На основі порівняння експериментальних і теоретичних результатів, а також даних термодинамічних підходів, визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення вакансій селену ($\text{V}_{\text{Se}}^{2+}$) і міжвузлового телуру (Te_i^{2-}).

І. Вступ

Точкові або нуль-вимірні дефекти у напівпровідниках суттєво впливають на формування їх електричних властивостей [1]. Для визначення рівноважної концентрації дефектів з успіхом використовують як метод квазіхімічних реакцій, який ґрунтується на законі діючих мас [2], так і термодинамічні підходи, основою яких є мінімізація вільної енергії Гіббса, відомої як термодинамічний потенціал [3].

В роботах [2,4] нами методом квазіхімічних реакцій розраховані концентрації дефектів і носіїв струму для кристалів сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ при їх двотемпературному відпалі, а також плівок, вирощених з парової фази методом гарячої стінки. Авторами [3,5] явище самокомпенсації у

кристалах і плівках халькогенідів свинцю вивчається виключно термодинамічно.

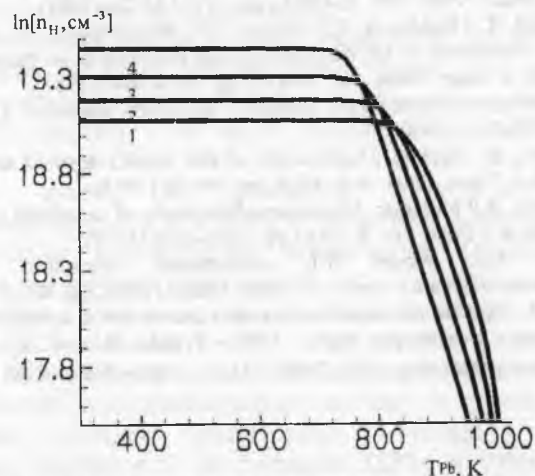


Рис. 1. Теоретичні залежності концентрації носіїв струму у плівках PbSe:Ti від температури додаткового джерела T_{pb} . Температура підкладки $T_{п}$, К: 523 (1); 573 (2); 623 (3); 673 (4). Концентрація домішки талію в шихті $[N_{Ti}] = 0.2 \text{ ат.}\%$.

В даній роботі, для дослідження дефектної підсистеми у легованих плівках селеніду свинцю, зроблена спроба використати одночасно як квазіхімічний, так і термодинамічний аналіз, які доповнюють один одного.

II. Методика експерименту і результати

Тонкі плівки PbSe:Ti, згідно [5], вирощували методом термічного випарування у вакуумі. Підкладками служили орієнтовані кристали BaF_2 {111}. Температура осадження сполуки складала $T_B = 970$ К, а температура осадження (підкладок) $T_{п} = 520\text{--}670$ К. Крім того використовували додаткове джерело із чистим свинцем, температура якого варіювалася у межах $T_{pb} = 370\text{--}970$ К.

Експериментально встановлено, що при низьких температурах додаткового джерела із свинцем концентрація носіїв у плівках не залежить від T_{pb} , а визначається тільки вмістом талію і температурою $T_{п}$ (рис.1). При цьому із збільшенням вмісту свинцю у плівках (підвищення температури додаткового джерела T_{pb}) має місце р-п-перехід.

Типові залежності носіїв струму в плівках PbSe гранично насичених свинцем від вмісту талію наведені на рис.2. Видно, що для області малих концентрацій талію із ростом його вмісту у плівках має місце різке збільшення концентрації дірок і зміна типу провідності. При

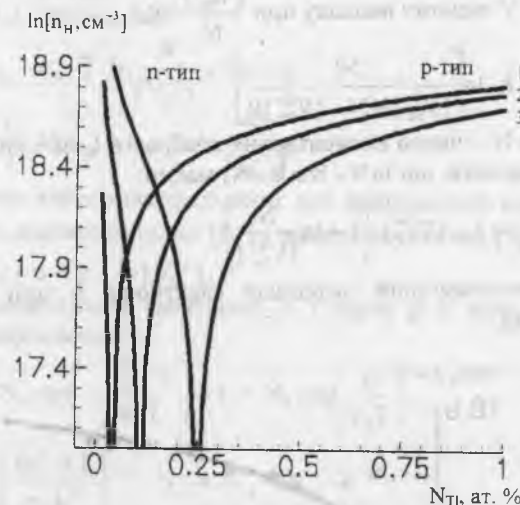


Рис. 2. Теоретичні залежності концентрації носіїв струму у плівках PbSe:Ti від вмісту талію N_{Ti} . Температура підкладки $T_{п}$, К: 750 (1), 850 (2), 950 (3).

подальшому зростанні легуючої домішки концентрація дірок у плівках змінюється плавно. Слід також зауважити, що з ростом температури осадження $T_{п}$ концентрація нерівноважних носіїв струму значно знижується.

III. Термодинамічний розрахунок рівноважної концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв.

За умови осадження плівок, коли при заданій $T_{п}$, конденсат буде гранично насичений свинцем для будь-якої концентрації талію [Ti] рівноважна концентрація вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$ у кристалічній ґратці PbSe визначається за умови мінімуму термодинамічного потенціалу [3]. Термодинамічний потенціал Φ чисельно дорівнює:

$$\Phi = \Delta H_{Se} \cdot [V_{Se}^{2+}] - T \cdot S_{V_{Se}^{2+}} + \Phi_e. \quad (3.1)$$

Тут ΔH_{Se} – ентальпія утворення вакансії селену, $[V_{Se}^{2+}]$ – концентрація вакансій селену, $S_{V_{Se}^{2+}}$ – конфігураційна ентропія утворення вакансій. Ентропія системи залежить від термодинамічної імовірності W згідно $s = k_0 \ln W$ [3]. У нашому випадку при $\frac{[V_{Se}^{2+}]}{N} \ll 1$:

$$S_{V_{Se}^{2+}} = k_0 \ln \left[\frac{N!}{[V_{Se}^{2+}]!(N - [V_{Se}^{2+}])!} \right].$$

Тут де N – число елементарних комірок в 1 см^{-3} . Використовуючи формулу Стірлінга, що $\ln N! = N \ln N - N$, маємо:

$$S_{V_{Se}^{2+}} = k_0 \cdot [V_{Se}^{2+}] \cdot \left(1 + \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]} \right). \quad (3.2)$$

Φ_e – термодинамічний потенціал електронів в зоні провідності і валентній зоні.

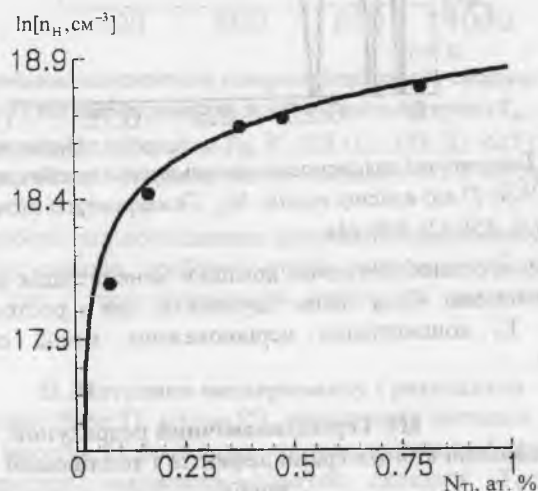


Рис. 3. Експериментальна і теоретична залежності концентрації носіїв струму від концентрації талію N_{Tl} , у плівках PbSe:Te, гранично насичених Pb [5]

Знайдемо мінімум термодинамічного потенціалу

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Se}^{2+}]} = 0 \quad (3.3).$$

Беручи до уваги, що $\frac{\partial \Phi_e}{\partial (n-p)} = \mu$, де μ – хімічний потенціал

електронів; і $\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Se}^{2+}]} = 2$ (вакансії селену двократно заряджені), на основі (3.2, 3.3) отримаємо:

$$\Delta H_{Se} - k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]} + 2\mu = 0. \quad (3.4)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (-\Delta H_{Se} + k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}). \quad (3.5)$$

Рівняння електронейтральності для кристалічної сполуки PbSe із акцепторною домішкою талію $[Tl^-]$ і вакансіями селену $[V_{Se}^{2+}]$ має вигляд:

$$[Tl^-] + n = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]. \quad (3.6)$$

Тут концентрація електронів n і дірок p у випадку класичної статистики дорівнюють:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) \text{ і } n = N_c \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right), \quad (3.7)$$

$$\text{де } N_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{m_e^* \cdot kT}{\pi \cdot h^2} \right)^{3/2}, \quad N_v = N_{v1} + N_{v2} \cdot e^{-\Delta E_v / kT}.$$

N_{v1} і N_{v2} – густини станів в зонах легких і важких дірок відповідно, ΔE_v – експериментальна ширина між валентними зонами легких і важких дірок ($\Delta E_v = 0.1 \text{ eV}$). $E_g = 0.54 \text{ eV}$, $m_e^* \approx m_{v1}^* = 0.37 m_0$, $m_{v2}^* = 4.2 m_0$ [3].

Підставивши μ з (3/5) і n, p з (3/7) в рівняння (3.6) отримаємо остаточний вираз:

$$\begin{aligned} [Tl^-] + N_c \exp\left(-\frac{\Delta H_{Se}}{2 \cdot k_0 T} + \frac{1}{2} \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}\right) = \\ = N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T} + \frac{\Delta H_{Se}}{2 \cdot k_0 T} - \frac{1}{2} \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}\right) + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Концентрація талію $[Tl^-]$, яке відповідає реалізації термодинамічного n - p -переходу $(n-p)=0$ згідно (3.6) $[Tl^-] = 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]$ визначається.

$$N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) = N_c \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right), \quad \exp\left(\frac{2\mu}{k_0 T}\right) = \frac{N_v}{N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right),$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T} + \ln \frac{N}{[V_{Se}^{2+}]}\right) = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right),$$

$$\frac{N}{[V_{Se}^{2+}]} = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T} + \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right), [V_{Se}^{2+}] = N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right),$$

$$[Ti_i^-]^* = 2 \cdot [V_{Se}^{2+}] = 2 \cdot N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right). \quad (3.9)$$

Для визначення холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту талію у рівнянні (3.8) перейдемо до відносних одиниць:

$$\tilde{n}_\alpha = \frac{[Ti_i^-]}{[Ti_i^-]^*}, \quad \tilde{p} = \frac{p-n}{n_i}, \quad \delta = \frac{n_i}{[Ti_i^-]^*},$$

$$\text{де } n_i = \sqrt{n \cdot p} = \sqrt{N_e \cdot N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_0 T}\right). \quad (3.10)$$

Тоді рівняння електронейтральності (3.8) перепишеться у такому вигляді

$$\delta \cdot \tilde{p} = \tilde{n}_\alpha - 2 \cdot \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[Ti_i^-]^*}. \quad (3.8')$$

Крім того введемо нову величину:

$$X = 2 \cdot \frac{[V_{Se}^{2+}]}{[Ti_i^-]^*} = 2 \cdot \frac{N \exp\left(-\frac{2\mu + \Delta H_{Se}}{k_0 T}\right)}{2 \cdot N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right)} = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{2\mu + E_g}{k_0 T}\right). \quad (3.11)$$

Беручи до уваги, що

$$\tilde{p} = \frac{p-n}{n_i} = \frac{N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) - N_e \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right)}{\sqrt{N_e \cdot N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2 \cdot k_0 T}\right)} =$$

$$= \left(\frac{N_v}{N_e}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{2\mu + E_g}{2 \cdot k_0 T}\right) - \left(\frac{N_v}{N_e}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{2\mu + E_g}{2 \cdot k_0 T}\right),$$

тоді $\tilde{p} = X^2 - X^{-2}$. Із останнього квадратного рівняння отримаємо,

$$X = 1 + \frac{\tilde{p}^2}{2} + \tilde{p} \sqrt{\frac{\tilde{p}^2}{4} + 1}. \quad (3.12)$$

$$\lg[P_{Pb}, \text{Па}] = \left(-\frac{16000}{T_{Pb}} + 13.6\right). \quad (4.1)$$

За умови реалізації дефектної підсистеми у плівках PbSe:Ti, згідно I-III, рівняння електронейтральності буде мати вигляд:

$$n + [Ti_i^-]_n = p + 2 \cdot [V_{Se}^{2+}]. \quad (4.2)$$

Отримані співвідношення дають можливість визначити як рівноважні концентрації дефектів у плівках $[Ti_i^-]_n, [V_{Se}^{2+}]$, так і концентрацію носіїв:

$$[Ti_i^-]_n = K_{Ti} \cdot [Ti_i^-]_{ш}, \quad (4.3)$$

$$[V_{Se}^{2+}] = K_{V_{Se}}^* \cdot P_{Pb} \cdot n^{-2}, \quad (4.4)$$

$$n^3 + K_{Ti} \cdot [Ti_i^-]_{ш} \cdot n^2 - K_i \cdot n - 2 \cdot K_{Se} \cdot P_{Pb} = 0. \quad (4.5)$$

$K_{V_{Se}}^*$ і K_i константи рівноваги реакцій, значення яких визначалися із співвідношення $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$. Для K $K_0 = 1.13 \cdot 10^{40} \text{ см}^{-6}$, $\Delta H = 0.59 \text{ eV}$ [2]. Константа рівноваги утворення вакансій селену у легованих плівках PbSe:Ti $K_{V_{Se}}^*$ визначалася методом найменших квадратів на основі мінімізації результатів теорії і експерименту (рис. 4.) Одержано наступні значення

$$K_{OV_{Se}}^* = 6,1 \cdot 10^{58} \text{ см}^{-3}, \quad \Delta H_{V_{Se}} = 0,29 \text{ eV}.$$

Концентрація носіїв струму, яку експериментально визначають з ефекту Холла, дорівнює

$$n_H = n - p = n - K_i \cdot n^{-1}. \quad (4.6)$$

Тиск свинцю $(P_{Pb})_{n-p}$ і температуру осадження $(T_{II})_{n-p}^*$, при якому має місце перехід від р- до п-типу провідності плівок, знайдемо із умови $n=p$:

$$(P_{Pb})_{n-p} = K_i \cdot K_{Ti} \cdot [Ti_i^-]_{ш} / 2 \cdot K_{V_{Se}} \quad (4.7)$$

$$(T_{II})_{n-p}^* = (\Delta H_{Ti} + \Delta H_i + \Delta H_{V_{Se}}) / (k \cdot \ln(K_{OTI} \cdot [Ti_i^-]_{ш} \cdot K_{O_i} / (2 \cdot K_{OV_{Se}} \cdot P_{Pb}))) \quad (4.8)$$

Результати проведених розрахунків, згідно даних (4.1) – (4.8) приведені на рис. 4 і рис. 5.

