

22.1

B-53

**ВІСНИК  
ПРИКАРПАТСЬКОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ**



**Математика. Фізика.  
Випуск II**

**Івано-Франківськ  
2001**

2

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК  
ПРИКАРПАТСЬКОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА

ВИПУСК II



НБ ПНУС



648684

64 858 4 71 0

ф.и

Бібліотека Прикарпатського університету

ІВАНО-ФРАНКІВСЬК  
ПЛАНИ  
2001  
АНТОЛОГІЯ АБОЛОНА

22.1

ББК  
22.1+22.3  
В53

Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 2001. Вип. 2.

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, МАТВІШИН В.Г. – доктор філологічних наук, ОСТАФІЙЧУК Б.К. – доктор фізико-математичних наук, СТУЦЬЯРИК 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:

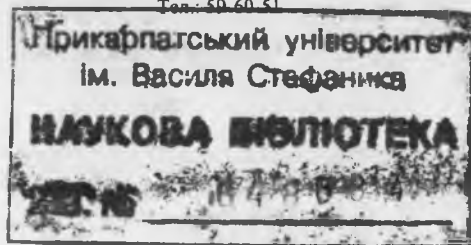
76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57,

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника.

© Видавництво "Плай" Прикарпатського університету, 2001.

Тел.: 50 60 51

Видається з 1995 р.



## МАТЕМАТИКА

Р.І.Собкович

### ДВОСТОРОННІ ІТЕРАЦІЙНІ АЛГОРИТМИ ВІДШУКАННЯ ПОЧАТКОВИХ ЗНАЧЕНЬ ПЕРІОДИЧНИХ РОЗВ'ЯЗКІВ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ

За допомогою двостороннього методу доведено теореми існування та єдиності початкових значень періодичних розв'язків систем диференціальних рівнянь.

Чисельно-аналітичний метод відшукування періодичних розв'язків систем диференціальних рівнянь, запропонований в [1], дає можливість вказувати з певною точністю межі областей, що містять точки, через які проходять періодичні розв'язки. Двосторонні наближення, побудовані в [2], дають можливість знаходити періодичні розв'язки лише при умові, якщо рівна нулю так звана  $\Delta$ -стала, що рівносильно розв'язанню питання про відшукування початкових значень. Дана проблема досліджувалась також в роботах [3; 4]. В даній статті вивчається можливість побудови двосторонніх наближень як до шуканих періодичних розв'язків, так і до початкових значень.

Розглянемо систему диференціальних рівнянь

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

де  $x, f$  – елементи евклідового простору  $E^n$ , напіввпорядкованого конусом невід'ємних векторів, функція  $f(t, x, y)$  визначена і неперервна в області  $D = (-\infty, \infty) \times I \times I, I = [a, b]$ , періодична по  $t$  з періодом  $T$ , ізотонна по  $x$  і антитонна по  $y$ , тобто при  $t \in (-\infty, \infty)$  і  $\underline{x} \leq \bar{x}, \underline{y} \leq \bar{y}$  виконується нерівність  $f(t, \underline{x}, \underline{y}) \leq f(t, \bar{x}, \bar{y})$ . Нехай

$$f(t, x, x) = g(t, x, x) - A\lambda$$

де  $g(t, x, x)$  не спадає по  $x$  і не зростає по  $y$ , а для сталої матриці  $A$  існує обернена, причому  $A^{-1} > \Theta$  ( $\Theta$  – нуль-матриця). Вважатимемо, що  $f$  і  $g$  в області  $D$  задовольняють нерівності

$$\underline{M} \leq f(t, x, y) \leq \bar{M}, \quad \underline{m} = g(t, x, y) \leq \bar{m} \quad (2)$$

причому

$$a + A^{-1}\bar{m} + \frac{7}{12}T(\bar{M} - \underline{M}) \leq b - \frac{7}{12}T(\bar{M} - \underline{M}) + A^{-1}\underline{m} \quad (3)$$

Для відшукування Т-періодичних розв'язків системи (1) покладемо  $x(0) = \lambda$  і розглянемо послідовні наближення

$$\underline{Z}_{n+1}(t) = U(\underline{Z}_n, \bar{Z}_n), \quad \bar{Z}_{n+1}(t) = U(\bar{Z}_n, \underline{Z}_n) \quad n = 0, 1 \dots (4)$$

де  $Z(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ \lambda \end{pmatrix}$ ,  $U(\underline{Z}, \bar{Z}) = \begin{pmatrix} \lambda + L[f(t, \underline{x}, \bar{x})] \\ F(\underline{x}, \bar{x}) \end{pmatrix}$ ,

$$L[f(t, \underline{x}, \bar{x})] = (1 - \frac{t}{T}) \int_0^t f(s, \underline{x}(s), \bar{x}(s)) ds - \frac{t}{T} \int_t^T f(s, \bar{x}(s), \underline{x}(s)) ds,$$

$$F(\underline{x}, \bar{x}) = T^{-1} \int_0^T (A^{-1}g(t, \underline{x}, \bar{x}) - L[f(t, \bar{x}, \underline{x})]) dt,$$

$$\underline{x}_0(t) = -T^{-1}(t^2 - Tt + \frac{T^2}{3})(\bar{M} - \underline{M}) + A^{-1}\underline{m}, \quad \underline{\lambda}_0 = F(\underline{x}_0, \bar{x}_0),$$

$$\bar{x}_0(t) = T^{-1}(t^2 - Tt + \frac{T^2}{3})(\bar{M} - \underline{M}) + A^{-1}\bar{m},$$

$$\bar{\lambda}_0 = F(\bar{x}_0, \underline{x}_0).$$

Теорема 1. Нехай виконані умови, накладені на функцію  $f(t, x, y)$ , а також нерівності (2), (3). Тоді функції  $\underline{Z}_n(t)$ ,  $\bar{Z}_n(t)$ , означені рівностями (4), задовольняють співвідношення

$$\underline{Z}_n(t) \leq \underline{Z}_{n+1}(t) \leq \bar{Z}_{n+1}(t) \leq \bar{Z}_n(t), \quad n = 0, 1 \dots (5)$$

Якщо при цьому система (1) має Т-періодичний розв'язок  $x^*(t) \in I$ , що задовольняє умову  $x^*(0) = x_0$ , то при  $t \in [0; T]$  виконуються співвідношення

$$\underline{Z}_n(t) \leq Z^*(t) \leq \bar{Z}_n(t), \quad Z^*(t) = \begin{pmatrix} x^*(t) \\ x_0 \end{pmatrix}, \quad n = 0, 1 \dots (6)$$

Доведення. З умови (3) випливає, що  $a \leq \underline{x}_0(t) \leq \bar{x}_0(t) \leq b$ . Із ізотонності оператора  $L[f(t, x, y)]$  по  $x$  і антитонності по  $y$  дістаємо:

$$\underline{x}_0(t) \leq A^{-1}\underline{m} - \frac{T}{3}(\bar{M} - \underline{M}) - (\bar{M} - \underline{M})d(t) \leq \underline{\lambda}_0 + \bar{L}[f(t, \underline{x}_0, \bar{x}_0)] =$$

$$= F(\underline{x}_0, \bar{x}_0) + L[f(\underline{x}_0, \bar{x}_0)] = \underline{x}_1(t), \quad t \in [0; T], \quad d(t) = \frac{2}{T}t(T-t).$$

Аналогічно переконуємось, що  $\underline{x}_1(t) \leq \bar{x}_0(t)$ . Із одержаних співвідношень та того, що  $F(\underline{x}, \bar{x})$  не спадає по  $\underline{x}$  і не зростає по  $\bar{x}$ , доводиться справедливості нерівностей

$$\underline{\lambda}_1 = \underline{\lambda}_0 \leq \underline{\lambda}_2 \leq \bar{\lambda}_2 \leq \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_0,$$

звідки достаємо, що

$$\underline{Z}_0(t) \leq \underline{Z}_1(t) \leq \bar{Z}_1(t) \leq \bar{Z}_0(t).$$

Виконання нерівностей (5) для  $n = 1, 2 \dots$  перевіряється за індукцією.

Очевидно, що  $\underline{x}_0(t) \leq x^*(t) \leq \bar{x}_0(t)$ ,  $\underline{\lambda}_0 \leq x_0 \leq \bar{\lambda}_0$ . Тому

$$\underline{Z}_1(t) = U(\underline{Z}_0, \bar{Z}_0) \leq U(Z^*, Z^*) = Z^*(t) \leq U(\bar{Z}_0, \underline{Z}_0) = \bar{Z}_1(t)$$

Індуктивний перехід дає співвідношення

$$\underline{Z}_{n+1}(t) = U(\underline{Z}_n, \bar{Z}_n) \leq U(Z^*, Z^*) = Z^*(t) \leq U(\bar{Z}_n, \underline{Z}_n) = \bar{Z}_{n+1}(t)$$

Зауваження. Так як оператор  $U$  неперервний і переводить відрізок  $[\underline{Z}_0, \bar{Z}_0]$  в свою компактну частину, то при виконанні нерівностей (3) рівняння  $Z = U(Z, Z)$  має хоча б один розв'язок  $Z \in [\underline{Z}_0, \bar{Z}_0]$ .

Дослідимо випадок, коли розв'язок  $x^*(t)$  єдиний. Будемо вважати, що для довільних  $a \leq \underline{x} \leq \bar{x} \leq b$  виконуються нерівності

$$\begin{aligned} f(t, \bar{x}, \underline{x}) - f(t, \underline{x}, \bar{x}) &\leq K(\bar{x} - \underline{x}) \\ g(t, \bar{x}, \underline{x}) - g(t, \underline{x}, \bar{x}) &\leq K(\bar{x} - \underline{x}) \end{aligned} (7)$$

Теорема 2. Нехай в області  $D$  виконуються умови теореми 1, нерівності (7), а також всі власні значення матриці  $Q = \left(\frac{5}{6}TE + A^{-1}\right)K$

лежать в одиничному крузі. Тоді послідовні наближення, визначені рівностями (4), збігаються при  $n \rightarrow \infty$  до функції  $Z^*(t)$ , де функція  $x^*(t) \in I$ , визначена при  $t \in [0; T]$ , будучи періодично продовженою на всю вісь  $t \in (-\infty, \infty)$ , є єдиним Т-періодичним розв'язком системи (1).

Доведення. Із співвідношення (4) з врахуванням (7) знаходимо  $\bar{x}_{n+1}(t) - \underline{x}_{n+1}(t) = \bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n + d(t)K \max_{m \in [0; T]} (\bar{x}_n(t) - \underline{x}_n(t)) \leq \bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n +$

$$+ \frac{T}{2}K \max_{m \in [0; T]} (\bar{x}_n(t) - \underline{x}_n(t))$$

$t \in [0; T]$

$$\bar{\lambda}_n - \underline{\lambda}_n \leq \left(\frac{T}{3}E + A^{-1}\right)K \max_{m \in [0; T]} (\bar{x}_n(t) - \underline{x}_n(t)),$$

звідки дістаємо співвідношення (8). В силу умов теореми  $\lim_{n \rightarrow \infty} Q^n = \Theta$ , тому, враховуючи нерівності (6) і переходячи в (8) до границі при  $n \rightarrow \infty$ , дістаємо

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \underline{x}_n(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x}_n(t) = x^*(t), \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \underline{\lambda}_n = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{\lambda}_n = x^*(0) = x_0$$

Переходячи до границі в рівностях (4), отримаємо

$$\begin{aligned} x_0 + F(x^*, x^*) &= T^{-1} A^{-1} \int_0^T [Ax^*(t) - g(t, x^*, x^*)] dt =, \\ &= T^{-1} A^{-1} \int_0^T f(t, x^*, x^*) dt = 0 \end{aligned}$$

звідки випливає, що  $x^*(t)$  задовольняє при  $t \in [0; T]$  системі (1). Єдиність  $x^*(t)$  доводиться від супротивного. Позначивши через  $x_\infty(t)$  періодичне продовження функції  $x^*(t)$  на всю вісь  $(-\infty, \infty)$ , дістанемо, що  $x_\infty(t)$  – єдиний  $T$ -періодичний розв'язок системи (1).

Оцінки похибок характеризуються при цьому нерівністю

$$\bar{x}_n(t) - \underline{x}_n(t) \leq \frac{T}{2} Q^n \left( \frac{7}{6} T(\bar{M} - \underline{M}) + A^{-1}(\bar{m} - \underline{m}) \right). \quad (8)$$

Зауваження. Використовуючи рекурентне співвідношення

$$Z_{n+1}(t) = U(Z_n, Z_n), \quad Z_0 = \begin{pmatrix} x_0 \\ F(x_0, x_0) \end{pmatrix}, \quad x_0 = \frac{1}{2} A^{-1}(\bar{m} + \underline{m}), \quad (9)$$

можна отримати послідовність  $T$ -періодичних функцій, визначених на всій осі  $(-\infty, \infty)$ . У випадку збіжності  $\{x_n(t)\}$  її границя також буде  $T$ -періодичною функцією. Порівнюючи члени послідовностей (4) і (9) переконуємось, що при  $t \in [0, T]$  виконуються нерівності  $\underline{Z}_n(t) \leq Z_n(t) \leq \bar{Z}_n(t)$ ,  $n = 0, 1, \dots$

*The theorems of existence and uniqueness of iniatial values of periodical solutions of differential equations systems by double-sided method.*

- [1]. Самойленко А.М., Ронто Н.И. Численно-аналитические методы исследования периодических решений. – К.: Вища школа, 1976. – 180 с.
- [2]. Курпель Н.С. О двухсторонних приближениях к периодическим решениям дифференциальных уравнений // Труды 5 Междунар. конф. по нелинейным колебаниям. – 1970. – Т. 1. – С. 348-352.
- [3]. Курпель Н.С., Марусьяк А.Г. О периодических решениях систем обыкновенных дифференциальных уравнений // К.: Ин-т математики АН УССР. – 1979. – С. 25-32.
- [4]. Ронто В.А., Ронто Н.И. Об отыскании начальных значений периодических решений неавтономных дифференциальных уравнений // Аналит. методы иссл. решений нелинейных диф. уравнений. – К. – 1975. – С. 132-136.