V.

Залежності концентрації носіїв струму від вмісту легуючого талію NTi в епітаксійних плівках PbSe:Te (рис. 2, 3) задовільно описують у рамках моделі самокомпенсації домішки одиночними вакансіями. Слід звернути увагу на те, що при збільшенні T точка повної самокомпенсації зміщується в область великих значень N_{Ti} . При цьому можна стверджувати, що відношення температури осадження T при

Л.Р. Павлюк Дефектна підсистема в епітаксійних плівках PbSe:Te.

виросуванні епітаксійних плівок PbSe:Te обумовлює формування матеріалу із низькими значеннями носіїв струму.

Крім того видно, що для плівок PbSe:Te із концентрацією наважки талію у шихті $[N_{Te}] = 0,2$ ат. % – до температур додаткового джерела свинцю $T_{Pb} = 750$ К концентрація носіїв визначається в основному, легуючою домішкою (рис. 1). Різкий спад концентрації дірок при $T_{Pb} > 750$ К пов'язаний із зростанням вакансій селену $[V_{Se}^{2+}]$. За сталого значення вмісту свинцю ($T_{Pb} = \text{const}$), як підвищення температури осадження T , так і вмісту талію у шихті N_{Te} ведуть до зростання холлівської концентрації носіїв n_H . Зауважимо, що залежності концентрації дефектів $[TI_i^-]_n$ і $[V_{Se}^{2+}]$ від T і N_{Te} ведуть себе по різному. Так, якщо температура осадження T обумовлює зменшення концентрації талію і вакансій свинцю у плівках PbSe:Te, то збільшення вмісту талію – до зростання $[TI_i^-]_n$ і $[V_{Se}^{2+}]$ відповідно. Характерною особливістю при цьому є однаковий характер зміни концентрації цих дефектів. Це однозначно підтверджує реалізацію явища самокомпенсації.

Важливою технологічною задачею є визначення умов реалізації термодинамічного n - p -переходу у легованих талієм плівках PbSe. Згідно умов (4.7), видно, що збільшення вмісту талію N_{Te} веде до зростання значення тисків пари свинцю $(P_{Pb})_{n-p}$ при яких здійснюється цей перехід. До аналогічної залежності веде і зростання температури осадження T . Одержаний результат легко зрозуміти, оскільки підвищення T і збільшення N_{Te} обумовлюють зростання концентрації дірок, які необхідно компенсувати донорними вакансіями селену за рахунок збільшення вмісту свинцю.

Залежності температури осадження $(T_{II})_{n-p}^*$, при якій має місце n - p -перехід, від технологічних факторів T_{Pb} і N_{Te} можна пояснити таким чином. Зростання концентрації талію у плівках PbSe обумовлює збільшення дірок, що компенсуються вакансіями селену V_{Se}^{2+} за рахунок зменшення температури осадження T . Це і приводить до зменшення $(T_{II})_{n-p}^*$ із зростанням N_{Te} . Зростання вакансій селену, що могло би мати місце при підвищенні T_{Pb} зрівноважується зменшенням реакції (II) вліво за рахунок збільшення $K_{Se}(T_{II})$ при підвищенні T . Тому і зростання парціального тиску свинцю T_{Pb} веде до підвищення $(T_{II})_{n-p}^*$ (рис. 5).

Тоді на основі (3.11) і (3.12) рівняння електронейтральності прийме кінцевий вигляд:

$$\bar{n}_\alpha = 1 + \frac{\bar{p}^2}{2} + \bar{p} \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1} + \delta \cdot \bar{p}. \quad (3.13)$$

Оскільки самокомпенсація акцепторної дії талію вакансіями селену має місце ця умова $\delta \ll 1$ ($n_i \ll [TI_i^-]^*$), тоді згідно (3.13):

$$\bar{n}_\alpha = 1 + \frac{\bar{p}^2}{2} + \bar{p} \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1}. \quad (3.12')$$

З останнього рівняння (3.12') після очевидних перетворень будемо мати:

$$\bar{p}^2 \cdot \bar{n}_\alpha = (\bar{n}_\alpha - 1)^2, \quad \bar{p} = \frac{(\bar{n}_\alpha - 1)}{\sqrt{\bar{n}_\alpha}} \quad \text{або} \quad n - p = n_i \cdot \frac{(\bar{n}_\alpha - 1)}{\sqrt{\bar{n}_\alpha}}.$$

Перейшовши від відносних одиниць до дійсних значень концентрації, для холлівської концентрації носіїв струму отримаємо остаточний вираз:

$$n - p = n_i \cdot \frac{([TI_i^-]/[TI_i^-]^* - 1)}{\sqrt{[TI_i^-]/[TI_i^-]^*}}, \quad (3.14)$$

де $[TI_i^-]^*$ визначається з (3.9).

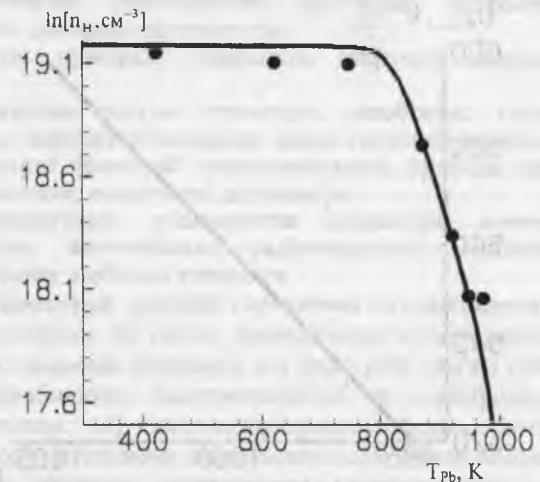
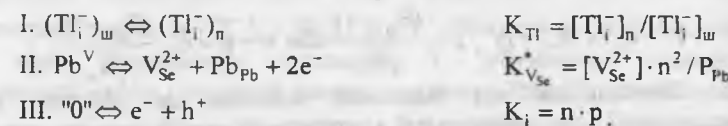


Рис. 4. Експериментальна і теоретична залежності концентрації носіїв струму у плівках PbSe:Te від температури додаткового джерела T_{Pb} . Температура підкладки $T_{II} = 623$ К. Лінія – теорія, точки – експер. Концентрація домішки талію у шихті $[N_{Te}] = 0,2$ ат. %. [5].

Рівняння (3.14) дає можливість теоретичного розрахунку холлівської концентрації носіїв струму в плівках PbSe:Te за умови експериментально визначеної концентрації талію $[Te]_{\text{т}}$, що відповідає n-p-переходу. Ентальпія утворення вакансій селену $[V_{\text{Se}}^{2+}]$ виступає у ролі підгонючого параметра. Результати розрахунків наведені на рис. 2 і рис. 3.

IV. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів

Дефектний стан у плівках PbSe:Te при насиченні їх свинцем можна описати наступними квазіхімічними реакціями.



Тут реакція I описує перехід акцепторної легуючої домішки Te із наважки $(Te_{\text{т}}^-)_{\text{ш}}$ у плівку $(Te_{\text{т}}^-)_{\text{п}}$. $K_{\text{Т}}(T_{\text{п}})$ – коефіцієнт перенесення, який залежить від температури осадження. Згідно даних [5] він змінюється від 0,82 до 0,44 при $T_{\text{п}}=520-620$ К. Реакція II визначає утворення вакансій селену V_{Se}^{2+} у плівках за рахунок насичення свинцем при температурі осадження $T_{\text{п}}$, а III – рівняння прояву власної провідності.

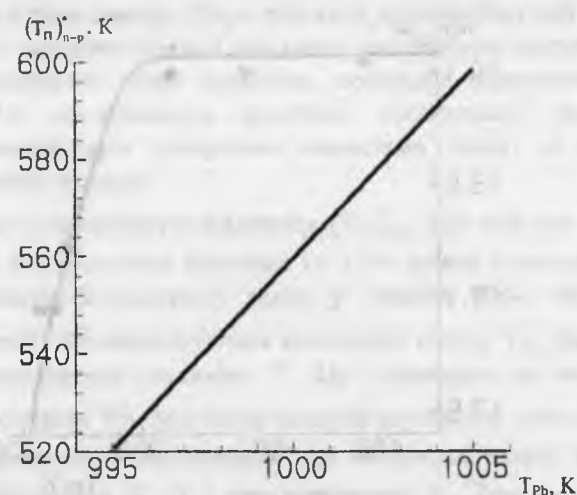


Рис. 5. Теоретична залежність температури термодинамічного n-p-переходу $(T_{\text{n}})_{\text{n-p}}^*$ для плівок PbSe:Te від T_{Pb} . $N_{\text{Te}} = 0,2$ ат. %.

Тиск свинцю у зоні осадження P_{Pb} задається температурою додаткового джерела T_{Pb} . Його значення можна оцінити згідно [7]:

шаром (ПЕШ), що утворюється на границі розділу електрода з електродом. Конденсатори з ПЕШ можуть володіти надвисокою густиною ємності, в десятки тисяч разів перевищуючи відповідні значення звичайних конденсаторних систем, а тому їх ще називають надконденсаторами, суперконденсаторами чи іоністорами. Інтенсифікацію робіт з розробки широкого спектра молекулярних накопичувачів енергії викликали широкі технічні потреби нашого часу в таких пристроях. Їх можна розділити на наступні області.

В першій з них успішний розвиток мікрокомп'ютерів і використання напівпровідникових елементів пам'яті породжує невідкладну необхідність в малогабаритних резервних джерелах живлення пристроїв пам'яті. Ця область розгалужується на багато напрямків:

ЕОМ і периферія: пристрої вводу даних; термінали; персональні комп'ютери; пульти управління; реєстратори даних.

Апаратура управління: пристрої авторегулювання; електронні лічильники.

Ділові пристрої: копіювальна апаратура; електронні касові апарати; термінали в торговельних залах, що забезпечують розрахунок по магнітних картках; процесори, які працюють у форматі слова; електронні друкарські машинки.

Радіо: персональна радіоапаратура; багатоканальні аналізатори.

Провідний зв'язок: телефонні апарати, у яких номеронабирачі споряджені запам'ятовуючим пристроєм; телефони з автовідповідачем; домашні комутатори.

Телебачення: перетворювачі кабельного телебачення; декодери телетекстів; декодери відеотекстів.

Побутові прилади: годинники (наручні, настінні); електронні забавки.

Нафтогазова галузь: утримувачі запобіжних клапанів у газових нагрівачах; нафтове обладнання; ванни з газовим нагрівом.

Господарчі пристрої: електронагрівачі; прилади приготування їжі; пральні машини; електронні дальноміри.

Аудіоапаратура: радіокасетна апаратура; електронні музичні інструменти; автомобільна радіоапаратура; синтезатори; тюнери; радіотелефони; мобільні телефони.

Відеоапаратура: дисплеї; портативна та стаціонарна відеоапаратура; відеоманітофони. Як видно, використання суперконденсаторів тільки в резервних джерелах живлення для пристроїв пам'яті охоплює майже всі галузі виробництва електротехнічної та електронної апаратури з прогнозованим [4] експоненціальним ростом потреб у них в майбутньому, досягаючи значень декількох сотень мільярдів штук у рік.

Другою областю застосування конденсаторів з ПЕШ служать пристрої компенсації та згладжування провалів і коливань напруги у високопотужних лініях електропередач при аварійних короточасових відключеннях електроенергії, при коротких замиканнях, стрибках струму і т.п.

Третю область слід виділити окремо – це застосування іоністорів в якості каскадів підсилення потужності хімічних джерел струму і сонячних елементів з акумулюючою властивістю для останніх та інших нетрадиційних джерел (вітрових, припливних і т. п.). Слід відмітити, що використання їх для конденсаторного запуску двигунів внутрішнього згоряння автомобілів, тракторів та інших транспортних засобів дозволяє значно поліпшити масогабаритні показники енергетичних установок, підвищити надійність запуску з одночасною економією дефіцитних матеріалів та підвищенням екологічної безпеки. Крім того, вони дають змогу знайти нові ефективні схематехнічні рішення щодо розвитку енергетичних систем електромобілів.

І, нарешті, **четверта, специфічна область** застосування – молекулярні накопичувачі енергії надвеликої потужності для спеціальної техніки: системи дистанційної примусової зупинки транспортних засобів; радіо- і гідролокаційні пристрої різного призначення; електромагнітні коливні прискорювачі (плазмові гармати); системи лазерної зброї тощо.

II. Фізико-хімічні основи процесів в іоністорах

Міжфазна границя електрод-електроліт – це контакт двох середовищ з різним характером провідності: електронним і іонним, а тому вирівнювання хімпотенціалів при установленні рівноважного стану супроводжується накопиченням зарядів протилежного знаку і різної природи в приконтактних областях кожної фази: іонів в електроліті та електронів (дірок) у твердому тілі. Іншими словами, утворення фізичного контакту між названими середовищами призводить до формування подвійного електричного шару. Як правило, заряди в ньому локалізуються на дуже малій відстані: товщина ПЕШ в більшості випадків лежить в границях 3-5 Å [5]. Моделі подвійного електричного шару добре описані в [6,7], і ми на його структурі зупинятися не будемо. Нас, насамперед, цікавитиме наступний аспект.

Із умови електронейтральності випливає, що в рівноважному стані абсолютні значення зарядів на обох обкладках ПЕШ, який можна уподібнити конденсатору з молекулярними електродами, рівні між собою. Вводячи поняття поляризації об'ємного заряду, яке коротко можна охарактеризувати як захоплення заряджених носіїв на границі розділу фаз внаслідок неможливого вільного їх розряду або заміни носіїв на електродах, ми приходимо до розуміння механізму роботи іоністорів – це поляризація (деполяризація) об'ємного заряду подвійного електричного шару при прикладанні до його обкладок зовнішньої різниці потенціалів. Процес поляризації відповідає заряджанню молекулярного накопичувача енергії, під час якого на обкладках ПЕШ будуть концентруватися електрони з одного боку, а іони – з іншого, а деполяризації – його розряду. Із вищесказаного випливає, що не всякий подвійний електричний шар може бути використаний для побудови іоністора. Адже необхідно створити умови, які забезпечували б надійне просторове розмежування зарядів та явище поляризації об'ємного

VI. Висновки.

1. Встановлено, що основними дефектами у легованих плівках PbSe:Te являються акцепторні однозарядні атоми талію $[Tl^-]$ і вакансії селену $[V_{Se}^{2+}]$.