Л.Б. Петришин

## ОСНОВИ БІНАРНОЇ АРИФМЕТИКИ В КОДАХ ГАЛУА

*Наведено теоретичні основи перетворення форми та цифрової обробки інформації в кодових системах Галуа і обґрунтовано ефективність їх застосування у порівнянні із відомими методами двійкового кодування. Проаналізовано вади динаміки виконання арифметичних операцій в двійкових кодах і методів їх уникнення при кодуванні Галуа та підвищення швидкодії цифрової обробки.*

В галузі цифрової обробки повідомлень вирішуються задачі кодування, цифрового прийому, декодування та обробки інфо потоків на основі арифметико-логічних та дискретних теоретико-числових перетворень [1 - 3]. При цьому техніко-економічна ефективність цифрової обробки інформації визначається формою подання вхідних даних, системою кодування та закладеними алгоритмами. Актуальність завдання розробки сучасних методів ефективних обчислень зумовлена непинним зростом точності подання даних та результатів, який спричиняє до розширення їх розрядності (в системах радіолокації і обробки зображень) та розмірності вирішуваних задач (в комп'ютерній томографії, сейсмондіагностиці і метеорології), що в процесі обробки зумовлює до значного зростання об'ємів обчислень і вимагає розробки та впровадження швидких високоефективних алгоритмів [4 - 8].

Результати досліджень вказали на ефективність теоретико-числових перетворень із застосуванням теорії полів Галуа [9 - 12], які дозволяють реалізувати швидкі прямі алгоритми обчислень, що зумовлені простотою апаратної реалізації на базі процедур зсуву. Коди Галуа володіють одними із кращих характеристиками кодової дистанції (для  $n > 6$ ) і кореляційних функцій, а також множинністю алгоритмів декодування, які реалізуються на основі високорегулярних послідовних структур [4 - 6, 13]. Всі  $2^n - 1$   $n$ -розрядні ненульові кодові комбінації послідовності Галуа є результатом циклічного зсуву вихідного ненульового кодового фрагменту і мають однакову вагу, що характеризує їх як еквідистантні, або симплексні.

В скінчених полях Галуа на основі властивостей, наведених в [2, 3, 7 - 9, 13, 14] означені алгоритми основних арифметичних модульних за деяким простим числом  $p$  операцій сумування та множення, на підставі яких базуються похідні операції віднімання та ділення [1, 7, 13, 14]. Існуючі алгоритми логарифмування-антилогарифмування, функцій Якобі-Зеха (звичайних та модифікованих), із сумуванням за  $\text{mod } 2$  часткових добутоків та кодів

поправок, на основі регістрів зсуву із зворотними зв'язками, двійкових векторів та поліномів, розкладу за нормальним базисом [14, 15] в окремих випадках мають достатньо просту технічну реалізацію, однак передбачають виконання цілого ряду послідовних проміжних операцій, що значно зменшує швидкодію обчислення кінцевого результату, а за деяких умов унеможливорює використання певного алгоритму.

Так, процедура перемноження двох векторів

$$A(x) = a_{k-1}x^{k-1} + a_{k-2}x^{k-2} + \dots + a_1x + a_0$$

$$H(x) = h_{r-1}x^{r-1} + h_{r-2}x^{r-2} + \dots + h_1x + h_0$$

передбачає виконання послідовної згортки на періоді слідування  $k+r$  тактів, починаючи із коефіцієнтів старших порядків із формуванням добутку

$$A(x)H(x) = a_{k-1}h_{r-1}x^{k+r-2} + (a_{k-2}h_{r-1} + a_{k-1}h_{r-2})x^{k+r-3} + (a_{k-3}h_{r-1} + a_{k-2}h_{r-2} + a_{k-1}h_{r-3})x^{k+r-4} + \dots + (a_0h_2 + a_1h_1 + a_2h_0)x^2 + (a_0h_1 + a_1h_0)x + a_0h_0$$

За умови простої технічної реалізації наведеної процедури на основі регістрів зсуву швидкодія вказаного методу достатньо низька та визначається розрядністю  $k$  та  $r$  операндів і, відповідно, кількістю тактів перемноження (максимально теоретично можлива -  $k+r$ ).

Відомо, що найвищою швидкістю володіють методи із розпаралелюванням обчислень результатів цифрової обробки. Той факт, що на сьогоднішній день не відомі методи паралельного виконання арифметичних операцій безпосередньо в кодах Галуа, зумовив актуальність проведення досліджень щодо можливості реалізації та розробки основ бінарної арифметики реального часу в полях Галуа.

Розроблений метод виконання основних арифметичних операцій в кодах Галуа ґрунтується на безпосередній паралельній обробці операндів на підставі синтезованих логічних функцій порозрядного сумування за  $\text{mod } p$  [3].

Нехай для двох заданих операндів

$$A(x) = \sum_{i=0}^{k-1} a_i x^i \text{ mod } p$$

та

$$D(x) = \sum_{i=0}^{r-1} d_i x^i \text{ mod } p$$

результатом сумування визначений поліном

$$C(x) = \sum_{i=0}^{k+r-1} c_i x^i \text{ mod } p,$$

який можна подати у наступній формі:

$$C(x) = (a_{n-1}d_{n-1}^{n-1} + a_{n-2}d_{n-2}^{n-1} + \dots + a_1d_1^{n-1} + a_0d_0^{n-1})x^{n-1} \text{ mod } p + (a_{n-1}d_{n-1}^{n-2} + a_{n-2}d_{n-2}^{n-2} + \dots + a_1d_1^{n-2} + a_0d_0^{n-2})x^{n-2} \text{ mod } p + \dots + (a_{n-1}d_{n-1}^1 + a_{n-2}d_{n-2}^1 + \dots + a_1d_1^1 + a_0d_0^1)x^1 \text{ mod } p + (a_{n-1}d_{n-1}^0 + a_{n-2}d_{n-2}^0 + \dots + a_1d_1^0 + a_0d_0^0) \text{ mod } p = \sum_{i=0}^{k+r-1} \sum_{j=0}^{i-1} a_i d_j^i x^i \text{ mod } p = \sum_{i=0}^{k+r-1} c_i x^i \text{ mod } p, \quad (1)$$

де  $d_j^i$  – значення проміжних коефіцієнтів перемноження коефіцієнтів  $a_i$  поліному  $A(x)$ , отримані після перетворення коефіцієнтів  $d_i$  поліному  $D(x)$  для синтезу коефіцієнта  $c(x)$   $j$ -го степеню при  $x$  результату  $C(x)$ , причому в наведеному розкладі  $a_i = a_i$ .

З метою отримання аналітичних закономірностей для обчислення  $d_j^i$  необхідно здійснити кілька теоретико-числових перетворень формального переходу із послідовного рекурсивного виконання операції сумування в паралельне векторне.

Для прикладу поля Галуа  $GF(2^4)$  із породжуючим вектором 10011 рекурсивна послідовність кодових елементів 111101011001000 подається формалізовано у наступному вигляді:

$$b_1, b_2, b_3, b_4, b_1 \oplus b_4, b_1 \oplus b_2 \oplus b_4, b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \oplus b_4, b_1 \oplus b_2 \oplus b_3, b_2 \oplus b_3 \oplus b_4, b_1 \oplus b_3, b_2 \oplus b_4, b_1 \oplus b_3 \oplus b_4, b_1 \oplus b_2, b_2 \oplus b_3, b_3 \oplus b_4, b_1, b_2, b_3.$$

В табл. 1 наведено порядкові номери дискретних повідомлень в десятковій системі числення, відповідні їм кодові слова Галуа та формалізоване подання всіх 4-розрядних кодів Галуа, виражених через  $n=4$  перші члени  $b_1, b_2, b_3, b_4$  згідно рекурсивного закону. Із формалізованого рекурсивного запису кодів сум повідомлень операції додавання двох кодів  $A(x)$  та  $D(x)$  визначається як процедура рекурсивного зсуву, починаючи з вихідної позиції заданого коду  $A(x)$  на кількість дискретних позицій, визначену десятковим еквівалентом іншого заданого коду доданку  $D(x)$ . Для систем кодування порядку  $n$  аналогічно визначаються значення  $n$ -розрядних сум за  $\text{mod } 2$  кожного із елементів послідовності Галуа.

Табл. 1 є операційною таблицею паралельного сумування кодів в полі  $GF(2^4)$ , заданому породжуючим вектором 10011. Для виконання операції над кодом операнду  $A(x)$ , наприклад, 0101 (4) проводяться дії, що визначаються логічним вектором  $D'(x)$

Таблиця 1

Формалізоване подання кодів Галуа  $GF(2^4)$

№	Код Галуа	Розряди кодів Галуа, виражені через $b_1, b_2, b_3, b_4$			
0.	1111	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$
1.	1110	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_1 \oplus b_4$
2.	1101	$b_3$	$b_4$	$b_1 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_4$
3.	1010	$b_4$	$b_1 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$
4.	0101	$b_1 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3$
5.	1011	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3$	$b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$
6.	0110	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3$	$b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_3$
7.	1100	$b_1 \oplus b_2 \oplus b_3$	$b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_3$	$b_2 \oplus b_4$
8.	1001	$b_2 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_3$	$b_2 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_3 \oplus b_4$
9.	0010	$b_1 \oplus b_3$	$b_2 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2$
10.	0100	$b_2 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2$	$b_2 \oplus b_3$
11.	1000	$b_1 \oplus b_3 \oplus b_4$	$b_1 \oplus b_2$	$b_2 \oplus b_3$	$b_3 \oplus b_4$
12.	0001	$b_1 \oplus b_2$	$b_2 \oplus b_3$	$b_3 \oplus b_4$	$b_1$
13.	0011	$b_2 \oplus b_3$	$b_3 \oplus b_4$	$b_1$	$b_2$
14.	0111	$b_3 \oplus b_4$	$b_1$	$b_2$	$b_3$

відповідно значенню  $D(x)$ , наприклад 0110 (6), тобто, для обрахунку кожного розряду  $C(x)$  одночасно виконуються наступні операції:

$$\begin{aligned}
 A(x) &= \begin{matrix} & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{matrix} = 4_{(10)} \\
 D(x) &= \begin{matrix} & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{matrix} = 6_{(10)} \\
 D'(x) &\Rightarrow b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \oplus b_4 \quad b_1 \oplus b_2 \oplus b_3 \quad b_2 \oplus b_3 \oplus b_4 \quad b_1 \oplus b_3 \\
 &\quad 0 \oplus 1 \oplus 0 \oplus 1 \quad 0 \oplus 1 \oplus 0 \quad 1 \oplus 0 \oplus 1 \quad 0 \oplus 0 \\
 C(x) &= \begin{matrix} & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{matrix} = 10_{(10)}.
 \end{aligned}$$

Код Галуа результату  $C(x) = 0100$  відповідає десятковому числу  $10_{(10)}$ , яке і є результатом суми чисел  $4_{(10)}$  та  $6_{(10)}$  - десяткових еквівалентів операндів Галуа  $A(x)$  та  $D(x)$ .

Прикладне застосування пропонованого методу виконання арифметичних операцій полягає у розробці реальних кодових матриць програмованого перетворення системи кодів. Для цього згідно табл. 1 будуватиметься табл. 2 коефіцієнтів  $d_j^i$ , що відображає розряди програмування вмісту масиву елементів пам'яті як постійної пам'яті, або програмованої логічної матриці, де кодовий рядок Галуа визначає коди  $d_3 d_2 d_1 d_0$  адресної вибірки масиву пам'яті, а рядки  $d_j^i$  - вихідні коди його адресованого вмісту.

Таблиця 2

Значення проміжних коефіцієнтів  $d_j^i$  операції додавання кодів в полі Галуа  $GF(2^4)$

№	адреса	$d_4^4 d_3^4 d_2^4 d_1^4$	$d_4^3 d_3^3 d_2^3 d_1^3$	$d_4^2 d_3^2 d_2^2 d_1^2$	$d_4^1 d_3^1 d_2^1 d_1^1$
0.	1111	1 0 0 0	0 1 0 0	0 0 1 0	0 0 0 1
1.	1110	0 1 0 0	0 0 1 0	0 0 0 1	1 0 0 1
2.	1101	0 0 1 0	0 0 0 1	1 0 0 1	1 1 0 1
3.	1010	0 0 0 1	1 0 0 1	1 1 0 1	1 1 1 1
4.	0101	1 0 0 1	1 1 0 1	1 1 1 1	1 1 1 0
5.	1011	1 1 0 1	1 1 1 1	1 1 1 0	0 1 1 1
6.	0110	1 1 1 1	1 1 1 0	0 1 1 1	1 0 1 0
7.	1100	1 1 1 0	0 1 1 1	1 0 1 0	0 1 0 1
8.	1001	0 1 1 1	1 0 1 0	0 1 0 1	1 0 1 1
9.	0010	1 0 1 0	0 1 0 1	1 0 1 1	1 1 0 0
10.	0100	0 1 0 1	1 0 1 1	1 1 0 0	0 1 1 0
11.	1000	1 0 1 1	1 1 0 0	0 1 1 0	0 0 1 1
12.	0001	1 1 0 0	0 1 1 0	0 0 1 1	1 0 0 0
13.	0011	0 1 1 0	0 0 1 1	1 0 0 0	0 1 0 0
14.	0111	0 0 1 1	1 0 0 0	0 1 0 0	0 0 1 0

В узагальненому випадку блок перетворення кодів, що виконує функцію перетворення елементів  $d_i$  в  $d_j^i$ , представляє собою масив елементів пам'яті з організацією  $n \times n^2$ .

Операція перемноження операндів в полі Галуа зводиться до сумування значення одного із операндів  $A(x)$  кількість разів, визначену значенням іншого операнду  $D(x)$  із приведенням кінцевого результату за  $\text{mod } 2^n - 1$ .