2. Показано, що підвищення тиску пари свинцю у зоні осадження обумовлює зростання вакансій селену у плівках, що веде до зменшення концентрації дірок і реалізацію n-p-переходу.

3. Показано, що збільшення вмісту талію і підвищення температури осадження ведуть до зростання концентрації основних носіїв.

4. На основі термодинамічного і квазіхімічного підходів показано, що компенсація легуючої дії домішки талію в епітаксійних плівках PbSe:Te добре описується в рамках явища самокомпенсації.

It is offered the crystallochemistry model of defective subsystem formation in lead selenide thin films doped of thallium at surplus of lead. The theoretically designed dependence of concentration both of defects and carriers of a current in thin films PbSe: Tl from temperature of deposition, contents doped of an admixing and pressure of lead vapour. Is lead crystallo-quazychemistry calculation of an equilibrium concentration of defects in electronic crystals PbSe, doped by thallium. On the basis of comparison of experimental and theoretical results, and also datas of the thermodynamic approaches, is spotted equilibrium constants quazychemistry of responses of formation of vacancies of a selenium (V_{Se}^{2+}) and interlattice of thallium (Tl^-).

1. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шалимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975.
2. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Плай, Івано-Франківськ, 2000.
3. Л.И. Бытинский, В.Н. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легированных таллием – Физика и техника полупроводников. – 1980. – Т.14. – №1 – С. 74-79.
4. М.О. Галушак, Л.Р. Павлюк, А.Д. Фреїк, В.В. Нижникевич, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія дефектів у легованих талієм плівках PbSe. – Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2 – № 4. – С. 631-639.
5. В.А. Зыков, Т.А. Гавриков, С.А. Немов, П.А. Осинев. Явление самокомпенсации в тонких слоях PbSe:Tl. – Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т.33. – №1. – С. 27-30.
6. Ф. Крезю. Химия несовершенных кристаллов. – М: Мир, 1969.
7. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. – М.: АН СССР, 1961.

Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М., і професору Галушаку М.Д. за постановку задачі дослідження, цінні дискусії та наукову допомогу при її виконанні.

МОЛЕКУЛЯРНІ НАКОПИЧУВАЧІ ЕНЕРГІЇ: ОСНОВНІ ЗАСАДИ ТА НОВІТНІ НАПРЯМКИ ТЕХНОЛОГІЙ (ОГЛЯД)

Зміст

- I. Передумови виникнення та основні сфери застосування суперконденсаторів
- II. Фізико-хімічні основи процесів в іоністорах
- III. Класифікація суперконденсаторів та їх основні параметри
- IV. Принципи підбору активних компонентів для конденсаторів з подвійним електричним шаром
- V. Основні вимоги до конструкційного забезпечення
- VI. Головні засади технологій молекулярних накопичувачів енергії та зусилля фірм світу по їх розвитку
- VII. Розвинення технології молекулярних накопичувачів енергії на базі нових активних компонентів електрохімічних систем
- VIII. Деякі аспекти нетрадиційних підходів у технології ультраконденсаторів

I. Передумови виникнення та основні сфери застосування суперконденсаторів

Напрямки та шляхи удосконалення конденсаторів завжди пов'язувалися зі спробою зменшення їхніх розмірів та збільшення відношення електричної ємності до об'єму. Зокрема, в багатьох сферах застосування на зміну конденсаторам, в яких у якості діелектрика використовувалось повітря, прийшли конденсатори з діелектричним прошарком з паперу, слюди та інших матеріалів, що мають вищу діелектричну проникливість порівняно з повітрям. З такою ж метою почали застосовувати плівки оксидів вентильних металів та були розроблені об'ємно-пористі рідинні та напівпровідникові (назва походить від методу формування струмовиводу) системи [1,2]. Бурхливий розвиток електроніки та схемотехніки, зумовивши широке розповсюдження інтегральних мікросхем і значну мініатюризацію електро- і радіоапаратури, дозволив зменшити вимоги до величини розрядної напруги конденсаторів, але суттєво посиливши їх до густини ємності, діапазон значень якої найновіші досягнення класичного (традиційного) конденсаторобудування можуть покрити тільки частково. Тому виникла нагальна проблема вироблення нових підходів до побудови конденсаторних систем накопичення енергії, один з яких був започаткований в 1954 році [3], хоч детальний механізм роботи створеного пристрою, за словами автора, залишався для нього незрозумілим. Цей винахід на довгий час був забутий і тільки вищеописані передумови знову повернули увагу вчених і інженерів до нього практично в 1978 році.

Принципова відмінність запропонованого підходу від класичного полягає у відмові від використання діелектрика у новому типі конденсаторів, а їхня ємність забезпечується подвійним електричним

заряду. Такі умови носять назву "ідеальної" поляризованості (надалі – поляризованості), а відповідні електроди в заданих електролітичних системах і певних границях потенціалів – поляризовуваними. Їхня природа така, що при поляризації електроду на ньому не протікають фарадєївські процеси, пов'язані з масопереносом через границю розділу фаз, яка є повністю блокуючою для процесів переносу заряду. Тому такі електроди ще називають блокуючими. В цих умовах контактуючі фази не будуть обмінюватися зарядом, а вся енергія зовнішнього електричного поля затрататиметься на зарядження подвійного електричного шару. Тоді, в гальваностатичному режимі в межах потенціалів "ідеальної" поляризованості ми отримаємо лінійну залежність напруги від тривалості процесу поляризації, із якої випливає ємність ПЕШ:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta U} \sim \frac{S}{d}, \quad (1)$$

де Δq – заряд, ΔU – зміна різниці потенціалів при перенесенні заряду Δq ; S і d – відповідно активна площа поверхні електроду та відстань між молекулярними "обкладками".

Міжфазна границя на блокуючих електродах "закрита" в обох напрямках. Фізична природа цього полягає в тому, що процес формування подвійного електричного шару не зумовлюється переходом заряду через саму границю, а викликається специфічною адсорбцією, поверхневими явищами тощо [8]. Таким чином, подвійний електричний шар на блокуючих електродах являє собою своєрідний молекулярний конденсатор, заряди на "обкладках" якого мають походження, пов'язане з перерозподілом електронів або точкових дефектів у твердому тілі та іонів в електроліті. Вважаючи його аналогом плоского конденсатора, з (1) отримуємо:

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / d \quad (2)$$

де ϵ – діелектрична проникливість шару Гельмгольца, за яку часто приймають діелектричну проникливість електроліта (його розчинника). Оскільки d – величина мала (порядку міжатомних відстаней), то, в принципі, забезпечується дуже висока ємність одиниці поверхні, яка

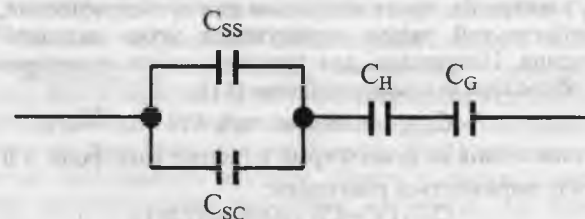


Рис.1. Найпростіша еквівалентна схема границі розділу електродів в електроліті.

може приймати значення $20-50 \text{ мкФ/см}^2$ [9], що значно перевищує відповідну величину у традиційних конденсаторах, де діелектрик має товщину 5-7 сотень міжatomних відстаней. Другим головним фактором, який забезпечує надвелику ємність молекулярних конденсаторів, є можливість застосування електродів з дуже розвиненою поверхнею. Для характерних товщин ПЕШ активну поверхню вугільних електродів можна практично розвивати до $2000-4000 \text{ м}^2/\text{г}$, що рівнозначне створенню умов для накопичення зарядів великої об'ємної густини. Остання величина за даними [10] відповідає $0,15-0,2$ електрона на поверхневий атом вуглецю. Для питомої площі $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ і диференціальної ємності 25 мкФ/см^2 теоретично можлива густина ємності становить величину, рівну $\sim 500 \text{ Ф/г}$. Та тільки 30% цієї поверхні є електрохімічно доступною; що відповідає густині ємності $\sim 150 \text{ Ф/г}$.

У загальному, найпростішому, випадку границю розділу електрод || електроліт можна зобразити еквівалентною схемою, що включає послідовно з'єднані три ємності: ємність просторового заряду в твердому тілі – $C_{\text{п.з.}}$; ємність щільної частини ПЕШ (шару Гельмгольца) – $C_{\text{Н}}$; і ємність дифузійної частини ПЕШ (шару Гуї-Чемпмена) – $C_{\text{Г}}$. $C_{\text{п.з.}}$ у свою чергу складається із паралельно з'єднаних ємностей об'ємного заряду – $C_{\text{св}}$ і заряду поверхневих станів – $C_{\text{сс}}$. Таким чином, зазначена еквівалентна схема матиме вигляд, показаний на рис. 1. У такому разі, експериментально отримуване значення ємності задається співвідношенням:

$$C^{-1} = (C_{\text{св}} + C_{\text{сс}})^{-1} + C_{\text{Н}}^{-1} + C_{\text{Г}}^{-1} \quad (3)$$

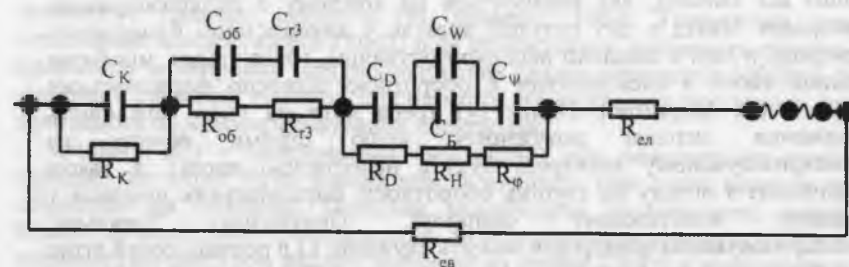
Дифузійна частина ПЕШ може простягатися на $10-100 \text{ \AA}$ в залежності від концентрації електроліту і при значенні останньої $> 10^{20} \text{ см}^{-3}$ практично зникати [8]. Більше того, в концентрованих розчинах електролітів, що використовуються на практиці, $C_{\text{Г}} \gg C_{\text{Н}}$, а тому ємністю шару Гуї-Чемпмена у формулі (3) можна знехтувати. Тоді стає очевидною можливість шунтування ємності $C_{\text{Н}}$ ємністю $C_{\text{п.з.}}$, котра залежить не тільки від властивостей активного матеріалу та структури електрода, але і його потенціалу. Така проблема практично відсутня для металічних електродів, проте актуальна для вуглеграфітових, оскільки в останніх дебаєвський радіус екранування може складати достатньо високе значення. Наприклад, для графіту ємність просторового заряду може бути обчислена із співвідношення [11]:

$$C_{\text{п.з.}}^2 = \epsilon \epsilon_0 N_0 e^2 \approx 1,418 \cdot 10^{-32} \epsilon N_0, \quad (4)$$

де N_0 – густина станів на рівні Фермі, e – заряд електрона, а її залежність від потенціалу виражається рівнянням:

$$C_{\text{п.з.}}(V) = C_{\text{п.з.}}(0) \text{ch}(eV/2kT), \quad (5)$$

де $C_{\text{п.з.}}(0)$ – мінімальне значення при потенціалі нульового заряду, яке рівне $4,5 \text{ мкФ/см}^2$. Із останнього співвідношення неважко бачити, що уже при $V > 0,2 \text{ В}$ $C_{\text{п.з.}} \gg 100 \text{ мкФ/см}^2$, а це означає, що загальна



- | | |
|--|-----------------------------------|
| C_K – контактна ємність з корпусом | R_K – контактний опір |
| $C_{об}$ – геометрична ємність електрода | $R_{об}$ – об'ємний опір зерен |
| $C_{гз}$ – ємність границі зерен | $R_{гз}$ – міжзеренний опір |
| C_D – ємність просторового заряду | R_D – опір ОПЗ електрода |
| C_W – дифузійна ємність Варбурга | R_W – опір шару Гуї-Чемпмена |
| $C_Г$ – ємність шару Гельмгольца | $R_Г$ – опір шару Гельмгольца |
| $C_Щ$ – ємність шару Гуї-Чемпмена | $R_Щ$ – опір електроліту |
| | $R_{св}$ – опір електронних втрат |

Рис. 2. Еквівалентна схема конденсатора з ПЕШ, наближена до реальності

ємність C змінюватиметься від $3-4 \text{ мкФ/см}^2$ до $20-50 \text{ мкФ/см}^2$

Для дуже низьких рівнів концентрації вільних носіїв ємність просторового заряду в збідненій області набагато менша гельмгольцівської, "регулюючи", тим самим, ємність послідовно з'єднаних конденсаторів схеми 1, і тільки в області накопичення вона зможе досягати значень $C_{\text{Н}}$. При цьому, $C_{\text{св}}$ зв'язана з густиною зарядів співвідношенням:

$$C_{\text{св}}^2(\Phi) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} \frac{\rho^2(\Phi_s)}{\int_0^\Phi \rho(\Phi) d\Phi}, \quad (6)$$

де Φ – локальний електричний потенціал (в еВ), віднесений до об'єму; Φ_s – електричний потенціал на поверхні; $\rho(\Phi)$ – локальна густина заряду при потенціалі Φ . На практиці обмежуючий вплив $C_{\text{п.з.}}$ можна долати або шляхом збільшення концентрації вільних носіїв заряду активного матеріалу спеціальним легуванням (інтеркалюванням, імплантацією), або ж певною структурою електрода, яка забезпечувала б на мові еквівалентної схеми паралельний їй низькорезистивний шунт.

Для реального пристрою конденсатора з ПЕШ еквівалентна схема набуває значно складнішого вигляду. Навіть у досить ідеалізованому випадку вона включає цілий ряд нових елементів, які відображають процеси, що протікають в суперконденсаторах. На рис.2 нами пропонується один з варіантів таких схем.