Для зменшення громіздкості викладок в якості прикладу приймається поле  $GF(2^3)$ , синтезоване за вектором 1011. Отримана кодова послідовність 1110100 подається у наступному вигляді:

$$b_1, b_2, b_3, b_1 \oplus b_3, b_1 \oplus b_2 \oplus b_3, b_1 \oplus b_2, b_2 \oplus b_3, b_1, b_2, b_3.$$

Вираз, що описує процедуру перемноження в полі Галуа, аналогічний виразу (1) процедури додавання, з тією різницею, що коефіцієнти  $d_j^i$  при перемноженні будуть функціоналом не тільки значень  $d_i$ , але й  $a_i$ :

$$d_j^i = f(d_i, a_i). \quad (2)$$

Значення функціоналу (2) для прикладу поля  $GF(2^3)$  наведені в табл. 3, в якій з метою спрощення табличного відображення прийнято умовне позначення  $b_i \equiv i$ . На підставі табл. 3 синтезовані значення коефіцієнтів  $d_j^i$  (табл. 4) програмування масиву елементів пам'яті розмірності  $2n \times n^2$  ( $6 \times 9$ ). В таблиці коди Галуа операндів  $A(x)$  та  $D(x)$

є  $2n$ -розрядними кодами адресної вибірки пристрою перетворення кодів, на  $n^2$ -розрядній шині даних якого формуються значення  $d_i'$ , згідно яких здійснюється оперування над значеннями розрядів коду  $A(x)$ .

Таким чином, із наведеного можна підсумувати, що реалізація арифметичних операцій над кодами в полі Галуа дозволяє вилучити істотні недоліки двійкової арифметики, один із яких – наявність міжрозрядних переносів, що знижують швидкість виконання арифметичних операцій, в результаті чого підвищити швидкодію процесора. Інший – позиційність кодів, яка призводить до нерівномірності значення помилки в довільному із розрядів коду числа, що дозволяє зрівноважити значення помилки спотворення розрядів коду. В той же час запропоновані паралельні методи порівняно із існуючими методами оперування в полі Галуа дозволяють виконувати одночасну обробку всіх розрядів та формування коду результату в реальному часі, в наслідок чого скоротити час обчислення результату від  $n$  для відомих методів до одного такту для запропонованого.

Швидкодія запропонованих арифметичних пристроїв визначається часом доступу до вмісту масиву елементів пам'яті -  $t_b$ , часом перемикання ключів -  $t_k$  і часом сумування -  $t_c$  в модульних суматорах:

$$T_G = t_b + t_k + t_c.$$

Швидкодія відомих двійкових накопичуючих суматорів паралельної дії визначається розрядністю  $n$  кодів сумування і становить [16, 17]

$$T'_{д.с.} = n t_0 + (n-1) t_{затр.}$$

де  $t_0$  – час спрацювання одного суматора,  $t_{затр.}$  – час запізнення в лінії затримки.

Основний недолік останніх – низька швидкодія, зумовлена значним часом передавання бітів переносу. Максимальний час сумування двох чисел в паралельному накопичуючому суматорі з наскрізним переносом визначається як

$$T''_{д.с.} = 2 t_0 + t_{затр.} + (n-1) (t_i + t_{аб0}).$$

де  $t_i, t_{аб0}$  – час запізнення сигналу в логічних схемах комутації.

Для алгоритму перемноження, що володіє максимальною швидкодією [18] і описується визначенням суми часткових добутоків на  $i$ -му кроці:

$$S_i = S_{i-1} + A b_i 2^{n+i-1},$$

Таблиця 4

Значення коефіцієнтів операції перемноження кодів в  $GF(2^3)$

	111	110	101	010	100	001	011
1	100	100	100	010	100	001	001
1	100	100	100	010	100	001	001
1	100	100	100	010	100	001	001
1	100	100	100	100	100	100	100
1	100	010	010	010	010	010	010
0	100	001	001	001	001	001	001
1	100	010	001	101	111	110	011
0	100	001	101	111	110	011	100
1	100	101	111	110	011	100	010
0	100	001	111	011	010	101	110
1	100	101	110	100	001	111	011
0	100	111	011	010	101	110	100
1	100	101	011	001	110	010	111
0	100	111	100	101	011	001	110
0	100	110	010	111	100	101	011
0	100	111	010	110	001	011	101
0	100	110	001	011	101	100	111
1	100	011	101	100	111	010	110
0	100	110	101	010	011	111	001
1	100	011	111	001	100	110	101
1	100	100	110	101	010	011	111

де  $A$  – множене,  $B = b_{n-1}, \dots, b_1, \dots, b_0$  – множник,  $A 2^{n+i-1}$  – відповідає пересиланню множеного на першому кроці в суматор, а швидкодія визначається виразом

$$T_{д.м.} = t_{см.} n,$$

де  $t_{см.}$  – час сумування двох чисел.

Аналіз вказує на вищу швидкодію процесорів Галуа, оскільки значення величин  $t_b, t_k, t_c$  значно менші значень величин  $t_0, t_{затр.}, t_{см.}$  із врахуванням  $n$  міжрозрядних послідовних переносів та процедур формування сум. Виграш в швидкодії досягається за рахунок нарощення потужності апаратних засобів, оскільки потребує використання масиву елементів пам'яті ємністю  $n \times n^2$  для суматорів та  $2n \times n^2$  для перемножувачів, поля  $n^2$  ключів комутації і  $n$ -входових пристроїв сумування за  $mod 2$ .

Позитивною властивістю структур арифметичних процесорів Галуа є високий ступінь однорідності обчислювального середовища [3], що визначає перспективу їхньої реалізації в мікроелектронному виконанні.



*Theoretical bases of form transformation and digital processing of information in the code systems Galois's are led and an efficiency of their application by comparison to the known methods of the binary encoding is grounded. Lacks of dynamics of implementation of arithmetic operations in the binary codas and methods of their avoidance in case of the Galois's encoding and rise of fast acting of digital processing are analyzed.*

- [1]. Яблонский В.С. Введение в дискретную математику. – М.: Наука, 1986. – 384 с.
- [2]. Гольденберг Л.М. и др. Цифровая обработка сигналов: Справочник. – М.: Радио и связь, 1985. – 312 с.
- [3]. Петришин Л.Б. Теоретичні основи перетворення форми та цифрової обробки інформації в базисі Галуа. – Київ: ІЗІМН МОУ, 1997. – 237 с.
- [4]. Голд Б., Рэйдер Ч. Цифровая обработка сигналов: Пер. с англ. – М.: Сов. радио, 1973. – 368 с.
- [5]. Даджион Д., Мерсеро Р. Цифровая обработка многомерных сигналов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 488 с.
- [6]. Макклеллан Дж.Х., Рэйдер Ч.М. Применение теории чисел в цифровой обработке сигналов. – М.: Радио и связь, 1983. – 264 с.
- [7]. Рабинер Л., Голд Б. Теория и применение цифровой обработки сигналов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 848 с.
- [8]. Белоглазова О.В., Лабунец В.Г. Теория и применение преобразований Гаусса-Рэйдера // Изд-во АН СССР. Техн. Кибернетика. – 1981. – №2. – С. 193-200.
- [9]. Лабунец В.Г. Теоретико-числовые преобразования над полями алгебраических чисел. – В кн.: Применение ортогональных методов при обработке сигналов и анализе систем. – Свердловск: УПИ. – 1981. – С. 44-54.
- [10]. Агарвал Р., Баррас С. Теоретико-числовые преобразования для быстрого вычисления цифровой свертки // ТИИЭР. – 1975. – Вып. 4. – С. 4-20.
- [11]. Лидл Р., Нидеррайтер Г. Конечные поля: В 2-х т. Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 822 с.
- [12]. Айерлэнд К., Роузен М. Классическое введение в современную теорию чисел / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 416 с.
- [13]. Кларк Дж., Кейн Дж. Кодирование с исправлением ошибок в системах цифровой связи: Пер. с англ. – М.: Радио и связь, 1987. – 392 с.
- [14]. Питерсон У., Уэлдон Э. Коды, исправляющие ошибки: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 594 с.
- [15]. Мак-Вильямс Ф.Дж., Слоэн Н.Дж.А. Теория кодов, исправляющих ошибки / Пер. с англ. – М.: Связь, 1979. – 744 с.
- [16]. Соучек Б. Мини-ЭВМ в системах обработки информации. – М.: Мир, 1976. – 520 с.
- [17]. Акушский И.А., Амербаев В.М., Пак И.Т. Основы машинной арифметики комплексных чисел. – Алма-Ата: Наука, 1970. – 248 с.
- [18]. Микро-ЭВМ / Под ред. А. Диркенса. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с.

Т.П. Гой, І.Я. Чаплинська

## НЕЛОКАЛЬНА КРАЙОВА ЗАДАЧА ДЛЯ СЛАБКОНЕЛІНІЙНИХ ГІПЕРБОЛІЧНИХ РІВНЯНЬ ЗІ ЗМІННИМИ КОЕФІЦІЄНТАМИ

*Досліджена задача з нелокальними двоточковими умовами за часовою координатою та локальними крайовими умовами за просторовою змінною  $x$  для слабконелінійних гіперболічних рівнянь високого порядку зі змінними за  $x$  коефіцієнтами у прямокутній області. Для майже всіх (відносно міри Лебега) параметрів задачі встановлені умови існування єдиного класичного розв'язку задачі.*

Інтерес до задач з нелокальними крайовими умовами для диференціальних рівнянь з частинними похідними зумовлений як потребами загальної теорії крайових задач, так і запитами практики (див., наприклад [1-5] та бібліографію в них). Такі задачі є, взагалі, некоректними, а їх розв'язність у багатьох випадках пов'язана з проблемою малих знаменників.

Дослідження задач з періодичними крайовими умовами за часовою змінною для нелінійних гіперболічних рівнянь започатковані у роботі [6]. Задачі з нелокальними крайовими умовами, що узагальнюють умови періодичності, для нелінійних гіперболічних рівнянь і систем першого та другого порядків вивчалися, зокрема, у [7-13].

У даній статті, яка є розвитком робіт [14-16], встановлені умови класичної коректності у прямокутній області задачі з двоточковими нелокальними умовами за часовою змінною для слабконелінійних гіперболічних рівнянь зі змінними за  $x$  коефіцієнтами у лінійній частині оператора.

1. Розглянемо в області  $Q = \{t, x\} : t \in (0, T), x \in (0, b)\}$  задачу

$$P(u) = \sum_{s=0}^n a_s \frac{\partial^{2s}}{\partial t^{2s}} L^{n-s} u(t, x) = g(t, x, u(t, x)), \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial^j u(t, x)}{\partial t^j} \right|_{t=0} = \mu \left. \frac{\partial^j u(t, x)}{\partial t^j} \right|_{t=T}, \quad j = 0, 1, \dots, 2n-1, \quad (2)$$

$$L^r u(t, 0) = L^r u(t, b) = 0, \quad r = 0, 1, \dots, n-1, \quad (3)$$

де  $a_s \in \mathbb{R}$ ,  $s = 0, 1, \dots, n$ ,  $a_n = 1$ ,  $a_0 \neq 0$ ,  $\epsilon, \mu \in C \setminus \{0\}$ ; оператор  $P(u)$  – строго гіперболічний за Петровським;

$$L \equiv -\frac{d}{dx} \left( p(x) \frac{d}{dx} \right) + q(x) -$$

самоспряжений диференціальний оператор з коефіцієнтами

$$p(x) \geq p_0 > 0, q(x) > 0, p \in C^{2n-1}([0, b]), q \in C^{2n-2}([0, b]).$$

Припустимо, що функція  $f(t, x, z)$  визначена і неперервна за  $t$  та достатньо гладка за  $x, z$  в області  $D = \{(t, x, z) : (t, x) \in Q, |z| \leq r < \infty\}$ . Інші умови на функцію  $f(t, x, z)$  будуть з'ясовані пізніше.

Позначимо через  $\Lambda = \{\lambda_k\}_{k \in N}$  та  $\Omega = \{X_k\}_{k \in N}$  відповідно множину власних чисел та множину власних функцій задачі Штурма-Ліувілля

$$LX(x) = \lambda X(x), X(0) = X(b) = 0. \quad (4)$$

Відомо [17], що множина  $\Omega$  є повною та ортогональною в  $L_2([0, b])$ , а всі власні значення задачі (4) є додатними та різними. Крім цього,  $X_k(x) \in C^{2n}([0, b]), k \in N$ , і справджуються такі асимптотичні оцінки:

$$c_0 k^2 \leq \lambda_k \leq c_1 k^2, 0 < c_0 \leq c_1. \quad (5)$$

$$\max_{x \in [0, b]} \left| \frac{d^j X_k(x)}{dx^j} \right| \leq c_2 \lambda_k^{j/2}, c_2 = c_2(j), j = 0, 1, \dots, 2n, k \in N. \quad (6)$$

2. Розв'язок задачі (1)-(3) шукаємо у вигляді ряду

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) X_k(x). \quad (7)$$

Якщо ряд (7) і ряди, отримані з нього почленним диференціюванням за змінною  $x$  до порядку  $2n$  включно, рівномірно збігаються в області  $\bar{G}$ , то функція  $u(t, x)$ , визначена формулою (7), очевидно, задовольняє умови (3).

Підставивши ряд (7) у рівняння (1) та умови (2), для визначення кожної з функцій  $u_k(t), k \in N$ , одержимо таку крайову задачу для нескінченної системи звичайних диференціальних рівнянь:

$$\sum_{s=0}^n a_s \lambda_k^{n-s} u_k^{(2s)}(t) = \mathcal{G}_k(t, \{u_m(t)\}), \lambda_k \in \Lambda, m \in Z, \quad (8)$$

$$u_k^{(j)}(0) = \mu u_k^{(j)}(T), j = 0, 1, \dots, 2n-1, \quad (9)$$

де

$$f_k(t, \{u_m(t)\}) = \int_0^b f(t, x, \sum_{m=1}^{\infty} u_m(t) X_m(x)) X_k(x) dx, k \in N, \quad (10)$$

коефіцієнти розвинення функції  $f(t, x, \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) X_k(x))$  у ряд за ортогональною системою  $\Omega$ .

Покажемо, що задача (1)-(3) зводиться до еквівалентного їй нелінійного інтегрального рівняння.