Необхідність застосування у реальних пристроях двох електродів передбачає ситуацію, коли сумарна ємність суперконденсатора вдвічі

менша від ємності, яка реалізується на кожному з поляризовуваних електродів. Вихід з цієї ситуації полягає у використанні блокуючого електрода в парі з ідеально неполяризовуваним, тобто таким, міжфазна границя якого з електролітом є оборотною відносно фарадєївських процесів (не закритою). Однак тут треба мати на увазі можливість пониження питомої потужності, якщо струми обміну на неполяризованому електроді будуть недостатньо високі, а також циклічності з огляду на ступінь оборотності фарадєївських процесів у заданому вольтажному діапазоні. Прикладом "ідеально" неполяризовуваних електродів можуть служити: Li в розчині солей літію в органічних апротонних розчинниках, кадмій у водному розчині гідроксиду калію та інші.

III. Класифікація суперконденсаторів та їх основні параметри

За видом електрохімічної системи, тобто за принциповими схемами побудови іоністорів, можна провести їх класифікацію як показано в табл. 1. Вони характеризуються певним набором параметрів, найважливішими з яких є такі:

Максимальна робоча напруга (U_{mx}). Під нею розуміється максимальна напруга, до якої можна заряджати іоністори. Як правило, її значення лімітується напругою декомпозиції електроліту. Найбільше теоретичне значення останніх рівне 6 В для одиничного елементу у випадку очищеного від домішок розчинника – нітрометану.

Діапазон робочих напруг (U) – різниця між максимальним і мінімальним значеннями напруги, при яких конденсатори з ПЕШ зберігають всі свої властивості протягом всіх циклів "заряд - розряд". Як правило, для двох поляризовуваних електродів $U_{min} \sim 0$, що не завжди має місце в полярних суперконденсаторах.

Циклічність (n) – це кількість циклів "заряд - розряд", під час яких деградація системи, тобто зміна початкових значень параметрів, не

Таблиця 1.

Класифікація суперконденсаторів за видами електрохімічних систем

	Поляризовуваний- поляризовуваний електроди	Поляризовуваний- неполяризовуваний електроди
Водні розчини електролітів	Робоча напруга: 0 – 1,2 В $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0 – 1,8 В $C = C_{ел}$
Неводні розчини електролітів	Робоча напруга: 0 – 3,5 В $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0 – 4 В $C = C_{ел}$
Тверді електроліти	Робоча напруга: 0 – 0,7 $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0 – 1 В $C = C_{ел}$

перевищує певного значення (як правило, 10%). Теоретично, для неполярних конденсаторів з ПЕШ n не обмежується, а кількість експериментально перевірених зарядно-розрядних циклів перевищує 1000000. У полярних системах кількість циклів може обмежуватися процесами, що протікають на неполяризовуваних електродах.

Ємність (C) – максимальна "місткість", або максимальне число зарядів, яке може бути накопичене в іоністорі при зміні напруги на обкладках на одиницю. Оскільки молекулярні накопичувачі енергії ближчі до нелінійних конденсаторів, то в гальваностатичному режимі C визначається за кутом нахилу дотичної до кривої $U=f(t)$ в кінці розряду невисокими густинами струму, але суттєво більшими гранично мінімізованих струмів втрат.

Розрядна ємність (C_d). Це є "експлуатаційне" значення ємності, тобто таке, яке визначено в гальваностатичному режимі чи при розряді на постійне резистивне навантаження (R) згідно співвідношення:

$$(t_2) = U(t_1) \exp[-(t_2 - t_1)/(C_d R)] \quad (7)$$

при заданих розрядних умовах. Вона може залежати як від густини струму розряду, так і від вибору діапазону напруг та його величини. В іоністорах C і C_d в деяких випадках можуть відрізнятися досить помітно, що зумовлюється особливістю їхньої будови та процесами іонного переносу, дифузійної та концентраційної поляризації.

Струми втрат (i_{dis}). Вони визначаються як струми встановленого процесу, що протікають через конденсатор при максимальному значенні напруги на обкладках. Зазвичай, найбільш суттєвими каналами втрат є іонопроникливий сепаратор, наявність електронних шляхів струму між протилежними електродами, побічні електрохімічні реакції. Експериментально i_{dis} визначається точкою перетину дотичної до кривої спаду струму з часом при прикладеній до суперконденсатора постійній напрузі U_{mx} з віскою струмів, у момент часу, коли тангенс кута нахилу зазначеної дотичної до часової осі прямує до нуля. Для конденсаторів з ПЕШ в залежності від значення ємності характерний порядок величин струмів втрат складає інтервал від одиниць до декількох сотень мікроамперів.

Саморозряд (SD). До факторів, які викликають саморозряд – зменшення ємності або напруги зарядженого суперконденсатора з розімкнутими струмовиводами з плином часу, крім каналів для струмів втрат можуть належати: нестабільність поляризованого ПЕШ, хімічна нестійкість застосовуваних матеріалів та процеси, пов'язані з іонними сорбційними явищами. Саморозряд як за ємністю, так і за напругою найбільш істотний на початкових етапах (при максимальному заряді на обкладках конденсатора) і суттєво зменшується із збільшенням тривалості зберігання. Їх функціональна часова залежність може бути різною. Як було зазначено в [12], часова константа саморозряду часто пропорційна величині струмів втрат.

Внутрішній опір (R_{int}). Він являє собою надзвичайно важливий параметр, що визначає потужнісні можливості іоністорів. За своєю природою внутрішній опір є імпедансом, який включає невластиву

традиційним конденсаторам складову, названу в літературі послідовним еквівалентним опором (в англійській аббревіатурі – ESR). Останній включає активні опори електродів, електроліту, дифузійні опори, які пов'язуються зі специфічною будовою конденсаторів з ПЕШ. У цьому аспекті “завітна мрія” технологів – домогтися в іоністорах співвідношення $\text{ПЕО} \ll R_c$ для досить широкого діапазону зміни струмів зміщення ($\partial U / \partial t$). Спосіб виміру величини R_{int} , найбільш наближений до практичних застосувань, полягає в осцилографічній фіксації провалу напруги конденсатора в момент підключення його до зовнішнього опору R_H . Очевидно, що в цьому випадку ($U_{\text{вк}}$, U – напруги відповідно відкритого кола і початку розряду):

$$R_{\text{int}} = R_H \left(\frac{U_{\text{вк}}}{U} - 1 \right) \quad (8)$$

Часто за внутрішній опір у літературних джерелах приймається значення імпедансу на частоті 1 кГц.

Надійність (G) – степінь зміни параметрів C і R_{int} у процесі служби молекулярних накопичувачів енергії. Метод прискореного визначення G полягає у вимірюванні процентної зміни ємності та внутрішнього опору після 1000 -годинної витримки при робочій напрузі і температурі 70 °С. Як правило, вони складають відповідно (5 – 15%) та ~ -20%.

Кулонівська ефективність (E_q). Це є відношення величин розрядної ємності до зарядної, яке характеризує відповідність режимів розряду до потужнісних можливостей іоністорів та може вказувати на наявність побічних хімічних і електрохімічних реакцій. Кулонівську ефективність, як правило, визначають після 3-5 зарядно-розрядних циклів, після яких досягається стабільне ущільнення подвійного електричного шару та стабілізуються дифузійна і концентраційна поляризації.

Максимальна потужність (P_{mx}) характеризує найвище значення потужності, яка може виділитися на самоузгодженому опорі споживача, тобто при умові рівності внутрішнього опору суперконденсатора та опору споживача.

Робочий інтервал температур (ΔT) вказує на ту область значень температури, в межах якої основні параметри конденсаторів з ПЕШ змінюються на величину, що не перевищує заданого значення. Зазвичай, по ємності – це $\pm 10\%$, по внутрішньому опорі – $\pm 40\%$.

На закінчення відмітимо, що, окрім зазначених основних параметрів, часто користуються поверхневими (по геометричному перерізі електрода) значеннями ємності (Ф/см^2) та внутрішнього опору ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$), які необхідно приводити в сукупності, оскільки в протилежному випадку вони будуть неінформативними через їхню взаємопов'язаність. Уточнення також вимагають посилання на питомі характеристики стосовно активного об'єму чи маси, або ж виробу в цілому (з урахуванням корпусу). Особливо це актуально для суперконденсаторів невеликих типорозмірів, в яких маса корпусних деталей може складати 3-4 маси активних компонентів та 50-80

відсотків їхнього об'єму.

IV. Принципи підбору активних компонентів для конденсаторів з подвійним електричним шаром

Механізм роботи молекулярних накопичувачів енергії передбачає, що одним з найважливіших його компонентів є активний матеріал для поляризованого електрода. Він повинен бути хімічно і електрохімічно стійким до кожної складової частини електрохімічної системи, забезпечуючи умову блокування протікання фарадеевих процесів через міжфазну границю. Крім того, з метою досягнення високого значення відношення ємність/об'єм потрібно прагнути до максимального розвинення активної поверхні, зберігаючи, однак, при цьому певний, достатньо високий рівень електропровідності. На жаль, у досліджених випадках степінь розвинення активної поверхні вуглецевих матеріалів та їхньої електропровідності є оберненими величинами.

Світовий досвід показує [13], що нині найбільша увага привернена до двох видів матеріалів – активованих вуглецевих структур та високопористої електропровідної кераміки. Зазвичай, перевага надається першому з них з огляду на його дешевизну, стійкість і стабільність, широке розповсюдження в природі та екологічну бездоганність. Ступінь розвинення активної поверхні вугільних матеріалів, як уже зазначалося, може сягати до 4000 м²/г, що рівнозначне майже мономолекулярній робочій поверхні. Для кераміки це значення нижче, проте в ній можна досягнути вищої електропровідності. У реальних електродах відношення площі істинної поверхні до її геометричного значення може досягати значень 10⁶. Зважаючи на необхідність підтримування значення електропровідності на достатньому рівні для виготовлення іоністорів, використовують активований вугільний матеріал зі значеннями площі активної поверхні з діапазону 1200-2000 м²/г. На пористій поверхні поляризованого електрода відбувається накопичення електричного заряду. Очевидно, що і характеристики суперконденсаторів у значній мірі залежатимуть від фізичної природи і структури цієї поверхні. В першу чергу, це відноситься до характеристики розподілу пор по їх діаметру. Якщо виходити із необхідності забезпечення доброї змочуваності електролітом та враховуючи зміну його в'язкості (для рідинних електролітичних систем) зі зміною температури, слід очікувати, що для утворення добре сформованого ПЕШ потрібні пори певних розмірів. Іншими словами, це можна сформулювати як вимогу селективності в розподілі пор з найбільшим значенням в околі деякого значення ефективного діаметру – $d_{\text{еф}}$. Якщо максимуми в розподілі пор лежать поблизу $d < d_{\text{еф}}$, то при низьких температурах може спостерігатися помітне зменшення ємності [13], а в протилежному випадку – важко буде реалізовувати велику поверхню, а отже, і досягати великої питомої ємності. В останній цитованій роботі було встановлено, що для активованого вугільного волокна, отриманого активаційною карбонізацією фенольних смол і використаних розчинів електролітів, $d_{\text{еф}}$

складає 20-25 Å. Однак на сьогоднішній день немає чіткої відповіді на запитання про узагальнення зазначеної параметричної залежності на всі види матеріалів і довільні способи їх отримання. Вважається лише, що середній діаметр пор активованого вугільного волокна визначається видом вихідної сировини, як вказано в таблиці 2 [13]. Взагалі кажучи,

Таблиця 2.

Характеристики активованого вуглецю для різних видів вихідної сировини

	Фенольний ряд	Віскозний ряд	Поліакрилнітрильний ряд
Сер. діаметр пор, Å.	20 -- 49	14	10
Складові елементи	C: 92 – 95 %; H: 0,9 – 1,2 %	C: 92 – 94 %; H: 0,6 – 0,8 %	C: 88 – 91 %; H: 0,7 – 0,9 %;

структура пористості також впливатиме на потужнісні характеристики іоністорів у частині їх кореляції з дифузійними процесами, а саме – з дифузійним опором. Все вищезазначене свідчить, що при підборі матеріалу необхідно керуватися тими конкретними завданнями, які потрібно вирішувати застосуванням іоністорів.

Другим важливим компонентом є електролітна система. Від неї у великій мірі залежать основні характеристики конденсаторів з ПЕШ. Вона визначає максимальну робочу напругу і суттєвим чином впливає на внутрішній опір. Електролітна система повинна вміщати середовище з високою діелектричною проникливістю, характеризуватися високою електропровідністю і бути хімічно та електрохімічно індиферентною по відношенню до активних і неактивних складових. Найвища ємність досягається при наявності великої кількості носіїв заряду в одиниці об'єму. Співвідносячи останнє з концентраційною залежністю електропровідності розчинів електролітів, можна встановити молярність водних і неводних систем. В якості останніх можуть використовуватися солі перхлоратів, тетрафторборатів, гекса-фторфосфатів і т.п. елементів І_a, ІІ_a підгруп Періодичної системи в апротонних органічних розчинниках, таких як пропіленкарбонат, тетрагідрофуран, γ -бутиролактон, ацетонітрил та інші. Часто для підвищення провідності додають розчинники з низькою в'язкістю, наприклад, диметоксигетан, у певних співвідношеннях. Останні наші [14] дослідження показали, що з точки зору симетризації анодно-катодних процесів, блокування можливого впровадження високоактивних лужних катіонів у структуру електродів і розсіювання, тим самим, структури подвійного електричного шару більш перспективними є солі з якомога більшими катіонно-аніонними частинами (наприклад, тетраетиламонійгексафторфосфат, чи тетраетиламонійтетрафторборат). Для поляризованих суперконденсаторів важливе значення має також матеріал неполяризованого електрода. Звично його вибирають із металу, що

знаходиться у стані електрохімічної рівноваги з іонами того ж походження в електроліті. Він повинен забезпечувати максимальні оборотність та струми обміну. У водних розчинах добре себе зарекомендували NiOOH, Pb, Cd, а у неводних – метали з високим окислювальним потенціалом (Li, Na, K).

V. Основні вимоги до конструкційного забезпечення

Експлуатаційні характеристики конденсаторів з подвійним електричним шаром залежать не тільки від вибору активних речовин, але і багато в чому визначаються конструкцією пристрою. Так, наприклад, мінімізація перехідних опорів, блокування каналів для струмів втрат, зменшення послідовного еквівалентного опору в багатьох випадках досягається конструкційними вирішеннями. Приведені на

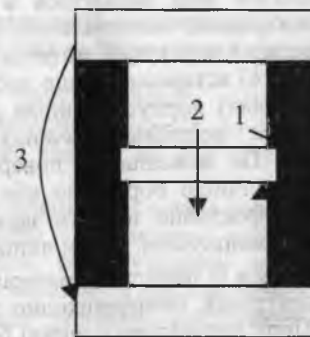


Рис. 3. Схематичне зображення конструкції суперконденсатора.

рисунку 3 основні елементи конструкції суперконденсаторів повинні задовольняти наступні вимоги:

Корпус повинен бути герметичним для попередження витікання електроліту і попадання вологи всередину пристрою чи контакту з навколишньою атмосферою, які призводять до значного погіршення характеристик. Матеріалом корпусу можуть служити відповідні метали або пластичні маси, що задовольняють певні вимоги міцності.

Збірні електроди (колектори струму) представляють собою провідники електронів і ізолятори по відношенню до іонів. Природа матеріалу, з якого вони виготовлені, повинна забезпечувати хімічну і електрохімічну стійкість у використовуваних електролітних системах. В останньому ракурсі ідеальним матеріалом є платина, однак з огляду на ціну використання її недоцільне. Тому вибір матеріалу колектора проводять виходячи з виду його потенціодинамічних кривих. У водних розчинах лугів найкраще "поводять" себе нікель, титан та деякі види нержавіючої сталі. Для високопотужних кіл перевага надається нікелю через його високу електропровідність. У кислотних середовищах колектори струму можуть бути виготовлені з Ti, Pb, Sn. Для іоністорів з

рідинним органічним електролітом збірні електроди можуть виготовлятися з нержавіючої сталі (з найбільш оптимальним складом: 50 - 75% Fe, 10 - 35% Cr, 0 - 25% Ni, 0,1 - 50 % Mo, 0,1 - 3% N), титану, алюмінію. Слід мати на увазі, що кожен вид матеріалу буде забезпечувати різне значення діапазону робочих напруг відповідно до областей їх "ідеальної" поляризованості. Проведені нами дослідження показали, що найкраще зарекомендував себе (в 1 М р-ні LiClO₄ в пропіленкарбонаті та 0,7 М тетраетиламонійтетрафторборату в ацетонітрилі) титан: при струмових втратах ≤ 5 мкА/см² його потенціал ідеальної поляризованості в катодній і анодній областях становив $+2.8 \div -3.02$ В, у той час, як для алюмінію $+1.3 \div -2.9$; нікелю $+1.2 \div -1.0$ В. Нержавіюча сталь не забезпечує низьких струмів втрат: уже в області потенціалів $+0.4 \div 0.36$ струми втрат досягають 10 мкА/см². Як видно, найбільш критичною є позитивна область потенціалів, а тому пов'язана з нею проблема в достатній мірі знімається в полярних системах з неполяризованим електродом, виготовленим із сильного відновника (наприклад, лужного металу) за рахунок зменшення потенціалів у від'ємну область. У ряді робіт [15,16] встановлено, що доброго результату можна добитися покриттям матеріалу корпусу різними речовинами. При цьому не тільки забезпечується потрібне значення SD, але і суттєво поліпшується надійність. По можливості, поверхню колектора струму бажано збільшувати механічною обробкою або хімічним травленням. Перфорування дозволяє ефективно збирати заряд як з поверхні, так і об'єму електродної маси, зменшуючи, таким чином, R_{int}.

Сепаратор виготовляється із пористого матеріалу, який функціонує в якості ізолятора для електронів, безперешкодно пропускаючи, в той же час, іони електроліту. Пори сепаратора повинні бути достатньо малими, щоб попередити можливість контакту частинок протилежних електродних мас. Його гідрофільність повинна бути вищою за гідрофільність електродної структури, щоб надати сепаратору функції "резервуару" електроліту і постійність послідовного еквівалентного опору протягом всього терміну служби. Товщина сепаратора вибирається мінімальною з наданням переваги кількешаровій її структурі при заданій величині. Такими властивостями володіють, зокрема, скловата, неткані поліпропілен, поліетилен, деякі азбестові волокнисті матеріали. Сепараторами також можуть служити непористі іонопровідні структури – іонообмінні мембрани, які гарантують дуже низькі значення струмів втрат, але за внутрішнім опором вони ще не зовсім оптимізовані. Серед них у першу чергу потрібно відмітити поліцирконійфосфат.

Ізоляційна прокладка повинна бути стійкою в застосовуваних розчинах електролітів, забезпечуючи надійну герметизацію. По принципом затвердіння рідинних герметиків перевагу надається анаеробному, тобто полімеризаційному, щоб не допустити утворення пор, з одночасним забезпеченням пластичності та доброї адгезії до поверхонь корпусних деталей. З метою підвищення надійності роботи суперконденсаторів зі сталим значенням параметрів, їхня конструкція

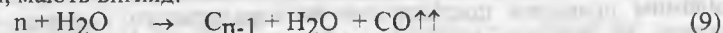
має підтримувати еквідистантність міжелектродного простору, мінімізуючи одночасно відстань між електродами. Ряд авторів [17, 18] для цього пропонують використання пружинних пластинок між корпусом та колекторами струму. Дослідження автора і його колег показали [19], що забезпечення надлишку електроліту також підвищує надійність роботи конденсаторів з ПЕШ.

Крім дискового типу, іоністори можна виготовляти і на засадах рулонних конструкцій. В останніх до вищеназаних вимог додається ще одна, специфічна, що зумовлена можливою появою помітного впливу індуктивності, яка може повністю блокувати здатність забезпечувати короткоімпульсні розряди великої потужності. В цьому випадку електроди розташовують несиметрично відносно їх середньої горизонтальної лінії і проводять суцільну металізацію основ рулонних витків.

VI. Головні засади технологій молекулярних накопичувачів енергії та зусилля фірм світу по їх розвитку

В цьому параграфі зробимо спробу узагальнити і систематизувати основні групи технологічних підходів до створення конденсаторів з подвійним електричним шаром на базі вуглецевих поляризованих електродів.

В найзагальнішому плані, поставлене завдання можна висвітлити у двох аспектах: методи отримання активного матеріалу, який задовольняв би вимоги, сформульовані в параграфі 4, та способи побудови пристрою. В першому з них застосовують різноманітні методи активаційної карбонізації деревини, синтетичних смол, гідратцелюлози іт.п. Як правило, активацію проводять активаційним газом – водяною парою, вуглекислим газом, киснем, продуктами згоряння пропану. Відповідні реакції перетворення C_n в C_{n-1}, що веде до утворення пористості, мають вигляд:



В результаті, на поверхні матеріалу утворюються пори, які збільшуються в розмірах, тобто проходить ріст їхнього ефективного діаметра, збільшуючи, таким чином, активну поверхню. Температуру процесу підтримують у межах 800-1000 °С. Максимальне значення смності на одиницю площі поверхні отримується тоді, коли втрати маси вихідної сировини становлять 60-90 %. При активаційній карбонізації порошкоподібного матеріалу простіше одержувати рівномірний розподіл пор великого діаметра, ніж для тканих структур. Швидкість активування водяною парою можна збільшувати майже у два рази, попередньо просякнувши водою вихідну сировину. З вуглицем також можуть бути змішані інгібітори з метою досягнення потрібної активності. Серед інших способів активування слід виділити процеси, що включають активацію хлоридами металів, сірчистим газом, або

газом, який містить тривалентний фосфор [13]. Іноді процеси активації і карбонізації різняться в часі, причому останній проводять у вакуумі або інертному газі при температурах $< 600^{\circ}\text{C}$. Активований матеріал може мати текстуру полотна, трикотажу, повсті чи отримуватися у вигляді порошку. Тому формування електродів відрізнятиметься за кількістю та змістом операцій. В перших трьох випадках достатньо нанести шар металу на один бік висічених електродів (наприклад, для водних розчинів КОН – 20-50-мікронна плівка нікелю, а для неводних – шар алюмінію товщиною 50-100 мкм), тоді як в останньому для формування електродів загалом необхідно використовувати в'язучий агент. Ним найчастіше виступає полівінілпірролідон, n-бутилкаучук, природні та синтетичні латекси, тефлоновий порошок чи тефлонова суспензія. В цьому випадку, "ноу хау" розробників полягає в забезпеченні певних співвідношень між розмірами частинок активованого вуглецю та розмірами, формою і кількістю в'язучої речовини. В якості в'язучого агента можна застосовувати також розчин того ж електроліту при тиску формування електродів 10,5-350 МПа. Виготовляти електроди з порошкоподібних матеріалів можна шляхом фільтрного нанесення з подальшою підпресовкою, формування шару потрібної товщини в електростатичному полі та методом холодного чи гарячого пресування. Для збільшення пористості структури електродів до електродної маси додають пороутворювачі – щавелеву кислоту, хлорид амонію та ін. З огляду на те, що активовані вуглецеві матеріали не забезпечують достатньо високої концентрації вільних носіїв заряду, то з метою збільшення електропровідності необхідно застосовувати високопровідні добавки, що покращує швидкість "зняття" зарядів з частинок активного матеріалу. Доцільно застосовувати термовакуумну обробку електродів, під час якої відбувається видалення поглинутих речовин з порів активного матеріалу. Її проводять в температурному діапазоні $600 - 700^{\circ}\text{C}$ при залишковому тиску 10^{-3} - 10^{-6} атмосфер. Конденсатори з подвійним електричним шаром, як і звичайні, підпорядковуються відомим правилам послідовного та паралельного з'єднань. Однак, з огляду на невисокі значення робочої напруги одиничного елемента, виникають труднощі з перекосами напруг на елементах при їх послідовному з'єднанні. На жаль, нинішній рівень технологій серійного виробництва не в змозі ще забезпечувати необхідний ступінь ідентичності таких критичних параметрів, як ємність, внутрішній опір, величина струмів втрат. Зрозуміло, що застосовуваний "механістичний" підхід до розв'язання цієї проблеми, наприклад, навіть такими відомими фірмами, як NEC, Matsushita, Philips, який полягає у свідомому збільшенні кількості елементів (над необхідною з точки зору вольтажу) у батареї, спряжений зі зниженням масогабаритних показників виробів та погіршенням економічних показників. Оригінальне рішення в цьому плані було запропоноване в роботі [20]. Воно полягає у добавлянні до електролітів речовин, що носять назву регуляторів напруг, які підтримують напругу в конденсаторі на меншому рівні ніж напруга

розкладу електроліта. Ці речовини гарантують рівномірну зарядку всіх елементів, послідовно з'єднаних у батарею. Головні зусилля більшості науково-дослідних груп і фірм світу в напрямку подальшого розвитку іоністоробудування на сьогоднішній день зосереджені на пошуку нових активних матеріалів з удосконаленою пористою структурою та поліпшеними фізичними властивостями, модернізації технологічних підходів до формування суперконденсаторних структур, а також оптимізації конструкційного забезпечення. В табл. 3 приведені основні

Таблиця 3.

Основні напрямки досліджень в галузі суперконденсаторів

Актив. матеріал	Винахідник	Складові активної системи	Очікуване пит. знач. енергії, Вт*год/кг
Композиційні вуглецеві волокна	Maxwell Lab.	Водний електроліт Органічний електр.	1,5 – 2,0 8 – 10
Аерозольний вуглець	Livermore Nathional Lab.	Водний електроліт Органічний електр.	3 – 4 8 – 10
Вугл. зв'язуючі композиції	Sandia National Lab.	Водні розчини електролітів	2 – 3
Z - осний вуглець	Federal Fabrics	Водний електроліт Органічний електр.	6 – 8 20 – 25
Змішані оксиди (кераміка)	Pinacle Research Inst	Водні розчини електролітів	5 – 7,5

Таблиця 4.

Аналіз рівня досягнутих та очікуваних параметрів іоністорів

Роки	Пит.енерг. Вт*год/кг	Густ.енерг. Вт*год/л	Питома потужн. Вт/кг	Кількість циклів	Характер технології	Ціна, \$/Вт*г од
1994-1995	2,2	2,4	400	500000	Ручна	150
1998-2003	> 5	> 11	> 500	1000000	Партія, 10000 шт	1
> 2003	> 15	> 35	> 2000	199900	Партія 100000 шт	0,5

вітки зазначених досліджень в США та очікувані результати [21].

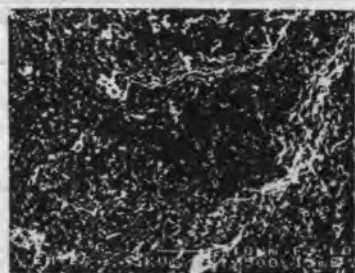
Хронологічний зріз параметрів суперконденсаторів, отриманих і очікуваних в найближчому майбутньому, проаналізований в [22] (табл.4).

При цьому зазначимо, що теоретично можлива питома енергія при питомій площі поверхні $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ і диференціальній ємності $25 \text{ мкФ}/\text{см}^2$

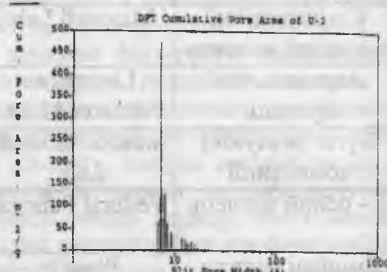
складає величину 188 Вт·год/кг для неводних розчинів електролітів та 21 Вт·год/кг – для водних.

VII. Розвиток технології молекулярних накопичувачів енергії на базі нових активних компонентів електрохімічних систем

У вище означеному контексті автором та співробітниками був проведений цикл робіт з підбору нових видів активних матеріалів, “конструюванню” електрохімічних систем для суперконденсаторів. Насамперед, було вирішено вивчити специфічні особливості конденсаторобудування з органічними розчинами електролітів. Для цього досліджувалися різні види апротонних розчинів електролітів в контакті з двома вуглецевими електродами, отриманими активаційною карбонізацією гідрат-целюлози. На рис. 4 приведено характеристики їх



а)



б)

Рис. 4. Зображення пористості (а) та розподіл пор по діаметру (б) активованого вуглецю.

Таблиця. 5.