Для кожного  $k \in N$  розглянемо задачу з умовами (9) для лінійного рівняння

$$\sum_{s=0}^n a_s \lambda_k^{n-s} u_k^{(2s)}(t) = 0. \quad (11)$$

Згідно з припущенням про строгу гіперболічність оператора  $P$ , корені характеристичного рівняння

$$\sum_{s=0}^n a_s \eta^{2s} = 0 \quad (12)$$

є дійсними та простими (випадок кратних коренів призводить лише до більш громіздких викладок). Тому рівняння (11) має таку фундаментальну систему розв'язків:

$$u_{kj}(t) = \exp(i \eta_j \sqrt{\lambda_k} t), u_{k, n+j}(t) = \exp(-i \eta_j \sqrt{\lambda_k} t), j = 1, \dots, n,$$

де  $\eta_j, j = 1, \dots, n$ , - додатні корені рівняння (12), а характеристичний визначник  $\Delta(\lambda_k)$  задачі (11), (9) обчислюється за формулою

$$\Delta(\lambda_k) = i^{3n^2} 2^n \lambda_k^{n(2n-1)/2} \prod_{1 \leq p < q \leq n} (\eta_p^2 - \eta_q^2)^2 \times$$

$$\times \prod_{j=1}^n \eta_j (1 - \mu \exp(i \sqrt{\lambda_k} \eta_j T)) (1 - \mu \exp(-i \sqrt{\lambda_k} \eta_j T)). \quad (13)$$

Зауважимо, що якщо виконується хоча б одна з наступних умов:

$$1) |\mu| \neq 1; 2) (\forall \lambda_k \in \Lambda) \arg \mu \pm \sqrt{\lambda_k} \eta_j T \neq 2\pi m, j = 1, \dots, n, m \in Z,$$

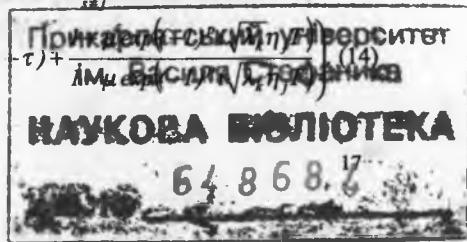
то визначник  $\Delta(\lambda_k)$  тотожно відмінний від нуля для всіх  $\lambda_k \in \Lambda$ .

Надалі вважатимемо, що для всіх  $\lambda_k \in \Lambda$   $\Delta(\lambda_k) \neq 0$ . Тоді розв'язок лінійної задачі (1)-(3) (коли  $\varepsilon = 0$ ) буде єдиним і для кожного  $k \in N$  існує єдина функція Гріна  $G_k(t, \tau)$  задачі (11), (9).

У квадраті  $K_T = \{(t, \tau) : 0 \leq t, \tau \leq T\}$ , за винятком сторін  $\tau = 0$  і  $\tau = T$ , функції  $G_k(t, \tau), k \in N$ , визначаються формулами

$$G_k(t, \tau) = \frac{1}{4} (i \sqrt{\lambda_k})^{-2n} \sum_{j=1}^n \sum_{p=0}^1 (-1)^p \eta_j^{-1} \prod_{s=1}^n (\eta_j^2 - \eta_s^2)^{-1} \times$$

$$\times \exp((-1)^p i \sqrt{\lambda_k} \eta_j (t - \tau)) \left( \operatorname{sgn}(t - \tau) + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta(\lambda_k)}{\Delta(\lambda_k \sqrt{\lambda_k} \eta_j T)} \right) \quad (14)$$



На стороні  $\tau=0$  ( $\tau=T$ ) квадрата  $K_T$  кожну з функцій  $G_k(t, \tau)$ ,  $k \in N$ , доозначимо за неперервністю справа (зліва).

За допомогою системи функцій  $\{G_k(t, \tau), k \in N\}$  задачу (8), (9) зводимо до еквівалентної їй нескінченної системи нелінійних інтегральних рівнянь

$$u_k(t) = \varepsilon \int_0^T G_k(t, \tau) f_k(\tau, \{u_m(\tau)\}) d\tau, \quad k, m \in N. \quad (15)$$

Припустимо, що ряд

$$\sum_{k=1}^{\infty} G_k(t, \tau) X_k(x) X_k(\xi) \quad (16)$$

рівномірно збігається в області  $\bar{Q} \times \bar{Q}$  до деякої функції  $K(t, x, \tau, \xi)$ .

Тоді задача (1), (2) еквівалентна інтегральному рівнянню

$$u(t, x) = \varepsilon \int_G K(t, x, \tau, \xi) f(\tau, \xi, u(\tau, \xi)) d\tau d\xi. \quad (17)$$

Збіжність рядів (7) і (16) у загальному випадку пов'язана з проблемою малих знаменників, бо відмінні від нуля вирази

$$1 - \mu \exp(\pm i \sqrt{\lambda_k} \eta_j T), \quad j = 1, \dots, n, \quad (18)$$

що входять знаменниками у формули (14) можуть бути як завгодно малими за модулем для нескінченної кількості  $\lambda_k \in \Lambda$ .

У випадку  $|\mu| \neq 1$  вирази (18) не є малими знаменниками, що впливає з оцінок:

$$\begin{aligned} |1 - \mu \exp(\pm i \sqrt{\lambda_k} \eta_j T)| &= |1 - |\mu| \exp(i(\pm \sqrt{\lambda_k} \eta_j T + \arg \mu))| = \\ &= \sqrt{1 - 2|\mu| \cos(\pm \sqrt{\lambda_k} \eta_j T + \arg \mu) + |\mu|^2} \geq |1 - |\mu||, \quad j = 1, \dots, n. \end{aligned} \quad (19)$$

З (14) та (19) одержуємо, що в кожному з трикутників  $0 \leq t < \tau \leq T$  та  $0 \leq \tau < t \leq T$  виконуються оцінки

$$\begin{aligned} \max_{0 \leq t \leq T} \left| \frac{\partial^s}{\partial x^s} \int_0^T G_k(t, \tau) d\tau \right| \leq \\ \leq \begin{cases} c_3 k^{l-2n+s} \sum_{q=1}^n |1 - \mu \exp(i \sqrt{\lambda_k} \eta_q T)|^{-1} |1 - \mu \exp(-i \sqrt{\lambda_k} \eta_q T)|^{-1}, & |\mu| = 1, \\ c_4 k^{l-2n+s}, & |\mu| \neq 1, \end{cases} \end{aligned} \quad (20)$$

де  $s = 0, 1, \dots, 2n$ ,

$$c_3 = T c_l (1 + |\mu|)^2 B \eta^*, \quad c_4 = T c_l (1 + |\mu|) |1 - |\mu||^{-1} B \eta^*,$$

$$\bar{\eta} = \min_{j=1, \dots, n} |\eta_j|, \quad B = \max_{j=1, \dots, n} \prod_{s=j}^n |\eta_j^2 - \eta_s^2|^{-1}.$$

Якщо ж  $|\mu| = 1$ , то ряд (16) є, взагалі, розбіжним, однак малі знаменники (18) лише незначною мірою погіршують його збіжність, що впливає з наступного твердження.

**Лема.** Для майже всіх (відносно міри Лебега в  $\mathbf{R}$ ) чисел  $\eta_j$ ,  $j = 1, \dots, n$ , та  $T > 0$  ряди

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{2n-1} |1 - \mu \exp(\pm i \sqrt{\lambda_k} \eta_j T)|}, \quad j = 1, \dots, n,$$

де  $|\mu| = 1$ , збігаються, якщо  $n \geq 2$ .

*Доведення* леми проводиться за схемою доведення леми з [14] з використанням оцінок (6).

З цієї леми та оцінок (20) випливає, що для майже всіх (відносно міри Лебега в  $\mathbf{R}$ ) чисел  $\eta_j$ ,  $j = 1, \dots, n$ , та  $T > 0$  при  $n \geq 2$  ряд (16) рівномірно збігається в області  $\bar{Q} \times \bar{Q}$ .

3. Розглянемо питання про існування розв'язку інтегрального рівняння (17) з простору  $C^{2n}(\bar{Q})$ .

**Теорема.** Нехай  $n \geq 2$ , функція  $f(t, x, z)$  неперервна за  $t$  і має в області  $D$  обмежені похідні за змінними  $x, z$  до п'ятого порядку включно, причому справджуються умови

$$L^q f(t, 0, u) = L^q f(t, b, u), \quad q = 0, 1, \quad t \in [0, T]. \quad (21)$$

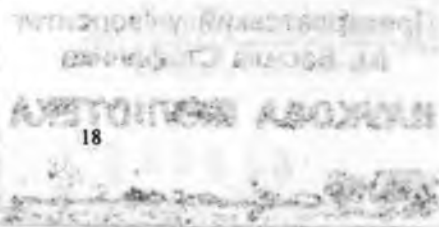
Тоді, якщо  $|\mu| = 1$ , то для майже всіх (відносно міри Лебега в  $\mathbf{R}$ ) чисел  $T > 0$ ,  $\eta_j$ ,  $j = 1, \dots, n$ , та для всіх  $\varepsilon$ ,  $|\varepsilon| < \varepsilon_1$ , а якщо  $|\mu| \neq 1$ , то для довільних фіксованих  $\eta_j$ ,  $j = 1, \dots, n$ ,  $T > 0$ , і для всіх  $\varepsilon$ ,  $|\varepsilon| < \varepsilon_2$ , існує єдиний розв'язок інтегрального рівняння (17), який належить замкненій кулі  $\bar{S}(r)$ , де

$$\bar{S}(r) = \{u(t, x) \in C^{2n}(\bar{Q}) : \|u\|_{C^{2n}(\bar{Q})} \leq r < \infty\}$$

$$\varepsilon_1 = \min \left( \frac{r}{\Phi_1(1+r)}, \frac{l}{\Phi_1(2+r)} \right), \quad \varepsilon_2 = \min \left( \frac{r}{\Phi_2(1+r)}, \frac{l}{\Phi_2(2+r)} \right),$$

$$\Phi_1(\alpha) = c_2 c_3 c_5 \alpha^4 W(n+1)(2n+1) \bar{f} \max(1, c_1^{n-2}),$$

$$\Phi_2(\alpha) = c_2 c_4 c_5 \alpha^4 (n+1)(2n+1) \bar{f} \max(1, c_1^{n-2}).$$



$$W = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \frac{k^{-3}}{|1 - \mu \exp(i\sqrt{\lambda_k} \eta_j T)| |1 - \mu \exp(-i\sqrt{\lambda_k} \eta_j T)|}$$

$$\tilde{f} = \max_{0 \leq s_1 + s_2 \leq 5} \max_D \left| \frac{\partial^{s_1 + s_2} f(t, x, z)}{\partial x^{s_1} \partial z^{s_2}} \right|,$$

стала  $c_5$  з оцінки (24)

Доведення теореми проведемо для випадку  $|\mu| = 1$ . Інтегральне

рівняння (17) запишемо у вигляді

$$u(t, x) = Au(t, x), \quad (22)$$

де  $A$  – нелінійний інтегральний оператор

$$Au(t, x) \equiv \varepsilon \int_Q K(t, x, \tau, \xi) f(\tau, \xi, u(\tau, \xi)) d\tau d\xi, \quad (23)$$

визначений у кулі  $\bar{S}(r)$ , та покажемо, що для майже всіх (відносно міри Лебега) чисел  $\eta_j, j = 1, \dots, n$ , та  $T > 0$  оператор  $A$  переводить кулю  $\bar{S}(r)$  у себе, тобто  $\|Au\|_{C^{2n}(\bar{Q})} \leq r$ .

Якщо функція  $u(t, x)$  вигляду (5) належить кулі  $\bar{S}(r)$  і

виконуються умови (21), то з (10) одержуємо оцінки

$$\max_{0 \leq s \leq T} |f_k(t, \{u_m(t)\})| \leq c_5 \lambda_k^{-q/2} \max_{(t, x) \in Q} \left| \frac{\partial^q f(t, x, u(t, x))}{\partial x^q} \right|, \quad q = 0, 1, \dots, 4. \quad (24)$$

Користуючись правилом диференціювання складної функції, знаходимо

$$\max_{(t, x) \in Q} \left| \frac{\partial^p f(t, x, u(t, x))}{\partial x^p} \right| \leq \tilde{f} (1 + \|u\|_{C^{2n}(\bar{Q})})^p \leq \tilde{f} (1+r)^p, \quad p = 0, 1, \dots, 4. \quad (25)$$

Тепер з формули (23), враховуючи оцінки (20), (24) та (25), одержуємо

$$\|Au(t, x)\|_{C^n(\bar{Q})} \leq$$

$$\leq \varepsilon \left| \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{2s \leq 2n} \max_{(t, x) \in Q} \left| \frac{\partial^{s+j}}{\partial t^s \partial x^j} \int_0^T G_k(t, \tau) \int_0^b f(\tau, \xi, u(\tau, \xi)) X_k(x) X_k(\xi) d\tau d\xi \right| \right| \leq$$

$$\leq \varepsilon \left| \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{2s \leq 2n} \max_{(t, x) \in Q} \left| \frac{\partial^{j+s}}{\partial t^s \partial x^j} \int_0^T G_k(t, \tau) f_k(\tau, \{u_m(\tau)\}) d\tau X_k(x) \right| \right| \leq$$

$$\leq \varepsilon \left| \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{2s \leq 2n} \max_{0 \leq s \leq b} \left| \frac{d^j X_k(x)}{dx^j} \right| \max_{0 \leq t \leq T} \left| \frac{d^s}{dt^s} \int_0^T G_k(t, \tau) d\tau \right| \max_{0 \leq t \leq T} |f_k(t, \{u_m(t)\})| \right| \leq$$

$$\leq c_2 c_3 c_5 (1+r)^4 W(n+1)(2n+1) \tilde{f} \max(1, c_1^{n-2}) |\varepsilon| = \Phi_1(1+r) |\varepsilon| \leq r.$$

Покажемо тепер, що оператор  $A$  для майже всіх (відносно міри Лебега) чисел  $\eta_j, j = 1, \dots, n$ , та  $T > 0$  є оператором стиску. Нехай  $u_1, u_2 \in \bar{S}(r)$ . Позначимо

$$F(t, x) \equiv f(t, x, u_1(t, x)) - f(t, x, u_2(t, x)),$$

$$\tilde{u} \equiv \theta u_1(t, x) + (1-\theta) u_2(t, x), \quad 0 < \theta \leq 1.$$

Із (23), враховуючи лему, оцінки (20), (24), (25) та формулу Лагранжа про скінченні прирости, одержуємо, що для майже всіх чисел  $\eta_j, j = 1, \dots, n$ , та  $T > 0$  справджується оцінка

$$\|Au_1 - Au_2\|_{C^{2n}(\bar{Q})} \leq$$

$$\times |\varepsilon| \left| \int_0^T \sum_{k=1}^{\infty} G_k(t, \tau) F(t, x) X_k(x) X_k(\xi) d\tau d\xi \right|_{C^{2n}(\bar{Q})} \leq$$

$$\leq \varepsilon \|u_2 - u_1\|_{C^{2n}(\bar{Q})} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{2s \leq 2n} \max_{0 \leq t \leq T} \left| \frac{d^s}{dt^s} \int_0^T G_k(t, \tau) d\tau \right| \max_{0 \leq x \leq b} \left| \frac{d^j X_k(x)}{dx^j} \right| \times$$

$$\times \max_{0 \leq t \leq T} \left| \frac{\partial F(\tau, \xi, \tilde{u})}{\partial u} X_k(\xi) d\xi \right| \leq \varepsilon \|u_2 - u_1\|_{C^{2n}(\bar{Q})} \Phi(2+r).$$

За умов теореми  $|\varepsilon| \Phi_1(2+r) < 1$ , тому оператор  $A$ , визначений формулою (23), є оператором стиску для майже всіх (відносно міри Лебега) чисел  $\eta_j, j = 1, \dots, n$ , та  $T > 0$ . Згідно з теоремою 1 з [18, розд. 16] інтегральне рівняння (17), а отже, і задача (1)-(3) має єдиний розв'язок.