Параметри конденсаторів з неводними електролітами на базі карбонізованої гідратцелюлозної тканини

Електроліт	Робоча напр., В	“Провал” напр., В	Ємність, Ф		
			1 цикл	10цикл	300 цикл
0,7 М (C ₂ H ₅) ₄ NBF ₄ в ацетонітрилі	0 - 2	0,1	3,65	3,72	3,54
1 М (C ₂ H ₅) ₄ NClO ₄ в пропіленкарбонаті	0 - 2	0,12	4,03	3,82	3,60
1М LiBF ₄ в γ - бутиролактоні	0 - 2	0,3	4,04	3,33	1,7

пористої структури. Із отриманих результатів (табл.5) видно, що перевагу слід надавати іоногенним солям з великими аніонно-катіонними частинами. Як показали наші експерименти, найоптимальніша технологія виготовлення суперконденсаторів з неводними електролітами та вищезгаданим активним матеріалом полягає в наступному [23,24]. На одну з поверхонь електродів, висічених з активованого гідратцелюлозного полотна чи трикотажу способом лазерного напилення наносять 10-мікронний шар нікелю або алюмінію. Перед тим, як помістити в корпус, електроди піддають термовакuumній обробці при температурі 200 – 700 °С і тиску 10⁻³ мм рт.ст. протягом 1–10 годин. В якості електроліту використовують 1–3 молярний розчин етонія перхлорату (C₃₀H₆₂Cl₂N₂O₁₂) в суміші диметилформаміду або пропіленкарбонату з 20–50 об. % диметоксиетану, який барботується аргоном протягом 30–120 хвилин. Це дозволило забезпечити питому ємність 26 Ф/г при робочій напрузі 3 В, причому застосування барботування збільшило тривалість саморозряду до 0,5 В від 50 годин до 220. Зусилля багатьох фірм світу дозволили створити дослідні партії зразків як з водними, так і неводними розчинами електролітів, найбільш влучні варіанти з яких почали промислово випускатися (стан справ у галузі іоністорів з твердими електролітами не входить в сферу інтересів автора і може бути почерпнутий, наприклад, з [25]). Аналізуючи наявні дані [26, 27], можна бачити, що, незважаючи на відносно високі значення питомих енергій для них характерне і високе значення питомого внутрішнього опору, що робить проблематичним їхнє використання у високопотужних колах. Іншими словами, вони не є ультраконденсаторами з наднизьким внутрішнім опором. Виняток може складати хіба що один з них, розроблений Maxwell Laboratory (США) у 1993 році. Його електроди виготовляються на базі активованого вуглецю, отриманого карбонізацією і активуванням фенол - формальдегідних смол, а в якості електроліту використовуються водні розчини основ, кислот чи солей. При питомій енергії 1,55 Вт·год/кг максимальна питома потужність складає ~3950 Вт/кг. Незважаючи на добрі енергопотужнісні характеристики слід відмітити, що з точки зору сучасних всезростаючих вимог такі пристрої ще недостатньо ефективні для сильнотривового і високоенергетичного застосування. Крім того, активний матеріал електродів порівняно дорогий, а вихідна сировина для його отримання сильно токсична. Першим варіантом подолання зазначених недоліків послужив запропонований нами триєдиний підхід, що включав:

I. Новий вибір активних компонентів і оптимізацію складу електродів.

II. Спеціальні методи приготування компонентів електрод-електролітної системи.

III. Удосконалені способи проведення операцій компактування і їх певну послідовність.

Ці три напрямки дозволили розв'язати проблему шунтуючого впливу ємності просторового заряду в твердому тілі (I), зменшити омичні втрати в електродах і дифузійній частині подвійного електричного шару (II, III),

збільшити питому ємність (І-ІІ), зменшити перехідні опори на міжфазних границях (І-ІІ). Крім цього, вихідною сировиною зарядонакопичувального матеріалу виступає нетоксична гідратцелюлоза. Запропонований конденсатор складається із двох ідентичних електродів, розділених сепаратором з електролітом. Матеріал кожного електрода являє собою високопровідну композицію складу

$$\text{Bi}_2\text{Te}_3>_n : <\text{ABVM}>_m : <\text{ABPM}>_l : <\text{ТОГ}>_k, \quad (12)$$

де: Bi_2Te_3 характеризується шаруватою кристалічною структурою з концентрацією вільних носіїв не менше як 10^{20} см^{-3} , який сам по собі має високі активну поверхню та провідність у поєднанні з в'язкими властивостями; ABVM - активований вуглецевий волокнистий матеріал з питомою поверхнею $1300 \div 2500 \text{ м}^2/\text{г}$ і загальним сорбційним об'ємом пор по бензолу $0,8 \div 1,3 \text{ см}^3/\text{г}$; ABPM - активований вуглецевий порошковий матеріал з питомою поверхнею $700 \div 900 \text{ м}^2/\text{г}$ і загальним об'ємом пор по бензолу $0,7 \div 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$; ТОГ - термічно оброблений графіт з питомим електричним опором не більшим ніж $(4 \div 6) \cdot 10^{-1} \text{ Ом}$;

$$n = 0 \div 1; m = 0 \div 1; l = 0 \div 1; k = 0 \div 0,5 \text{ і } n + m + l + k = 1.$$

У ряді випадків при формуванні електродів може додаватися в'язучий агент (наприклад, тефлон) у кількості $5 \div 20$ вагових процентів. Електролітом служить високопровідний розчин солей або гідроксидів металів, який забезпечує стабільність подвійного електричного шару вибраної системи. Таким електролітом, наприклад, може бути $28 \div 30 \%$ розчин *КОН* у воді. Подрібнені до розмірів частинок відповідно $30 \div 80 \text{ мкм}$; $3 \div 5 \text{ мкм}$ в діаметрі та довжиною $5 \div 20 \text{ мкм}$; $3 \div 5 \text{ мкм}$; і $80 \div 200 \text{ мкм}$ інгредієнти (12) змішувалися у потрібних пропорціях з добавкою зв'язуючого агента. Далі електродна композиція напесовувалася на металічну основу з перфорацією з подальшою термовакуумною обробкою електродів при температурі $100 \div 140^\circ \text{ С}$ і тиску $10^{-1} \text{ мм рт.ст.}$ протягом 60 хвилин, після якої (без контакту з повітрям) вони вакуумно просмоктувалися електролітом. Корпусування конденсатора передбачало забезпечення залишкової сили стиску ($\sim 10 - 20 \text{ кГ}$) пластин та надлишку електроліту. Все це дало змогу при зменшенні затрат майже вдвічі:

а) більш як у 3 рази підвищити значення питомих гравіметричної і об'ємної енергій;

б) майже на 40% збільшити питому геометрично-нормовану ємність;

в) у 4 рази зменшити значення питомого внутрішнього опору.

За другим варіантом вище поставлена нами мета [28] досягається тим, що електроди суперконденсатора формують пресуванням при тиску $1500 \div 3000 \text{ атм.}$ композиційної суміші складу $<\text{ABVM}>_m : <\text{ТРГ}>_n : <\text{Тефлон}>_l$ (де ABVM - високопровідний активований вуглецевий

матеріал з бімодальною пористою структурою, отриманий активаційною карбонізацією пористого стиролдивінілбензолного сополімеру, ТРГ - терморозщеплений графіт, $m=0.9 \div 0.4$, $n=0.1 \div 0.6$, $l=0 \div 0.05$), а в якості електроліту використовують 30% водний розчин *КОН*. Як показують досліди, зазначений активований вуглецевий матеріал сприяє формуванню стійкого подвійного електричного шару в даному розчині, мінімізуючи шунтуючий вплив ємностей просторового заряду в електродах. Збільшення питомих енергій та потужності, а також вдале поєднання їх значень досягнуто як за рахунок формування певної бімодальної пористої структури ABM, так і внаслідок оптимізації складу та методу формування електродів. Встановлено, що найкращі результати отримуються при такому співвідношенні характеристик мікро- і мезопористої структури ABM: - розмір мікропор - $0.6 \div 1.6 \text{ нм}$, об'єм - $0.3 \div 0.6 \text{ см}^3/\text{г}$; - розмір мезопор - $10 \div 12 \text{ нм}$, об'єм - $0.1 \div 0.4 \text{ см}^3/\text{г}$.

І, нарешті, терморозщеплений графіт у кількісному співвідношенні $0.1 \div 0.6$ дозволяє, по-перше, зменшити кількість зв'язуючої речовини - тефлону і, по-друге, сприяє зменшенню опору електродів. Електричні параметри виготовленого суперконденсатора: напруга - $1,2 \text{ В}$, питома енергія - $5,08 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$, питома потужність - $5720 \text{ Вт}/\text{кг}$.

Шляхи подальшого удосконалення технології накопичувальних конденсаторів з ПЕШ не вичерпуються вищенаведеними підходами, чи аналогічними їм. Часто помітного поліпшення експлуатаційних характеристик можна добитися не виходячи за рамки конкретної системо-технологічної матриці базуючись на знанні кореляційних співвідношень властивостей і структури компонентів, технологічних режимів з параметрами пристрою. Проілюструємо останнє, узагальнивши отримані нами експериментальні результати і згрупувавши їх таким чином:

1. При застосуванні активного матеріалу у вигляді порошку необхідно враховувати стеричні фактори зарядонакопичувальних часток. Для сферичних частинок стиролдивінілбензолного походження встановлено, що саморозряд суперконденсатора змінює свою величину в залежності від середнього діаметра зерен, і найменше його значення має місце при $d=100 \div 200 \text{ мкм}$. Для цієї фракції середня швидкість зменшення напруги розімкнутого кола на початкових стадіях на $20 \div 40\%$ (залежно від величини зарядного струму) нижча, ніж для фракції з $d \leq 100 \text{ мкм}$. Дещо інакший характер мають залежності величини саморозряду від розміру волокнистих часток (відношення довжини до діаметра $l/d=15 \div 60$), отриманих активаційною карбонізацією гідратцелюлози. При великих струмах заряду ($\geq 25 \text{ мА}/\text{см}^2$) спад напруги розімкнутого кола за одну годину фактично не залежить від розмірів волокнинок і тільки при $j \sim 5 \text{ мА}/\text{см}^2$ він найменший для фракції з $l/d \sim 40$. Зауважимо, що важливість таких досліджень не викликає жодних сумнівів. Більше того, вони можуть послужити одним з головних напрямків новітнього розвитку технологій суперконденсаторів. Адже поки що невідомо, які особливості зарядонакопичувальних процесів та формування ПЕШ частинками чи

молекулярно-структурними групами в субмікронному і нанометровому станах. Перші поодинокі роботи цього напрямку як наші [29], так і зарубіжних авторів [30,31], вказують на безпрецедентні можливості новітнього розвитку конденсаторобудування.

2. З огляду на очевидне спрощення технології формування, для багатьох практичних застосувань з послабленими вимогами до величин розрядних струмів актуальним є використання електродів, виготовлених з вуглеграфітового полотна, трикотажу або повсті. Дослідження показали, що полотняні електроди, отримані активаційною карбонізацією гідратцелюлози, зумовлюють на 30-40 % вищу питому ємність та більш як на третину нижчий внутрішній опір порівняно з відповідними параметрами суперконденсаторів із трикотажними електродами; підвищення розрядної ємності та пониження внутрішнього опору можна досягнути як армуванням нікелевою дротинкою, так і формуванням вуглець – вуглецевих композицій. У першому випадку досягнуто подвійного росту розрядної ємності та зменшення внутрішнього опору на 30%. Для вуглець – вуглецевих композицій, отриманих шляхом графітизації фенольних смол на поверхні тканин, зростання питомої ємності складає 1,6 раза, а зниження внутрішнього опору – 20÷25%.

3. При виборі оптимального способу формування "товстих" (≥ 1 мм) електродів із порошкоподібного активного матеріалу перевага надається ламельній конструкції, а серед струмопровідних добавок: ацетиленова сажа, терморозщеплений графіт, графіт "Lonza" – KS-15, найкращі результати забезпечувала остання.

4. Доцільні режими і послідовність формування електродів з матеріалів різного походження (гідратцелюлоза, стиролдивініл бензолний сополімер, фруктові кісточки) є наступними:

- активного матеріалу і струмопровідної добавки у вакуумі

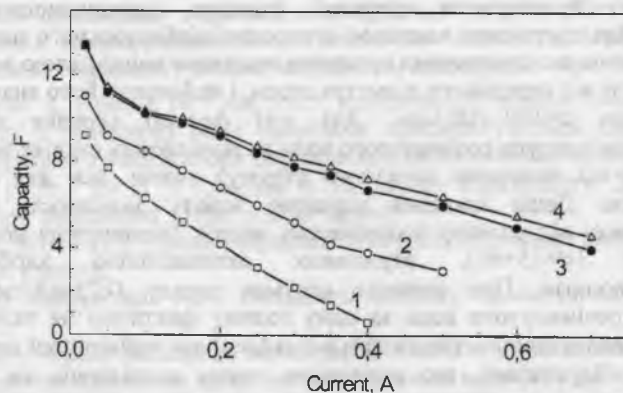


Рис. 5. Залежність ємності суперконденсатора від величини розрядного струму для різних температур термовакуумної обробки: 1- без відпаду, 2- $t=250^{\circ}\text{C}$, 3- $t=400^{\circ}\text{C}$, 4- $t=500^{\circ}\text{C}$.

($\sim 10^{-2}$ мм рт.ст.) при температурах $400 \div 700^{\circ}\text{C}$ протягом 1+5 год.;
 – термічна обробка сформованих електродів у вакуумі ($\sim 10^{-2}$ мм. рт.ст.) при температурах $150 \div 200^{\circ}\text{C}$ протягом 1.5+2 год.;
 – після охолодження до кімнатної температури тут же у вакуумі електроди просочуються розчином електроліту. Приведені на рис. 5 результати для суперконденсаторів типорозміром "2325" свідчать, що термовакуумна обробка активного електродного матеріалу приводить також до більш плавної зміни ємності від величини розрядного струму. При застосуванні вищенаведеного комплексу технологічних операцій, наприклад до матеріалу фруктових кісточкового походження, ємність відповідних накопичувачів зростає на 22+24 %, а їх внутрішній опір зменшується від 0,083 до 0,06 Ом у порівнянні із контрольними зразками ($S_{\text{ел}} = 3 \text{ см}^2$). Збільшення розрядного струму від 20 до 100 мА приводить до зменшення ємності на 6-8 % (для контрольних – на 16-18 %). В табл. 6 і 7 приведені експлуатаційні характеристики розроблених суперконденсаторів (в порівнянні з даними, що рекламуються провідними фірмами світу для трьохвольтового та одновольтового класів відповідно [22,27,32]), а рис. 6-9 ілюструють їхню динамічну поведінку. Аналіз зарядно-розрядних кривих при постійних струмах заряду (0,05 А) і розряду (0,02 А) та кулонівської ефективності, котра після декількох циклів стабілізується на рівні ~ 1 і практично не змінюється впродовж досліджених нами 10^5 циклів, а також частотних залежностей ємності свідчить про те, що всі три типи досліджених матеріалів забезпечують "класичний" характер поведінки запропонованих систем. Тестування серійних суперконденсаторів дискового типу PAS"920" і PAS"2016" (Японія) та елементів СКС"2025" (на базі активаційно карбонізованого стиролдивінілбензолного сополімеру) нашої розробки (рис. 9) виявило, що зразки PAS920 та PAS2016 не відновлюють своїх характеристик після тестування при максимальних струмах розряду і практично виходять з ладу, тоді як наші

Таблиця 6.