У випадку  $|\mu| \neq 1$  доведення теореми проводиться за тією ж схемою. Теорему доведено.

**Висновок.** Розв'язок задачі (1)-(3) можна шукати як границю послідовності  $\{u_s(t, x)\}$ , де  $u_0$  – довільна функція з кулі  $\bar{S}(r)$ , де  $u_{s+1}(t, x) = Au_s(t, x), s \in N$ .

*We study problem with non-local two-point conditions in time variable and local boundary conditions in a space variable  $x$  for weakly non-linear hyperbolic high-order equations with variable coefficients in rectangular 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] Пташник Б.И. Некорректные граничные задачи для дифференциальных уравнений с частными производными. – Киев: Наук. думка, 1984. – 264 с.

- [2]. Дезин А.А. Общие вопросы теории граничных задач. – М.: Наука, 1980. – 208 с.
- [3]. Мамян А.Х. Общие граничные задачи в слое//Докл. АН СССР.– 1982. – Т. 267. – № 2. – С. 292-296.
- [4]. Романко В.К. Нелокальные граничные задачи для некоторых систем уравнений//Мат. заметки. – 1985. – Т. 37. – № 5. – С. 727-733.
- [5]. Нахушев А.М. Уравнения математической биологии. – М.: Высш. шк., 1995. – 301 с.
- [6]. Артемьев Н.А. Периодические решения одного класса уравнений в частных производных//Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1937. – №1. – С. 15-50.
- [7]. Vejvoda O., Hartmann L., Lovicar V. et al. Partial differential equations: Time-periodic solutions. – Alphen aan den Rijn. Sijthoff Noordhoff, 1981. – 358+XIIIр.
- [8]. Sinestrari Eugenio, Webb G.F. Nonlinear hyperbolic systems with nonlocal boundary conditions//J. Math. Anal. and Appl. – 1987. – V.121.– №2. – P. 449-464.
- [9]. Плотников П.И., Юнгерман Л.Н. Периодические решения слабонелинейного волнового уравнения с иррациональным отношением периода к длине интервала//Дифференц. уравнения. – 1988. – Т.24.– №9. – С. 1599-1607.
- [10]. Митропольский Ю.А., Урманчева Л.Б. О двухточечной задаче для систем гиперболических уравнений//Укр. мат. журн. – 1990. –Т.42. – №2. – С. 1657-1663.
- [11]. Byszewski L. Existence and uniqueness of solutions of nonlocal problems for hyperbolic equation  $u_{tt}=F(x,t,u,u_x)$ //J. Appl. Math. and Stochastic Anal. – 1990. – V.3.– №3. – P. 163-168.
- [12]. Кміть І.Я. Про одну нелокальну задачу для квазілінійної гіперболічної системи першого порядку з двома незалежними змінними//Укр. мат. журн. – 1993. – Т.45.– №9. – С. 1307-1313.
- [13]. Kiguradze Tariel. Some boundary value problems for systems of linear partial differential equations of hyperbolic type. – Tbilisi: A. Razmadze Math. Inst. of the Georg. Acad. of Science., 1994. – 144 p.
- [14]. Гой Т.П., Пташник Б.Й. Задача з нелокальними умовами для слабконелінійних гіперболічних рівнянь//Укр. мат. журн. – 1997. –Т.49. – №2. – С. 186-195.
- [15]. Goy T.P., Ptashnyk B. Yo. Nonlocal boundary value problems for quasilinear hyperbolic equations//Nonlinear boundary value problems. – Donetsk: Institute of Applied Mathematics and Mechanics.–1998. – Issue 8 – С. 114-120.
- [16]. Гой Т.П. Нелокальна крайова задача для гіперболічного факторизованого оператора зі сталими коефіцієнтами, збуреного нелінійним доданком //Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. – 1999. – Вип. 2. – С. 16-23.
- [17]. Петровский И.Г. Лекции об уравнениях с частными производными. – М.: Физматгиз, 1961. – 364 с.
- [18]. Канторович Л.В., Акилов Г.П. Функциональный анализ. – М.: Наука, 1977. – 742 с.

М.І. Копач, Б.А. Шувар

## ПРО ЄДИНІСТЬ ТА ОЦІНКИ РОЗВ'ЯЗКІВ ЗВИЧАЙНИХ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ

*Встановлено нові теореми про єдиність та оцінки розв'язків звичайних диференціальних рівнянь та їх систем.*

Розглядатимемо задачу Коші

$$x'(t) = f(t, x), \quad x(t_0) = a, \quad (1)$$

де задану дійсну функцію  $f(t, x)$  вважатимемо задля простоти неперервною за сукупністю аргументів у деякій дійсній області  $[t_0, T] \times S(a)$  ( $t_0 < T < \infty$ ,  $S(a) = \{x \mid |x - a| \leq M, x, a, M \in R^1\}$ ,  $R^1$  – множина дійсних чисел).

Використання методу послідовних наближень

$$x_{n+1}(t) = a + \int_{t_0}^t f(s, x_n(s)) ds \quad (2)$$

з довільним неперервним початковим наближенням  $x_0(t) \in S(a)$  ( $x_0(t_0) = a$ ) дозволяє довести існування принаймні одного неперервно диференційовного розв'язку  $x^*(t)$  задачі (1) на проміжку  $[t_0, t_1]$  ( $t_0 \leq t_1 \leq T$ ). Цей розв'язок є водночас розв'язком рівняння

$$x(t) = a + \int_{t_0}^t f(s, x(s)) ds \quad (3)$$

і до нього збігається рівномірно на  $[t_0, t_1]$  послідовність  $\{x_n(t)\}$ , утворена за допомогою алгоритму (2) (див., напр., [1]). Можна за цих припущень довести існування такого проміжку  $[t_0, t_2]$ , на якому існують неперервно диференційовні нижній  $y^*(t)$  та верхній  $z^*(t)$  розв'язки задачі (1). Для зручності і без обмеження загальності можна вважати, що  $t_2 = t_1$ . Це означає, що для всякого визначеного на  $[t_0, t_1]$  неперервно диференційовного розв'язку  $x(t)$  задачі (1) справджується співвідношення

$$y^*(t) \leq x(t) \leq z^*(t). \quad (4)$$

Для забезпечення єдиності розв'язку задачі Коші (1) доводиться накладати додаткові обмеження на  $f(t, x)$ .

Припустимо, що справджується умова:

А. Якщо  $y \leq z$  ( $y, z \in S(a)$ ,  $t \in [t_0, t_1]$ ), то

$$f(t, z) - f(t, y) \leq L_1(t)(z - y), \quad (5)$$

де  $L_1(t) \geq 0$  неперервна при  $t \in [t_0, t_1]$  функція.

**Теорема 1.** Нехай  $f(t, x)$  є неперервна за сукупністю аргументів функція при  $t \in [t_0, t_1]$ ,  $x \in S(a)$  і справджується умова А. Тоді на проміжку  $[t_0, t_1]$  розв'язок задачі Коші (1) єдиний.

Теорема 1 означає, що для скалярного рівняння (1) права одностороння умова Ліпшиця забезпечує єдиність розв'язку. Умови такого вигляду відомі також як  $L_1(L_2)$  – умова М. Азбелева (див. [2]) або  $W$ -умова В. Вальтера [3] в теорії інтегральних нерівностей (див. також [6],[4]).

Вважатимемо, що

$$f(t, x) = \{f_1(t, x), \dots, f_N(t, x)\}, x(t) = \{x_1(t), \dots, x_N(t)\}, a = \{a_1, \dots, a_N\},$$

тобто будемо вважати, що (1) є системою вигляду

$$x_i(t) = f_i(t, x_1(t), \dots, x_N(t)), x_i(t_0) = a_i, i = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

Нехай  $f(t, x)$  неперервна за сукупністю аргументів при  $t \in [t_0, t_1]$ ,  $x \in R^N$  ( $R^N$  –  $N$ -мірний евклідів простір). Припустимо, що для  $f(t, x)$  справджується умова:

Б. з нерівності  $u \leq v$  ( $u, v \in R^N$ ) випливає нерівність  $f(t, u) \leq f(t, v^{[u]})$ , де  $u = \{u_1, \dots, u_{i-1}, u_i, u_{i+1}, \dots, u_N\}$ ,  $v^{[u]} = \{v_1, \dots, v_{i-1}, u_i, v_{i+1}, v_N\}$ .

Нехай тепер замість умови А. виконується умова:

А<sub>1</sub>. Якщо  $y \leq z$  ( $y, z \in S(a) = \{x \mid \|x - a\| \leq M, x, a \in R^N, M \in R^1\}$ ), то справджується співвідношення

$$f(t, z) - f(t, y) \leq l(t)(z - y), \quad (7)$$

де  $l(t)$  – матриця, тобто

$$l(t) = \{l_{ij}(t)\}, l_{ij}(t) \geq 0, i, j = 1, 2, \dots, N, t \in [t_0, T], \quad (8)$$

$l_{ij}(t)$  – неперервні при  $t \in [t_0, t_1]$  функції.

**Теорема 2.** Якщо справджуються умови Б. та А<sub>1</sub>. при  $t \in [t_0, T]$ , то існує таке  $t_1 \in [t_0, T]$ , що при  $t \in [t_0, t_1]$  розв'язок задачі Коші (6) єдиний.

Теорему 1 можна отримати як частковий випадок теореми 2.

В якісній теорії диференціальних рівнянь та в теорії наближених методів їх розв'язання, зокрема двосторонніх ітераційних методів, часто використовують теореми про диференціальні нерівності (див., напр., [3-7]).

**Теорема 3.** Нехай неперервна за сукупністю аргументів функція  $f(t, x)$  задовольняє умову А., а неперервно диференційовна на  $[t_0, t_1]$  функція  $u(t)$  задовольняє умову

$$u'(t) \leq f(t, u(t)), u(t_0) = a. \quad (9)$$

Тоді на  $[t_0, t_1]$  справджується оцінка

$$u(t) \leq z^*(t), \quad (10)$$

де  $z^*(t)$  – верхній розв'язок задачі (1). Якщо для неперервно диференційованої на  $[t_0, t_1]$  функції  $v(t)$  має місце нерівність

$$v'(t) \geq f(t, v(t)), v(t_0) = a, \quad (11)$$

то на  $[t_0, t_1]$  справджується оцінка

$$y^*(t) \leq v(t), \quad (12)$$

де  $y^*(t)$  – нижній розв'язок задачі (1). З одночасного виконання нерівностей (9), (11) випливає двостороння оцінка

$$u(t) \leq x^*(t) \leq v(t) \quad (13)$$

для єдиного неперервно диференційованого на  $[t_0, t_1]$  розв'язку  $x^*(t)$  задачі (1).

Доведення. Оскільки стверджуються умови теореми 1, то існує єдиний розв'язок  $x^*(t)$  задачі (1). Міркуючи від супротивного, без обмеження загальності можна вважати, що на деякому проміжку  $(t_0, t_2)$  ( $t_0 < t_2 \leq t_1$ ) матимемо  $u(t) > x^*(t)$ . В такому разі, використовуючи (1), (9) і беручи до уваги (5), матимемо

$$u'(t) - x^{*'}(t) \leq f(t, u(t)) - f(t, x^*(t)) \leq L_1(t)(u(t) - x^*(t)) \quad (14)$$

для  $t \in (t_0, t_2)$ . Позначивши  $w(t) = u(t) - x^*(t)$ , (14) перепишемо в такому вигляді

$$w'(t) = L_1(t)w(t) - \delta(t), t \in (t_0, t_2), \quad (15)$$

де  $\delta(t)$  – неперервна невід'ємна на  $(t_0, t_2)$  функція. Оскільки  $w(t_0) = u(t_0) - x^*(t_0) = 0$ , то з (15) випливає

$$w(t) = - \int_{t_0}^t \delta(s) \exp \left( \int_s^t L_1(\tau) d\tau \right) ds \leq 0, \quad (16)$$

тобто  $u(t) \leq x^*(t) \quad \forall t \in (t_0, t_2)$ , що суперечить припущенню. Наведені міркування дають підставу вважати доведення теореми 3 завершеним.

**Теорема 4.** Нехай при  $t \in [t_0, t_1]$  справджуються умови Б. та А<sub>1</sub>. з теореми 2 і нехай, крім того, задана неперервно диференційовна на  $[t_0, t_1]$  вектор-функція  $u(t) = \{u_1(t), \dots, u_N(t)\}$ , для якої на  $[t_0, t_1]$  виконується нерівність

$$u_i'(t) \leq f_i(t, u_1(t), \dots, u_N(t)), u_i(t_0) = a_i, (i = 1, 2, \dots, N). \quad (17)$$

**А.В. Соломко, С.В. Шарин**

**ПОБУДОВА  $(C_0)$ -НАПІВГРУП ОПЕРАТОРІВ, ЩО ГЕНЕРУЮТЬСЯ КВАДРАТНИМИ МАТРИЦЯМИ**

*Розглядається один з методів побудови  $(C_0)$ -напівгруп операторів, які генеруються квадратними матрицями.*

Нехай  $\{T_t\}_{t \geq 0}$  позначає  $(C_0)$ -напівгрупу операторів, що діють в банаховому просторі  $X$ . З формальної точки зору побудова генератора сильно неперервної напівгрупи є нескладною операцією, оскільки відомо, що він може бути отриманий як похідна в точці нуль відображення  $0 \leq t \rightarrow T_t x$  для кожного  $x \in X$ . Зовсім інша ситуація виникає при побудові напівгрупи за її генератором. Відомо, що розв'язком задачі Коші

$$\frac{dU}{dt} = AU(t), \tag{1}$$

$$U(0) = x, \forall x \in X, \tag{2}$$

де  $U(t)$  – невідома  $X$ -значна функція, є  $(C_0)$ -напівгрупа операторів з генератором  $A$ . Тобто теорія говорить тільки про існування напівгрупи, але не дає методу її знаходження для довільного абстрактного оператора  $A$ .

Ми зосередимось на побудові напівгруп операторів, які генеруються квадратними матрицями і діють в просторі  $R^n$ . Нехай всюди далі  $A$  позначає квадратну матрицю  $n \times n$  із сталими коефіцієнтами. Тоді абстрактне рівняння  $\frac{dU}{dt} = AU(t)$  набере вигляду системи звичайних диференціальних рівнянь першого порядку, а задача Коші (1), (2) переписеться у вигляді:

$$\begin{cases} U_1'(t) = a_{11}U_1(t) + a_{12}U_2(t) + \dots + a_{1n}U_n(t), \\ \dots \\ U_n'(t) = a_{n1}U_1(t) + a_{n2}U_2(t) + \dots + a_{nn}U_n(t), \end{cases} \tag{3}$$

$$\begin{pmatrix} U_1(0) \\ U_2(0) \\ \dots \\ U_n(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix}. \tag{4}$$

Тоді

$$u_i(t) \leq x_i^*(t) \quad (t \in [t_0, t_1], i = 1, 2, \dots, N), \tag{18}$$

де  $x_i^*(t)$  – компоненти єдиного розв'язку  $x(t) = \{x_1(t), \dots, x_n(t)\}$  задачі Коші (10).

Якщо ж задана неперервно-диференційовна вектор-функція  $v(t) = \{v_1(t), \dots, v_N(t)\}$ , для якої на  $[t_0, T]$  виконується нерівність

$$v_i'(t) \geq f_i(t, v_1(t), \dots, v_N(t)), \quad v_i(t_0) = a_i \quad (i = 1, \dots, N), \tag{19}$$

то

$$x_i^*(t) \leq v_i(t) \quad (t \in [t_0, t_1], i = 1, \dots, N). \tag{20}$$

При одночасному виконанні нерівностей (17), (19) справджуються двосторонні оцінки

$$u_i(t) \leq x_i^*(t) \leq v_i(t) \quad (t \in [t_0, t_1], i = 1, 2, \dots, N) \tag{21}$$

Теорему 3 можна розглядати як частинний випадок теореми 4.

Відмітимо, що теореми 3 і 4 є новими, їх можна поширити і на інші класи рівнянь, зокрема на функціонально-диференціальні, інтегро-диференціальні рівняння, їх системи і т. п. Зазначимо, що поєднання цих теорем з відповідними твердженнями з [8] дає можливість одержувати низку нових результатів про різні класи операторних нерівностей.

*It is established new theorems about uniqueness and estimations of solutions of partial differential equations and systems.*

[1]. Петровский И. Г. Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений. – М.: Мир, 1973. – 720 с.  
 [2]. Азбелев Н. В., Цалюк З. Б. Об интегральных неравенствах. 1. // *Мат. сб.* – 1962. – 56. – № 3. – С. 325-342.  
 [3]. Walter W. *Differential and integral inequalities.* – Berlin ets: Springer. 1970. – 355 p.  
 [4]. Курпель Н. С., Шувар Б. А. *Двусторонние операторные неравенства и их применение.* К.: Наук. думка, 1980. – 267 с.  
 [5]. Lakshmikantham V., Leela S. *Differential and integral inequalities: Theory and applications.* – New-York: Akad. press. 1969. – Vol. 1. – 390 p.  
 [6]. Мамедов Я. Д., Аширов С., Атдаев С. *Теоремы о неравенствах.* – Ашхабад: Ыльым, 1980. – 232 с.  
 [7]. Хартман Ф. *Обыкновенные дифференциальные уравнения.* – М.: Мир, 1973. – 720 с.  
 [8]. Шувар Б. А. *Двусторонние итерационные методы решения нелинейных уравнений в полупорядоченных пространствах.* – В кн.: Второй симпозиум по методам решений нелинейных уравнений и задач оптимизации. Т.1. Таллин: Ин-т кибернетики АН ЭССР. – 1981. – С. 68-73.

**Лема 1.** Кожна матриця  $A$  із сталими коефіцієнтами є генератором  $(C_0)$ -напівгрупи операторів.

*Доведення.* Достатньо показати виконання умов теореми Коші існування і єдиності розв'язку системи звичайних диференціальних рівнянь. Права частина кожного рівняння системи (3) є многочленом відносно змінних  $U_1, U_2, \dots, U_n$ , а тому це неперервна і обмежена в замкнутій області функція. Частинні похідні по змінних  $U_1, U_2, \dots, U_n$  є обмеженими і рівними відповідно  $a_{ij}$ . Звідси випливає виконання умови Ліпшиця. Отже, задача Коші (3), (4) має єдиний розв'язок, який, як відомо [1], є  $(C_0)$ -напівгрупою з генератором  $A$ . ■

1. Нехай всі власні значення  $\lambda_i$  матриці  $A$  є попарно різними. Матриця  $V$ , стовпці якої є власними векторами матриці  $A$ , є в цьому випадку невинродженою. Побудуємо діагональну матрицю  $\Lambda(t)$ , на головній діагоналі якої розміщені функції виду  $e^{\lambda_i t}$ , тобто

$$\square(t) = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 t} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & e^{\lambda_n t} \end{pmatrix}.$$

З теорії диференціальних рівнянь відомо [2], що загальний розв'язок системи може бути записаний у вигляді

$$U(t) = V \square(t) C, \quad (5)$$

де  $C$  – вектор-стовпчик констант.

**Лема 2.** Справедливою є наступна матрична рівність

$$V \square'(t) = AV \square(t). \quad (6)$$

*Доведення.* Доведемо виконання рівності  $\Lambda'(t) = V^{-1} A V \Lambda(t)$ , яку отримали, домноживши (6) зліва на матрицю  $V^{-1}$ . Оскільки стовпці матриці  $V$  складаються із власних векторів матриці  $A$ , то добуток  $AV$  буде мати вигляд  $AV = VK$ , де

$$K = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}.$$

Враховуючи це, матимемо  $V^{-1} A V \Lambda(t) = V^{-1} V K \Lambda(t) = K \Lambda(t)$ . Рівність  $\Lambda'(t) = K \Lambda(t)$  є очевидною, тому лему доведено. ■

**Теорема 1.** Квадратна матриця  $A$  із сталими коефіцієнтами, власні значення якої є попарно різними, є генератором  $(C_0)$ -напівгрупи операторів  $\{T_t\}_{t \geq 0}$ , яка для кожного  $x \in R^n$  діє за правилом

$$T_t x = V \Lambda(t) V^{-1} x. \quad (7)$$

*Доведення.* Спочатку доведемо, що формула (7) визначає  $(C_0)$ -напівгрупу. Дійсно,  $T_0 x = V \Lambda(0) V^{-1} x = V E V^{-1} x = x$ , тобто  $T_0$  діє як одиничний оператор. Далі

$$T_t T_s x = V \Lambda(t) V^{-1} V \Lambda(s) V^{-1} x = V \Lambda(t) \Lambda(s) V^{-1} x.$$

А оскільки

$$\square(t) \square(s) = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 t} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & e^{\lambda_n t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 s} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2 s} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & e^{\lambda_n s} \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1(t+s)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{\lambda_2(t+s)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & e^{\lambda_n(t+s)} \end{pmatrix} = \square(t+s),$$

то  $T_t T_s x = V \Lambda(t+s) V^{-1} x = T_{t+s} x$ , тобто напівгрупова властивість виконується.

Відображення  $t \rightarrow V \Lambda(t) V^{-1} x$  для кожного  $x \in R^n$  є неперервним, оскільки неперервними є функції, які входять в матрицю  $\Lambda(t)$ .

Отже,  $\{T_t\}_{t \geq 0} = \{V \Lambda(t) V^{-1}\}_{t \geq 0}$  –  $(C_0)$ -напівгрупа операторів.

Тепер доведемо, що генератором цієї напівгрупи є матриця  $A$ . Використовуючи означення генератора, а також твердження леми 2, можемо записати

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} T_t x|_{t=0} &= V \Lambda'(t) V^{-1} x|_{t=0} = V \Lambda(t) V^{-1} x|_{t=0} = \\ &= A V E V^{-1} x = A V V^{-1} x = A E x = A x. \end{aligned}$$

Теорему доведено. ■



2. Розглянемо випадок, коли матриця  $A$  має одне власне значення кратності  $n$ . Побудуємо матрицю  $A(t)$  наступним способом

$$\square(t) = \begin{pmatrix} e^{\lambda t} & te^{\lambda t} & \frac{t^2}{2!}e^{\lambda t} & \dots & \frac{t^{n-1}}{(n-1)!}e^{\lambda t} \\ 0 & e^{\lambda t} & te^{\lambda t} & \dots & \frac{t^{n-2}}{(n-2)!}e^{\lambda t} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{\lambda t} \end{pmatrix} \quad (8)$$

У цьому випадку існує один власний вектор  $\bar{e}_1$ . Побудуємо жордановий ланцюжок векторів за правилом

$$\bar{e}_1 : A\bar{e}_1 = \lambda\bar{e}_1;$$

$$\bar{e}_2 : A\bar{e}_2 = \lambda\bar{e}_2 + \bar{e}_1;$$

...

$$\bar{e}_n : A\bar{e}_n = \lambda\bar{e}_n + \bar{e}_{n-1}.$$

Тоді матриця  $V$  матиме вигляд  $V = (\bar{e}_1, \bar{e}_2, \dots, \bar{e}_n)$ .

**Лема 3.** Справедлива наступна матрична рівність

$$VA'(t) = AVA(t). \quad (9)$$

*Доведення.* Візуально формули (6) і (9) однакові, однак слід зауважити, що матриці  $V$  і  $A(t)$  у цих формулах різні. Знову замість цієї рівності запишемо  $A'(t) = V^{-1}AVA(t)$  домноживши (9) на  $V^{-1}$ .

Матрицю  $A(t)$  можна записати  $\square(t) = \begin{pmatrix} 1 & t & \frac{t^2}{2!} & \dots & \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \\ 0 & 1 & t & \dots & \frac{t^{n-2}}{(n-2)!} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\lambda t} \\ e^{\lambda t} \\ e^{\lambda t} \\ \dots \\ e^{\lambda t} \end{pmatrix}$

Нехай  $H = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$ , тоді

$$\square'(t) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & t & \dots & \frac{t^{n-2}}{(n-2)!} \\ 0 & 0 & 1 & \dots & \frac{t^{n-3}}{(n-3)!} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\lambda t} \\ e^{\lambda t} \\ e^{\lambda t} \\ \dots \\ e^{\lambda t} \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 1 & t & \frac{t^2}{2!} & \dots & \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \\ 0 & 1 & t & \dots & \frac{t^{n-2}}{(n-2)!} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\lambda t} \\ e^{\lambda t} \\ e^{\lambda t} \\ \dots \\ e^{\lambda t} \end{pmatrix}$$

$$= HA(t) + \lambda A(t).$$

$$\begin{aligned} \text{З іншої сторони } V^{-1}AVA(t) &= V^{-1}(\lambda\bar{e}_1, \lambda\bar{e}_2 + \bar{e}_1, \dots, \lambda\bar{e}_n + \bar{e}_{n-1})A(t) = \\ &= V^{-1}(\lambda\bar{e}_1, \lambda\bar{e}_2, \dots, \lambda\bar{e}_n)A(t) + V^{-1}(0, \bar{e}_1, \dots, \bar{e}_{n-1})A(t) = \lambda V^{-1}VA(t) + HA(t) = \\ &= \lambda A(t) + HA(t). \end{aligned}$$

Порівнюючи праві частини останніх двох рівностей отримаємо потрібне. ■

**Теорема 2.** Квадратна матриця  $A$  із сталими коефіцієнтами розміру  $n \times n$ , яка має одне власне значення кратності  $n$ , є генератором  $(C_0)$ -напівгрупи операторів, яка для кожного  $x \in R^n$  діє за правилом

$$T_t x = VA(t)V^{-1}x.$$

*Доведення.* Спочатку доведемо, що  $\{VA(t)V^{-1}\}_{t \geq 0}$  визначає  $(C_0)$ -напівгрупу. Дійсно,  $T_0 x = VA(0)V^{-1}x = VE^{-1}x = x$ , тобто  $T_0$  діє як одиничний оператор. Далі  $T_t T_s x = VA(t)V^{-1}VA(s)V^{-1}x = VA(t)A(s)V^{-1}x$ , а оскільки

$$\square(t)\square(s) = \begin{pmatrix} e^{\lambda t} & te^{\lambda t} & \frac{t^2}{2!}e^{\lambda t} & \dots & \frac{t^{n-1}}{(n-1)!}e^{\lambda t} \\ 0 & e^{\lambda t} & te^{\lambda t} & \dots & \frac{t^{n-2}}{(n-2)!}e^{\lambda t} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{\lambda t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\lambda s} & se^{\lambda s} & \frac{s^2}{2!}e^{\lambda s} & \dots & \frac{s^{n-1}}{(n-1)!}e^{\lambda s} \\ 0 & e^{\lambda s} & se^{\lambda s} & \dots & \frac{s^{n-2}}{(n-2)!}e^{\lambda s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{\lambda s} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} e^{\lambda(t+s)} & (t+s)e^{\lambda(t+s)} & \frac{t^2}{2}e^{\lambda(t+s)} + ts e^{\lambda(t+s)} + \frac{s^2}{2}e^{\lambda(t+s)} & \dots & \left( \frac{s^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{ts^{n-2}}{(n-2)!} + \dots + \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} \right) e^{\lambda(t+s)} \\ 0 & e^{\lambda(t+s)} & (t+s)e^{\lambda(t+s)} & \dots & \left( \frac{s^{n-2}}{(n-2)!} + \frac{ts^{n-3}}{(n-3)!} + \dots + \frac{t^{n-2}}{(n-2)!} \right) e^{\lambda(t+s)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{\lambda(t+s)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\lambda(t+s)} & (t+s)e^{\lambda(t+s)} & \frac{(t+s)^2}{2!}e^{\lambda(t+s)} & \dots & \frac{(t+s)^{n-1}}{(n-1)!}e^{\lambda(t+s)} \\ 0 & e^{\lambda(t+s)} & (t+s)e^{\lambda(t+s)} & \dots & \frac{(t+s)^{n-2}}{(n-2)!}e^{\lambda(t+s)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & e^{\lambda(t+s)} \end{pmatrix} = \square(t+s).$$

Тоді  $T_t T_s x = V \Lambda(t+s) V^{-1} x = T_{t+s} x$ , тобто виконується напівгрупова властивість.