Порівняльні характеристики суперконденсаторів з неводними розчинами електролітів

Фірма продуцент	Напруга, В	Густ.ємності заг. $\Phi/\text{см}^3$	Густ. енергії заг. $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{л}$
Japanes condens.	3,5	2,46	2,8
Panasonic	3,0	2,16	2,7
Запропонований УК - ІПВО	3,1	6,7	8,3
Очікуваний результат	3,5 -- 3,6	12 -- 15	20 -- 30

дослідні елементи повністю відновлюють свої параметри навіть після їх тестування в режимах, близьких до струмів короткого замикання.

Такі молекулярні накопичувачі енергії можуть бути виготовленими довільних типорозмірів зі стандартних “дискового” (920, 2016, 2025, 2325...), або “рулонного” (316, 343, 373) рядів, а також потрібного нестандартизованого виду з необхідними значеннями ємності, напруги, потужності. Вони необслуговувані, практично “вічні” і екологічно нешкідливі. Завдяки своїм потужнісним параметрам можуть виконувати ті завдання, які, в принципі, непосильні хімічним акумуляторам.

Таблиця 7.

Порівняльні характеристики суперконденсаторів з водними розчинами електролітів

Фірма – прод.	Номін напр. В	Геом. ємність акт.мат. Ф/см ²	Питома енергія, Вт*год/кг	Густ. енергії Вт*год/л	Питом. внутр. опір Ом см ⁻²	Само-розряд за 15 год. В
NEC (FS)	0,9	2,289	0,19	0,39	9	0,5
NEC (FV)	0,9	--	0,33	0,55	45	--
NEC (FR)	0,9	--	0,26	0,43	43	--
NEC (FE)(Яп.)	0,9	--	0,007	0,18	1,9	--
Philips (Голанд.)	1,0	~ 2,0	0,59	1,6	~ 10	--
Pinacle Res Inst.(США)	1,0	--	0,8	2,5	0,08	--
Maxwel Lab.(США)	1,0	2,94	1,55 (акт.мат.)	--	0,24	--
Запроп. УК -1ПВВ	1,2	4,0	4,8 (акт.мат.)	4,0 (заг.об'єм у) 9,7 (акт. мат)	0,06	0,18
очікуваний результат	1,2	5,0	> 5,0 (заг.маси)	> 10 (заг.об'єм у)	0,05	< 0,1

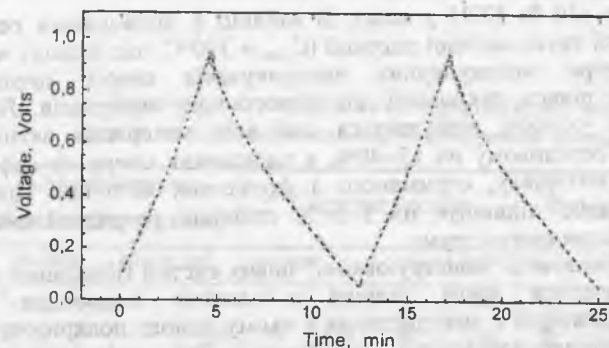


Рис. 6. Зміна напруги суперконденсаторів при постійних струмах заряду та розряду.

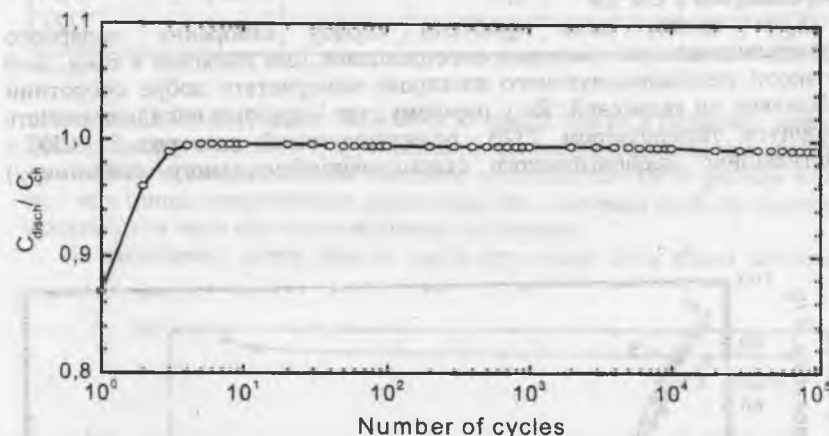


Рис. 7. Кулонівська ефективність суперконденсаторів із досліджуваними активними електродними матеріалами.

VIII. Деякі аспекти нетрадиційних підходів у технології ультра конденсаторів

Як один із них, автором була запропонована інтеркаляційно – імплантаційна модифікація активованих вуглеграфітових матеріалів, що мала на меті підвищення концентрації вільних носіїв заряду, поліпшення структури подвійного електричного шару і, можливо, збільшення диференціальної ємності. Перші досліді з інжекції калію підтвердили перспективність цього напрямку. Вона проводилась шляхом термічного відпалу матеріалу, насиченого у вакуумі розчином

електроліту (30 % КОН у воді). В таблиці 8 приводяться результати впливу такої технологічної операції ($t_{\text{відп}} \approx 370^\circ\text{C}$, час відпау ≈ 0.5 год) на параметри молекулярних накопичувачів енергії порівняно з попереднім рівнем технології для різного виду матеріалів. Як видно, збільшення ємності відбувається для всіх матеріалів активованого вуглецю в середньому на 15÷40%, а зменшення опору не зафіксовано лише для матеріалу, отриманого з фруктових кісточок. При цьому інжекція калію підвищує на 5÷6 % стійкість розрядної ємності до величини розрядного струму.

Другий полягає в "конструюванні" нових систем гібридного типу. Як уже зазначалося вище, одним з методів подвоєння ємності суперконденсаторів є використання в ньому одного поляризованого і одного неполяризованого електрода. Для неводних розчинів електролітів пропонується відповідна система, що має вигляд: СКС || LiClO_4 в пропіленкарбонаті || Li.

Вона забезпечила наступні параметри суперконденсаторів: 4,18 Ф/см² при робочих напругах 3,0 – 3,5 В. При цьому внутрішній опір не перевищував 2 Ом*см².

Крім цього, нами зроблено спробу створення полярного суперконденсатора з водними електролітами. Ідея полягала в тому, щоб в якості неполяризованого електрода використати добре оборотний нікелевий чи кадмієвий. Як у першому, так і другому випадках ємність (корпуси типорозміром 2325; поляризовуваний електрод із СКС – активаційно карбонізованого стиролдивінілбензоліного сополімеру)

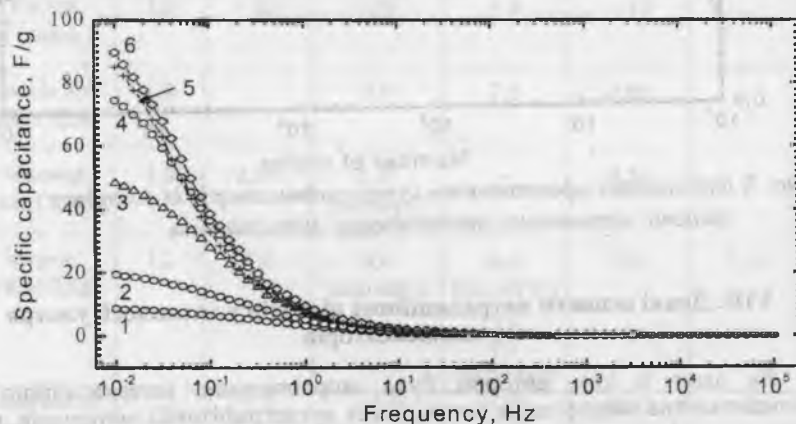


Рис. 8. Частотна залежність питомої ємності активного матеріалу, отриманого активаційною карбонізацією стиролдивінілбензоліного сополімеру від напруги поляризації: 1–0,3, 2–0,5, 3–0,7, 4–0,8, 5–1,0, 6–1,2 В.

Таблиця 8.

Параметри суперконденсатора дискової конструкції "2325" в залежності від технологічної обробки активного матеріалу

Реж.розр мА	Стиролдивініл бенз-ний сополімер				Гідратцелюлоза				Фруктові кісточкі			
	до інж.		після неї		до інж.		після неї		до інж.		після неї	
	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом
	20	12,9		14,37		7,9		11,28		8,61		10,2
50	10,7	0,084	14,00	0,04	7,81	0,2	10,64	0,12	8,26	0,06	9,89	0,06
100			13,07		6,99		10,17		8,00		9,46	
200			12,68				8,97				7,53	
300			11,57				7,8				7,2	

складала 28,79 Ф (1 цикл, 26,4 Ф (150 цикл), проте в першому випадку провал напруги на 0,03 В був менший. Це яскраво показало подвоєння ємності суперконденсаторів з водним електролітом (30% розчин КОН), як і всіх інших енергетичних характеристик, значення яких ще далеко не досягаються нині відомими водними системами.

На закінчення, автор вважає своїм приємним обов'язком висловити

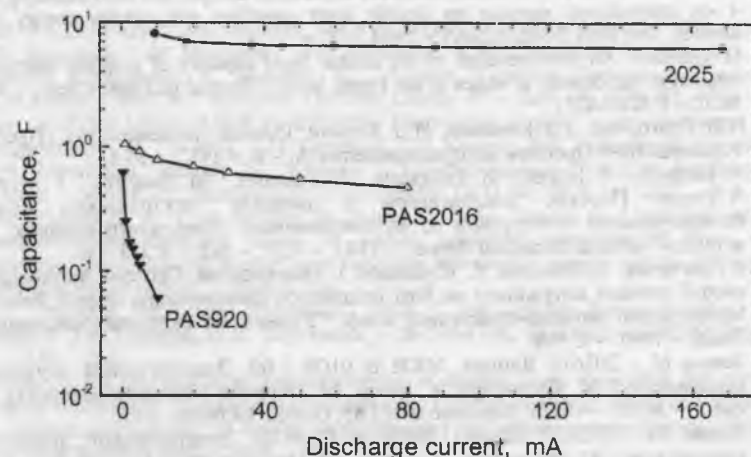


Рис. 9. Залежність ємності від величини струму розряду для PAS 920 (1), PAS 2016 (2) та 2025 (3).

щирі подяку старшим науковим співробітникам Чернівецького відділення ІПМ НАН України Будзуляку І.М. та Орлецькому В.Б. за участь у технологічних експериментах, а також молодшим науковим співробітникам Драпаку І.С. та Нетязі В.В. за допомогу при вимірюванні експлуатаційних характеристик.

It is analyzing and summarizing of research results on physics-chemical processing on capacitor with double electric layer and shown both technology bases and application branches. On the base on original results it have proposed conceptual direction to developments of new methods on build high-power molecular energy storage device

1. В.Т. Ренне. Электрические конденсаторы. – Л.: Энергия – 1969. – 720 с.
2. В.Е. Онищук, Е.И. Аверкин. Технология производства радиоcondensаторов. – Высшая школа, М. – 1986. – 192 с.
3. Пат. 2800616 США, МКИ Н 01G9/00. Low voltage electrolytic capacitor/G.I. Becker (США); General Electric Co. – № 134115; Заявлено 30.01.57; Опубликовано 27. 07. 57; НКИ 317 / 230. – 5 с.
4. Емкостные накопители электроэнергии на базе конденсаторов с двойным электрическим слоем. Под ред. В.А. Степанова. – М.: Информэлектро – 1989. – 39 с.
5. В.Е. Conway. Kinetic and ohmic polarization limitations to supercapacitor power output and performance // Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1993. – 28 p.
6. П. Далахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов: Пер. с англ. – Мир. М. – 1967. – 351 с.
7. Введение в молекулярную электронику/ Под ред. Н.С. Лидоренко. – М.: Энергоатомиздат. – 1984. – 320 с.
8. Ю.Я. Гуревич. Твердые электролиты. – М.: Наука. – 1986. – 174 с.
9. В.Е. Conway. Some basic electrochemical principles involved in supercapacitor operation and development // Proc. 4 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1994. – 26 p.
10. A.D. Little. Overview of electrochemical capacitors: comparison with batteries // Proc. 4 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1994. – 32 p.
11. H. Gericher. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // Journal of Phys. Chem. – V.89. – №20. – P.4249-4251.
- І.І. Григорчак, З.Д. Ковалюк, І.Д. Козьми. Ионные конденсаторы. (Препр./АН Украины. Ин-т Проблем материаловедения; 6) – К. – 1987. – 31 с.
12. А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси, И. Талзима, М. Ямасита, Г. Муракака. Х. Енэда. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна: Пер. с японск. // National Technical Report. – 1983. – V.31. – №3. – P.318-330.
13. І. Григорчак, З. Ковалюк, С. Юрченко, І. Мінтянський. Системи нагромадження енергії великої потужності на базі подвійного електричного шару// Доповіді II Міжнародної науково-практичної конф. "Управління енерговикористанням". – Львів. – 1997. – С.166.
14. Заявка 61 - 203616 Япония, МКИ Н 01G9 / 00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Енэда, М. Окимото (Япония); Мацусита дэнки санге. – № 60. – 45425; Заявлено 07.03.85; Опубликовано 09.09.86. – 4 с.
15. Заявка 61 - 203617 Япония, МКИ Н 01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Енэда, М. Окимото (Япония); Мацусита дэнки санге. – № 60. – 45426; Заявлено 07.03.85; Опубликовано 09.09.86. – 4 с.