Відображення  $t \rightarrow V \Lambda(t) V^{-1} x$  для кожного  $x \in R^n$  є неперервним, оскільки неперервними є функції, які входять в матрицю  $\Lambda(t)$ . Отже,  $\{T_t\}_{t \geq 0} = \{V \Lambda(t) V^{-1}\}_{t \geq 0}$  -  $(C_0)$ -напівгрупа операторів.

Тепер доведемо, що генератором цієї напівгрупи є матриця  $A$ . Використовуючи означення генератора, а також твердження леми 3, можемо записати

$$\frac{d}{dt} T_t x \Big|_{t=0} = V \Lambda'(t) V^{-1} x \Big|_{t=0} = V \Lambda(t) V^{-1} x \Big|_{t=0} = V E V^{-1} x = A V V^{-1} x = A x.$$

Теорему доведено. ■

3. Розглянемо випадок, коли матриця  $A$  має  $k < n$  різних власних значень. У цьому випадку матрицю  $\Lambda(t)$  запишемо у вигляді

$$\square(t) = \begin{pmatrix} I_1(t) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & I_2(t) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & I_k(t) \end{pmatrix}$$

де  $I_j(t), j=1, \dots, k$  - жорданові клітки, кожна з яких має вигляд матриці (8). Нехай  $p_j$  позначає кратність власного значення  $\lambda_j$ .

Матрицю  $V$  побудуємо у вигляді  $V = (\overline{e_1}, \overline{e_{11}}, \dots, \overline{e_{1p_1-1}}, \dots, \overline{e_k}, \overline{e_{k1}}, \dots, \overline{e_{kp_k-1}})$ , де  $\overline{e_j}, j=1, \dots, k$  - власні вектори, а кожна з послідовностей  $\overline{e_j}, \overline{e_{j1}}, \dots, \overline{e_{jp_j-1}}$  утворює жордановий ланцюжок. Легко бачити, що

$$\square(t) \square(s) = \begin{pmatrix} I_1(t) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & I_2(t) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & I_k(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1(s) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & I_2(s) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & I_k(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1(t)I_1(s) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & I_2(t)I_2(s) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & I_k(t)I_k(s) \end{pmatrix}$$

Тобто множення матриць зводиться до множення жорданових блоків, кожен з яких відповідає одному власному значенню. Таким чином цей випадок зводиться до вище розглянутих. А саме, для нововведених матриць  $V$  і  $\Lambda(t)$  справедливою є загальна

**Теорема 3.** Квадратна матриця  $A$  із сталими коефіцієнтами розміру  $n \times n$  є генератором  $(C_0)$ -напівгрупи операторів, яка для кожного  $x \in R^n$  діє за правилом

$$T_t x = V \Lambda(t) V^{-1} x.$$

*One method of construction of the  $(C_0)$ -semigroups of operators, which are generating by square matrix, is considered in the article.*

[1] Голдштейн Д.А. Полуруппы линейных операторов и их приложения. -К.: Выща школа, 1989. - 347с.

[2] Шкіль М.І., Сотніченко М.А. Звичайні диференціальні рівняння. Навчальний посібник. - К.:Вища школа, 1992. -303 с.

Б.Я. Атаманюк

## ГІПЕРПРОСТОРИ НЕЧІТКИХ МНОЖИН

Доводиться одна теорема про геометричне представлення гіперпростору нечітких множин.

Необхідні означення можна знайти в працях [1] і [2].

**Означення 1.** Нечіткою множиною  $F$  над деякою універсальною множиною  $V$  називають:

- 1) у випадку дискретності  $V: F = \sum \mu(u_i) / u_i$ ,
- 2) у випадку неперервності  $V: F = \int \mu(u) / u$ , де  $\mu(u)$  –

ймовірність належності множині  $F$  елемента  $u$ .

**Означення 2.** Носієм нечіткої множини  $F$  назвемо сукупність тих елементів  $u \in V$ , для яких  $\mu(u) > 0$ .

**Означення 3.** Ядром нечіткої множини  $F$  називається сукупність усіх достовірних елементів, тобто

**Означення 4.** Множиною  $\alpha$ -рівня для нечіткої множини  $F$  називають

$$F_\alpha = \{u \in V / \mu(u) \geq \alpha\}.$$

Зауважимо, що для  $V = R$  (множини дійсних чисел) нечітка множина  $F$  називається нечітким числом. Запис:

$$\tilde{x} = \bigcup_{\alpha \in [0,1]} [\inf x_\alpha, \sup x_\alpha]$$

**Означення 5.** Трапецієвидною формою нечіткого числа називають четвірку:

$$\tilde{q} = \langle \inf q_0, \sup q_0, \inf q_1, \sup q_1 \rangle,$$

де параметри задаються так  $\inf q_0$  – це нижня грань нульового  $\alpha$ -рівня,  $\sup q_0$  – верхня грань нульового  $\alpha$ -рівня,  $\inf q_1$  – нижня грань одиничного  $\alpha$ -рівня,  $\sup q_1$  – верхня грань одиничного  $\alpha$ -рівня.

Функцію належності  $\mu$  можна задати формулою:

$$\mu(q) = \begin{cases} 0, \text{ якщо } q < \inf q_0; \\ \frac{q - \inf q_0}{\inf q_1 - \inf q_0}, \text{ якщо } \inf q_0 \leq q \leq \inf q_1; \\ 1, \text{ якщо } \inf q_1 \leq q \leq \sup q_1; \\ \frac{\sup q_0 - q}{\sup q_0 - \sup q_1}, \text{ якщо } \sup q_1 \leq q \leq \sup q_0; \\ 0, \text{ якщо } q > \sup q_0 \end{cases}$$

**Зауваження 1.** Якщо нечітке число задано в трапецієвидній формі:  $\tilde{q} = \langle \inf q_0, \sup q_0, \inf q_1, \sup q_1 \rangle$ , то його можна подати як

$$\bigcup_{\alpha \in [0,1]} [\inf q_\alpha, \sup q_\alpha],$$

де параметри  $\inf q_\alpha = \inf q_0 + (\inf q_1 - \inf q_0) \cdot \alpha$ , так само

$$\sup q_\alpha = \sup q_0 - (\sup q_0 - \sup q_1) \cdot \alpha.$$

**Означення 6.** Трикутною формою нечіткого числа назвемо трійку  $\tilde{q} = \langle \inf q, \sup q, \tilde{q} \rangle$  де параметри означають:  $\inf q$  – це нижня грань нечіткого числа на нульовому  $\alpha$ -рівні,  $\sup q$  – верхня грань нечіткого числа на нульовому  $\alpha$ -рівні, параметр  $\tilde{q}$  – значення нечіткого числа  $\tilde{q}$  на одиничному  $\alpha$ -рівні.

**Означення 7.** Друга назва ядра – оптимістична оцінка. Носій має другу назву – песимістична оцінка.

**Зауваження 2.** (перехід до  $\alpha$ -рівневого запису). Якщо задано нечітке число  $\tilde{q} = \langle \inf q, \sup q, \tilde{q} \rangle$ , то його можна подати у вигляді:

$$\tilde{q} = \bigcup_{\alpha \in [0,1]} [\inf q_\alpha, \sup q_\alpha],$$

де параметри задаються формулами:

$$\inf q_\alpha = \inf q + (\tilde{q} - \inf q) \cdot \alpha,$$

$$\sup q_\alpha = \sup q - (\sup q - \tilde{q}) \cdot \alpha,$$

причому функція належності записується формулою:

$$\mu(q) = \begin{cases} 0, \text{ якщо } q < \inf q; \\ 0, \text{ якщо } q > \sup q; \\ \frac{q - \inf q}{C - \inf q}, \text{ якщо } \inf q \leq q \leq C; \\ \frac{\sup q - q}{\sup q - C}, \text{ якщо } C \leq q \leq \sup q \end{cases}$$

**Зауваження 3.** Нечітке число  $\tilde{q}$  буде порядковою дугою. Нечітка множина  $\tilde{f}$  - також.

Виберемо в якості  $V$  підпростір компактних підмножин  $\text{exp}^C(I_2)$ , де  $I_2$  - гільбертів простір, хоча можна брати замість  $I_2$  - довільний зв'язний, локально-зв'язний, ніде не локально компактний, повний, сепарабельний, метричний простір. Кожна нечітка множина буде порядковою дугою. Позначимо простір нечітких множин в  $\text{exp}^C(I_2)$  через  $N^C(I_2)$ .

**Теорема.**  $N^C(I_2) = I_2$ .

**Доведення.** Використаємо критерій Торунчика: простір  $X$  гомеоморфний гільбертовому простору  $I_2$  тоді і тільки тоді, коли виконуються наступні умови:

- 1)  $X$  - польський, тобто повний, сепарабельний, метричний простір;
- 2)  $X - AR(m)$  - простір;
- 3) Для будь-якого відображення  $f: \sum K_i \rightarrow X$  зліченної диз'юнктної суми скінченних комплексів, для будь-якого покриття  $U \in \text{Cov}(X)$  існує відображення  $g: \sum K_i \rightarrow X$  таке, що  $(g, f) < U$ , тобто дані відображення  $U$  - близькі; і сімейство  $\{g(K_i); i \in N\}$  дискретне в  $X$ .

Якщо беремо  $N^C(I_2)$ , то з умови, що  $I_2$  - повний, сепарабельний, метричний простір випливає, що  $\text{exp}^C(I_2)$  - також. На  $N^C(I_2)$  вводиться метрика Хаусдорфа, тому простір  $N^C(I_2)$  - також польський. Належність  $N^C(I_2)$  класу  $AR(m)$ , перевіряється так само як і для порядкових дуг впорядкованих монотонно параметризацією Морса. Перевіримо умову дискретної апроксимації:

нафіксуємо довільне неперервне відображення  $f: \sum K_i \rightarrow N^C(I_2)$ , нафіксуємо довільне відкрите покриття  $U \in \text{Cov}(N^C(I_2))$ . З метризованості випливає паракомпактність, тому виберемо локально-скінченне відкрите покриття  $W$  підпростору  $N^C(I_2)$ , зірчасто вписане в  $U$ . Будуємо відображення  $g$  поетапно:

**I етап.** Нехай  $d$  - метрика на  $\text{exp}^C(I_2)$ . Нехай  $d_H$  - метрика Хаусдорфа на гіперпросторі нечітких множин  $N^C(I_2)$ . Нехай  $A$  - нечітка множина,  $A \in N^C(I_2)$ . Зафіксуємо деяке число  $\mu > 0$  і позначимо  $O_d(A, \mu) = \{C \in \text{exp}^C X: d(C, D) < \mu\}$  для деякого континуума  $D \in A$ . Позначимо також  $O_{d_H}(A, \mu) = \{B \in N^C(I_2): d_H(A, B) < \mu\}$ . Задаємо відображення  $\alpha: N^C(I_2) \rightarrow (0, \infty)$  формулою:

$$\alpha(A) = (1/2) \sup \left\{ \mu > 0: O_{d_H}(A, \mu) \subset W_1, \dots, W_k \right\}$$
. Тут  $W_1, W_2, \dots, W_k$  - це ті елементи локально-скінченного покриття  $W$ , які містять  $A$ . Відображення  $\alpha: N^C(I_2) \rightarrow (0, \infty)$  буде неперервним, бо ми береться по всіх  $W_1, W_2, \dots, W_k$ , що містять  $A$ .

Зуважимо, що для  $W$ -близькості двох відображень  $f$  і  $g: \sum K_i \rightarrow N^C(I_2)$  достатньо умови їх  $\alpha$ -близькості, тобто для будь-якого  $X$  має виконуватися  $d_H(f(x), g(x)) < \alpha(f(x))$ .

Доведемо це. За означенням відображення  $\alpha$  існує таке число  $\mu_0 > 0$ , що  $\alpha(f(x)) = \mu_0 / 2$ , де  $O_{d_H}(f(x), \mu_0) \subset W_1, W_2, \dots, W_k$ .

Але  $O_{d_H}(f(x), \mu_0) = \{B \in N^C(I_2): d_H(B, f(x)) < \mu_0\}$ . Якщо  $d_H(f(x), g(x)) \leq \alpha(f(x)) = (1/2)\mu_0$ , то тим більше  $d_H(f(x), g(x)) < \mu_0$ ,

отже  $g(x) \in O_{d_H}(f(x), \mu_0) \subset W_1, W_2, \dots, W_k$ . Тобто відображення  $f$  і  $g$  будуть  $W$ -близькими.

**II етап.** Враховуючи локальну лінійну зв'язність простору  $\exp^C(I_2)$  задаємо відображення  $\tilde{\beta}(A): N^C(I_2) \rightarrow (0, \infty)$  формулою:  $\tilde{\beta}(A) = \sup\{\mu > 0: \text{існує таке } \varepsilon, \varepsilon < (1/2)\alpha(A), \text{ що як тільки континуум } C \in O_d(A, \mu), \text{ то в } \exp^C(I_2) \text{ існує дуга } J \text{ діаметру меншого за } \varepsilon, \text{ яка з'єднує континуум } C \text{ з деяким континуумом } K \in A\}$ .