16. Заявка 61 - 203625 Япония, МКИ Н 01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Комэда, М. Окимото (Япония); Мацусита дэнки санге. – № 60. – 45434; Заявлено 07.03.85; Опубликовано 09.09.86. – 3 с.
17. Заявка 62 - 98711 Япония, МКИ Н 01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / Танахаси И. (Япония); Мацусита дэнки санге. – № 60. – 239839; Заявлено 25.10.85; Опубликовано 08.05.87. – 3 с.
18. А.с. 1321300 СССР, МКИ Н 01G9/02. Конденсатор с двойным электрическим слоем/ К.Д. Товстюк, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк, И.Д. Козьмик, В.О. Рыбайло (СССР). – № 3917664/24-21; Заявлено 26.04.85; Опубликовано 01.03. 7, Бюл. № 5. – 3 с.
19. Пат. 4713731 США, МКИ Н01G9/04. Double layer capacitor/D.L. Boos, A.V. Morse (США); Standard Oil Co. – № 907543; Заявлено 15.09.86; Опубликовано 15.12.87; НКИ 361/433. – 21 с.
20. A.F. Burke. Test results for supercapacitors // Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1993. – 18 p.
21. T.C. Murphy, R.B. Wright. Performance of electrochemical capacitors // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1996. – 15 p.
22. И.Д. Козьмик, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк. Ионно-электронные конденсаторы// Тезисы докл. научно-практич. конф. "Пути развития конденсаторостроения". – Хмельницкий. – 1989. – С. 6-7.
23. А.с.1736287 СССР, МКИ Н01G9/00. Накопительный конденсатор и способ его изготовления// И.И. Григорчак, И.Д. Козьмик, В.Н. Клевцов, П.П. Кондратюк, З.Д. Ковалюк, В.П. Сергеев, Э.Г. Криган, Б.П. Бахматюк, Н.Р. Голубева (СССР). – № 4655744/21; Заявлено 27.02.89; Опубликовано 22.01.92. – Бюл. № 3. – 4 с.
24. R. Scott, J. Bruder, A. Yiaurir. Hypercap a solid state double layer energy storage device // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1996. – 10 p.
- A. F. Burke, M. Miller, J.T. Gulrin. Recent test results for aqueous and organic electrolyte ultracapacitors // Proc. 6 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1996. – 21 p.
25. Pin Terminal Capacitor Catalog // FaradNet URL; Ed. T. Buczkowski. – Tyra. – 1999. – 34 p.
26. Пат. 312267 Республики Польша, МКИ Н 01G9/025. Kondensator / I.I. Grigorcak, Z.D. Kowaliuk, I.W. Mintianski, S.P. Jurceniuk, A.W. Zaslonkin, P.I. Sawicki, W. Strielko, J. Tarasenko, A. Bagrejew, W.L. Szuster (Україна), Українсько-Польське ТОВ Bukra. – №31267, Заявлено 11.01.96, Опубликовано 97. – Бюл. № 15 (615). – 7 с.
27. Пат. 5351164 США, МКИ Н 01G9/00. Electrolytic double layer capacitor / I.I. Grigortchak, K.D. Tovstjuk, Z.D. Kovalyuk, I.D. Kozmic, B.P. Bahmatyuk (Україна); T.N. Frantsevich. Institute for Problems in Material Science Ukrainian Academy of Science. – № 968185; Заявлено 29.10.92; Опубликовано 14.11.94; НКИ 361 / 502. – 9 с.
28. Niu Chunming, K. Enid Skichel, R. Hoch, D. Moy, Tennet H. Ultra-high power electrochemical capacitor based on carbon nanotube electrodes // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1996. – 7 p.
29. Пат. 2084036 Російської Федерації, МКИ С Н01G69/00. Конденсатор / Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Варпанова. – № 5084798; Заявлено 06.09.96; Опубликовано 21.04.97. – 5 с.
30. Beliakow A.I. Investigation and developing of double layer capacitors for start of internal combustion engines and of accelerating systems of hybrid electryce // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1996. – 9 p.

ЗМІСТ

МАТЕМАТИКА

П.Б.Василишин, Б.Й. Пташник. Багатоточкова задача для неізотропних безтипних диференціальних рівнянь з частинними похідними зі сталими коефіцієнтами.	3
Г. П. Малицька. Еліптико-параболічні рівняння високого порядку.	13
А. Казмерчук, В. Зваридчук. Скінченно-різницеві апроксимації парного порядку квазілінійних законів збереження.	21
І.В. Федак. Застосування різницевих функціональних рівнянь до наближеного розв'язування рівняння теплопровідності.	23
Р.І. Собкович. Двосторонній метод у нелінійних двоточкових задачах.	26
Т.П. Гой. Задача з нелокальними двоточковими умовами для системи рівнянь з частинними похідними і змінними коефіцієнтами.	32
О. Д. Власій. Задача з нелокальними умовами для одного рівняння з частинними похідними зі змінними.	41
О.Р. Никифорчин. Симетричність тензорного множення і деякі властивості функторів в <i>COMP</i>	50
Б. В. Атаманюк. Модифіковані ітерації досконало метризованих функторів.	53
Н. М. Дяків, В. М. Пилипів. Нільпотентні та ідемпотентні елементи в кільці класів лишків, їх обчислення.	56

ФІЗИКА

Б.М. Рувінський. Просторово-часовий розподіл компонентів приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю при вакуумному відпалі.	61
В.В. Прокопів. Модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова.	66
Д.М. Фрейк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич. Механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах PbTe, PbSe, PbS n-типу при 4,2-300K.	70
В.А. Андрюшенко, Л.В. Бекеньов, Т.О. Шаповал. Моделювання електронної структури $Fe_{4-x}Al_xC_x$ -фази методом ЛТМО.	80
І.М. Іванишин. Дефекти у нестехіометричному телуриді олова при тетраедричному і октаедричному розміщенні індію	92
Д.М. Фрейк, Л.Й. Межиловська, М.В. Пиц, В.В. Борик, Г.Д. Матеїк. Вплив термічних відпалів на параметри реальної структури епітаксійних плівок телуриду олова.	96
В.М. Кланічка Р.Я. Михайльонка, І.М. Іванишин. Термоелектричні властивості та дефектна підсистема твердих розчинів GeTe-PbTe.	104
Я.П.Салій. Побудова довірчої області нелінійної за параметрами залежності.	109
Возняк О.М., Возняк Н.О. Побудова замкнутих шляхів без самоперетинів на квадратній ґратці, підрахунок їх кількості та охоплених ними площ.	113

О.Я. Довгий, І. В. Калитчук. Тришарово-потипова модель рухливості носіїв заряду плівок.	121
С.П. Новосядлий. Субмікронна технологія високовольтних біполярних Ві-К-МОН ВІС.	125
П.В. Басистий, Ю.Г. Бачинський, Т.Д. Дідора, В.В. Федоров. Вплив водню на формування ближнього атомного порядку і фізико-механічні властивості сплавів системи Ni-Mo(W)-Re.	129
Б.К.Остафійчук, В.Д.Федорів, В.О.Коцюбинський,В.В.Мокляк, І.П.Яремій. Мессбауерівські дослідження магнітної мікроструктури <i>CaGe</i> -заміщених монокристалічних ферит-гранатових плівок в зовнішньому магнітному полі.	139
І.Ф.Миронюк, В.В.Лобанов, Б.К.Остафійчук, І.І.Григорчак, Р.В.Ільницький, Р.П.Лісовський. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу.	148
Л.Р. Павлюк. Дефектна підсистема в епітаксійних плівках PbSe:Te (термодинамічний і квазіхімічний аналіз).	159
І.І. Григорчак. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні технології.	170

CONTENTS

MATHEMATICS

P.B. Vasylyshyn, B.Y. Ptashnyk. Multipoint problem for the nonisotropic typeless differential equations with partial derivatives and constant coefficients.	3
G.P. Malyska. Elliptic-parabolic equations of high order.	13
A. Kazmerchuk, V. Zvarydchuk. Finiting-difference approximation of the even order of quasilinear conservation laws.	21
I.V. Fedak. Using of difference functional equations for the boundary value problems of the heat equation.	23
R.I. Sobkovych. Double-sided method in non-linear two-dotted problems.	26
T.P. Goy. The problem with nonlocal two-point conditions for system of equations with partial derivative and with variable coefficients.	32
O. D. Vlasii. The problem with nonlocal conditions for one equation with partial derivative and with variable coefficients.	41
O.R. Nykyforchyn. Symmetry of tensor product and some properties of functors in <i>Comp</i> .	50
B. V. Atamanyuk. Modified iterations of perfectly metrizable functors.	53
N. M. Dyakiv, V. M. Pylypiv. Idempotent and nilpotent elements in rings of residual classes and their calculation.	56

PHYSICS

B.M. Ruvinskyy. The space-time distribution of components in the near-surface layer of Lead Chalcogenides films at the vacuo annealing.	61
V.V. Prokopiv. Quasichemical reactions model of formation of own atomic defects in Tin Telluride crystals.	66
D.M. Freik, L.I. Nykryuy, V.V. Nyzhnykevych. Mechanisms of a dispersion of charge carriers in n-type PbTe, PbSe, PbS monocrystals at 4,2-300 K.	70
V.A. Andryushchenko, L.V. Bekenov, T.O. Shapoval. The electronic structure modifications of $Fe_{4-y}Al_yC_x$ - phase using the LMTO method.	80
I.M. Ivanyshyn. The defects in nonstoichiometric Tin Telluride at the tetraedrical and oktaedrical situation of Indium.	92
D.M. Freik, L.Y. Mezhylovska, M.V. Pyts, V.V. Boryk, G.D. Mateik. The influence of thermal annealing on the real structure of the Tin Telluride epitaxial films.	96
V.M. Klanichka, R.Y. Myhaylonka, I.M. Ivanyshyn. Thermoelectric properties and defect subsystem GeTe-PbTe solid solution.	104
Y.P. Saliy. Construction of confidence region for non-liner approximating function by the parameters.	109
O.M. Voznyak, N.O. Voznyak. The construction of self-avoiding paths on a square lattice, calculate of their total number and squares.	113
O.Y. Dovggy, I. V. Kalytchuk. Three-schistose model of charge carriers mobility in films.	121
S.P. Novosyadlyy. The submicronic technology of high-voltage bipolar and Bi-C-MOS large integrated circuits.	125
P.B. Basistyy, Y.G. Bachynskyy, T.D. Didora, V.V. Fedorov. The influence of Hydrogen on the formation of neighbour order and physicochemical properties of alloys in the Ni-Mo(W)-Re system.	129
B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, V.O. Kotsyubynskyy, V.V. Moklyak, I.P. Yaremiy. Mossbauer study of magnetic microstructure of Ca-Ge-substituted monocrystal ferrit-garnet epitaxial films in the external magnetic field.	139
I.F. Myronyuk, V.V. Lobanov, B.K. Ostafiychuk, I.I. Grygorchak, R.V. Ilnytskyy, R.P. Lisovskyy. Intercalation of litium in TiO_2 : energetic relief. influence on the electronic structure and features of thermodynamic process.	148
L.R. Pavlyuk. Defective subsystem in thin films PbSe:Ti (thermodynamic quasichemical analysis).	159
I.I. Grygorchak. The moleculare accumulators of energy: on bases and novel technologies.	170

V.A. Andryushchenko, L.V. Bekenov, T.O. Shapoval. The electronic structure modifications of $Fe_{4-y}Al_yC_x$ - phase using the LMTO method	80
I.M. Ivanyshyn. The defects in nonstoichiometric Tin Telluride at the tetraedrical and oktaedrical situation of Indium.	92
D.M. Freik, L.Y. Mezhylovska, M.V. Pyts, V.V. Boryk, G.D. Mateik. The influence of thermal annealing on the real structure of the Tin Telluride epitaxial films.	96
V.M. Klanichka, R.Y. Myhaylonka, I.M. Ivanyshyn. Thermoelectric properties and defect subsystem GeTe-PbTe solid solution.	104
Y.P. Saliy. Construction of confidence region for non-liner approximating function by the parameters.	109
O.M. Voznyak, N.O. Voznyak. The construction of self-avoiding paths on a square lattice, calculate of their total number and squares.	113
O.Y. Dovggy, I. V. Kalytchuk. Three-schistose model of charge carriers mobility in films.	121
S.P. Novosyadlyy. The submicronic technology of high-voltage bipolar and Bi-C-MOS large integrated circuits.	125
P.B. Basistyy, Y.G. Bachynskyy, T.D. Didora, V.V. Fedorov. The influence of Hydrogen on the formation of neighbour order and physicochemical properties of alloys in the Ni-Mo(W)-Re system.	129
B.K. Ostafiychuk, V.D. Fedoriv, V.O. Kotsyubynskyy, V.V. Moklyak, I.P. Yaremiy. Mossbauer study of magnetic microstructure of Ca-Ge-substituted monocrystal ferrit-garnet epitaxial films in the external magnetic field.	139
I.F. Myronyuk, V.V. Lobanov, B.K. Ostafiychuk, I.I. Grygorchak, R.V. Ilnytskyy, R.P. Lisovskyy. Intercalation of litium in TiO_2 : energetic relief, influence on the electronic structure and features of thermodynamic process.	148
L.R. Pavlyuk. Defective subsystem in thin films PbSe:Ti (thermodynamic quasichemical analysis).	159
I.I. Grygorchak. The moleculare accumulators of energy: on bases and novel technologies.	170

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника

НБ ПНУС



789466

ВІСНИК
Прикарпатського університету

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА.
2000. Випуск 1.

Видається з 1995 р.

Адреса редколегії: 76000, Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57, тел. 59-60-51
Прикарпатський університет
імені Василя Стефаника

(Українською мовою)

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian University

NEWSLETTER
Precarpathian University

MATHEMATICS. PHYSICS.
2000. Release 1.

Published since 1995

Publishers' address: 57, Shevchenko Str.,
76000 Ivano-Frankivsk, tel. 59-60-51
Precarpathian University
named after Vasyl Stefanyk

Старший редактор: О.П.Бойчук
Коректура і комп'ютерна верстка: І.М. Іванишин

Друкується українською мовою.
Регстраційне свідоцтво КВ №435.

Здано до набору 1.09.2000. Підп. до друку 22.10.2000 р. Формат 60x84/16. Папір офсетн.
Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 12.62. Видав. арк. 12.84. Зам. 428. Тираж 300 прим.

Друкарня видавництва "Плай" Прикарпатського університету.
76000 Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57.

20,00

ИБ ПНУС



789466