Перевіримо, що так побудоване відображення буде напівнеперервним знизу. Нехай  $0 < r < \tilde{\beta}(A)$ . Треба довести, що існує такий окіл  $U_{d_H}(A, \delta)$ , що  $r < \tilde{\beta}(B)$  для будь-якої нечіткої множини  $B \in U_{d_H}(A, \delta)$ . З означення  $\sup$  випливає, що існує таке  $\mu$ , яке задовольняє нерівність  $r < \mu < \tilde{\beta}(A)$  і існує таке  $\varepsilon < (1/2)\alpha(A)$ , що як тільки континуум  $C \in O_d(A, \mu)$ , то існує дуга  $J$ , яка з'єднує  $C$  з деяким континуумом  $K \in A$ , причому  $\text{diam} J < \varepsilon$ . Зафіксуємо  $\varepsilon_1$  таке, щоб виконувалася нерівність  $\varepsilon < \varepsilon_1 < (1/2)\alpha(A)$ . Тоді з неперервності  $\alpha$  випливає напівнеперервність знизу функції  $\alpha$ , тобто існує таке  $\delta_1 > 0$ , що з нерівності  $\varepsilon_1 < (1/2)\alpha(A)$  випливає  $\varepsilon_1 < (1/2)\alpha(B)$  для будь-якої нечіткої множини  $B \in U_{d_H}(A, \delta_1)$ . Далі, для числа  $\varepsilon_1 - \varepsilon$ ,

враховуючи, що простір  $\exp^C(I_2)$  лінійно-зв'язний, а дуга  $A$  – компактна, маємо: існує таке  $\delta_2 > 0$ , що будь-який континуум  $K \in A$  з'єднується деякою дугою  $K$  діаметру меншого за  $\varepsilon_1 - \varepsilon$  з деяким континуумом  $K_1 \in B$ , де  $B \in U_{d_H}(A, \delta_2)$ . Задаємо

$\delta < \min\{\delta_1, \delta_2, \delta_3\}$ , де  $\delta_3 = \mu - r$ . Зафіксуємо довільну нечітку множини  $B \in O_{d_H}(A, \delta)$ . Нехай  $\eta = \mu - \delta$ . Оскільки за вибором

$\delta < \mu - r$ , то  $\eta > r$ . Вибираємо довільний континуум  $C \in O_d(B, \eta)$ . Ясно, що  $C \in O_d(A, \mu)$ , тому існує дуга  $J$  діаметру меншого за  $\varepsilon$ , яка

з'єднує  $C$  з континуумом  $K \in A$ . Задаємо  $M = J(2t)$ , якщо  $t \in [0, 1/2]$  і задаємо  $M = \square(2t-1)$ , якщо  $t \in [1/2, 1]$ , де дуга  $\square$  з'єднує континуум  $K$  з деяким континуумом  $K_1 \in B$ , причому  $\text{diam} \square < \varepsilon_1 - \varepsilon$ . Тоді

$$\text{diam} M \leq \text{diam} J + \text{diam} \square, K < \varepsilon + (\varepsilon_1 - \varepsilon) = \varepsilon_1 < (1/2)\alpha(B).$$

Оскільки  $r < \eta$ , то  $r > \sup\{\eta\}$ , тобто  $r < \tilde{\beta}(B)$  для будь-якої нечіткої множини  $B \in O_{d_H}(A, \delta)$ . А це якраз означає, що відображення  $\tilde{\beta}$  напівнеперервне знизу. Звідси випливає, що існує неперервна функція  $\beta: N^C(I_2) \rightarrow (0, \infty)$  така, що для будь-якої нечіткої множини вірно:  $0 < \beta(A) < \tilde{\beta}(A)$  і, як тільки  $C \in O_d(A, \beta(A))$ , то в  $\exp^C(I_2)$  існує дуга  $J$  діаметру меншого за  $(1/2)\alpha(A)$ , яка з'єднує континуум  $C$  з деяким континуумом  $K \in A$ .

**III етап.** Триангулюємо кожний поліедр  $K_i$  так, щоб відображення  $f: \sum K_i \rightarrow N^C(I_2)$  задовольняло на кожному сімплексі  $\Delta$  умови:

- 1)  $\text{diam}(f(\Delta)) < (1/2)\inf_{\Delta}(\beta \circ f)$ , де  $\text{diam} f(\Delta) = \sup\{d_H(f(x_1), f(x_2))\}$  для всіх  $x_1, x_2 \in \Delta$ ;
- 2)  $\sup_{\Delta} \alpha \circ f < (3/2)\inf_{\Delta} \alpha \circ f$ ;
- 3)  $\sup_{\Delta} \beta \circ f < 2\inf_{\Delta} \beta \circ f$ .

**IV етап.** Розглянемо для будь-якого  $n \in \mathbb{N}$  таке локально-зліченне відкрите покриття  $\zeta_n \in \text{Cov}(\exp^C(I_2))$ , що  $\text{mesh} \zeta_n < 1/n$ .

Оскільки простір  $\exp^C(I_2)$  – сепарабельний і ніде не локально-компактний, то покриття  $\zeta_n$  зліченне і в кожному його елементі  $V$  можна вибрати зліченну дискретну підмножину  $\Omega_V$ . Позначимо

$Z(n) = \cup\{\Omega_V \subset V \in \zeta_n\}$ . За рахунок зліченності та локальної зліченності покриття  $\zeta_n$  множина  $Z(n)$  буде зліченною дискретною підмножиною в  $\exp^C(I_2)$ .

**V етап.** Задаємо відображення  $g: \sum K_i \rightarrow N^c(12)$  спочатку в кожній вершині поліедра  $K_i$ . Для вершини  $P$  вибираємо  $n_P = \min\{n \in N: 1/n < (1/4)\beta \circ f(P)\}$ . Вибираємо точку  $Z_P$  так, щоб  $d_H(Z_P, f(P)) < 1/n_P$ , де відстань  $d_H(Z_P, f(P)) = d_H(Z_P, \gamma(I)) = \min_{t \in [0,1]} \{d(Z_P, \gamma(t))\}$ , де  $\gamma(I) = f(P)$  – нечітка множина. Оскільки за вибором число  $n_P$  було  $1/n_P < (1/4)\beta \circ f(P)$ , то  $Z_P \in O_d(f(P), \beta \circ f(P))$ . Причому з умови  $Z_P \in O_d(f(P), \beta \circ f(P))$  випливає, що в  $exp^c(12)$  існує дуга  $J$  діаметру меншого за  $(1/2)\alpha \circ f(P)$ , яка з'єднує континуум  $Z_P$  з деяким континуумом  $C = \gamma(t_0) \in f(P)$ . Позначимо  $D_P = \bigcup\{J(t): t \in [0,1]\}$ . Цей континуум містить  $C = \gamma(t_0)$ . За теоремою Борсука-Мазуркевича існує порядкова дуга із континуумів  $\delta_P(I)$ , яка з'єднує континууми  $C = \delta_P(0)$  та  $D_P = \delta_P(1)$ . Використавши параметризацію Морса, можна вважати дану порядкову дугу нечіткою множиною. Зауважимо, що  $g(P)$  буде континуумом, бо обидва доданки містять  $C = \gamma_P(t_0) = \delta_P(0)$ . Використавши знову ту ж параметризацію Морса можна вважати, що  $g(P)$  в такому означенні буде нечіткою множиною. Очевидно, що  $g(P) \ni f(P)$ , а також  $d_H(g(P), f(P)) \leq \text{diam } J < (1/2)\alpha(f(P))$ . Так само задається значення  $g$  в  $q$  вершині при відповідному  $Z_q$  та дузі  $\square$ , яка з'єднує  $Z_q$  з континуумом  $K \in f(q)$ . Отже у вершинах  $p$  і  $q$  функція  $g$  задана. Продовжуємо відображення  $g$  на весь відрізок  $[p, q]$ . Нехай  $\tau \in [p, q]$ . За нерівністю трикутника маємо  $d_H(Z_P, f(\tau)) \leq d_H(Z_P, f(P)) + d_H(f(P), f(\tau))$ . Тут перший доданок буде не більший від  $(1/4)\beta \circ f(P)$  за нерівністю  $d_H(Z_P, f(P)) \leq 1/n_P \leq (1/4)\beta \circ f(P)$ . Другий доданок за умовою 1) на триангуляцію поліедрів буде не більший як  $(1/2)\inf_{[p,q]} \beta \circ f$ . Тому одержимо нерівність:  $d_H(Z_P, f(\tau)) \leq (1/4)\beta \circ f(P) + (1/2)\inf_{[p,q]} \beta \circ f$ . Далі за

умовою 2) на триангуляцію поліедрів маємо:  $d_H(Z_P, f(\lambda)) \leq 2(1/4)\inf \beta \circ f + (1/2)\inf \beta \circ f \leq \beta \circ f(\tau)$ , тобто  $d_H(Z_P, f(\lambda)) \leq \beta \circ f(\tau)$ . Тому існує дуга  $K$  в  $exp^c(12)$ , яка з'єднує континуум  $Z_q$  з деяким континуумом  $K \in f(\tau)$  діаметру меншого за  $(1/2)\alpha \circ f(\tau)$ . Нехай тепер  $C = \gamma(t_1)$ ,  $K = \gamma(t_2)$ ,  $t_1 \leq t_2$  для визначеності. Позначимо  $D_p = \bigcup\{J(t): t \in [0,1]\}$  і позначимо  $D_q = \bigcup\{K(t): t \in [0,1]\}$ . За теоремою Борсука-Мазуркевича існують порядкові дуги  $\delta_P(I)$  та  $\delta_q(I)$  такі, що  $\delta_P(0) = C = \gamma_\tau(t_1)$ ,  $\delta_q(0) = K = \gamma_\tau(t_2)$ ,  $\delta_P(1) = D_p$ ,  $\delta_q(1) = D_q$ . Застосовуючи параметризацію Морса, будемо вважати ці порядкові дуги нечіткими множинами. Задаємо  $g(\tau) = \gamma_\tau(3t)$ , якщо  $t \in [0, 1/3]$ ,  $g(\tau) = \gamma_\tau(1) \cup \delta_P(3t-1)$ , якщо  $t \in [1/3, 2/3]$ . Задаємо також  $g(\tau) = \gamma_\tau(1) \cup \delta_P(1) \cup \delta_q(3t-2)$ , якщо  $t \in [2/3, 1]$ . Очевидно, що  $f(\tau) \in g(\tau)$ , а також  $d_H(g(\tau), f(\tau)) < (1/2)\alpha \circ f(\tau)$ .

Задаємо відображення  $g$  на відрізку  $[p, q]$  формулами:

(1) якщо  $t \in [0, 1/4]$ ,  $f(P) = \gamma_P(1)$ , то

$$g((1-t)p + t\tau) = \gamma_P(1) \cup \{\delta_P(\xi) \cup \delta_P(1): 0 \leq \xi \leq 1-4t\}.$$

Зауважимо, що  $\delta_P(\xi) \cap \gamma_P(1) = C$ , тому  $\delta_P(\xi) \cup \gamma_P(1)$  буде континуумом.

В результаті при  $t=1/4$  маємо:

$$g((3/4)p + (1/4)\tau) = \gamma_P(1) \cup \delta_P(0) \cup \gamma_P(1) = \gamma_P(1).$$

(2) якщо  $t \in [1/4, 1/2]$ , то

$$g((1-t)p + t\tau) = \bigcup\{f((2-4\theta)p + (4\theta-1)\tau): 0 \leq \theta \leq t\}.$$

(3) якщо  $t \in [1/2, 3/4]$ , то  $g$  задаємо формулою:

$$g((1-t)p + t\tau) = \bigcup\{f((1-\theta)p + \theta\tau): 4t-2 \leq \theta \leq 1\}.$$

(4) якщо  $t \in [3/4, 1]$ , то  $g$  задаємо формулою:

$$g((1-t)p + t\tau) = \gamma_\tau(1) \cup \{\gamma_\tau(1) \cup \delta_P(2\xi): \xi \leq 4t-3, \text{ де}$$

$$0 \leq 4t-3 \leq 1/2\} \cup \{\gamma_\tau(1) \cup \delta_P(1) \cup \delta_q(2\xi-1): \xi \leq 4t-3, 1/2 \leq 4t-3 \leq 1\}$$

Логічно задається відображення  $g$  на відрізку  $[\tau, q]$ .

Неперервність відображення  $g$  досягається за побудовою.

Умова  $f(y) \subset g(y)$  для будь-якого  $y \in [p, q]$  також очевидна за побудовою.

Крім того,  $d_H(f(y), g(y)) \leq d_H(f(y), f(\tau)) + d_H(f(\tau), g(\tau)) \leq \text{diam}[p, q] + d_H(f(\tau), g(\tau))$ .

Розглянемо другий доданок. У випадках (3) та (4), коли  $g(y) = f(\tau)$ , а також коли

$$g(y) = f(\tau) \cup \delta_p(I) \cup \delta_q(I)$$

з відповідною впорядкованістю з допомогою параметризації Морса, рівність  $d_H(f(\tau), g(y)) \leq (1/2)\alpha \circ f(y)$

досягається за рахунок того, що діаметр дуг не більший як  $(1/2)\alpha \circ a(y)$ . В результаті одержимо:

$$d_H(f(\tau), g(y)) \leq (1/2) \sup_{[p, q]} \alpha(f).$$

Позначимо її символом (§). У випадку (1) маємо  $d_H(f(y), g(y)) \leq d_H(f(y), f(P)) + d_H(f(P), g(y)) \leq$

$$\leq \text{diam}[p, q] + (1/2) \sup_{[p, q]} \alpha \circ f$$

У випадку (2) маємо:  $d_H(f(y), g(y)) \leq \text{diam} f[p, q]$ . Отже, для будь-якого  $y \in [p, q]$  справедлива нерівність:  $d_H(f(y), g(y)) \leq \text{diam} f[p, q] + (1/2) \sup_{[p, q]} \alpha \circ f$ .

Враховуючи умови (1) та (3) на триангуляцію дістанемо  $d_H(f(y), g(y)) \leq (1/2) \inf_{[p, q]} \beta(f) + (1/2)(3/2) \inf_{[p, q]} \alpha \circ f < (1/2)\beta(f(y)) + (3/4)\alpha(f(y))$

Далі, згідно з означенням  $\beta(f(y)) \leq (1/2)\alpha(f(y))$ , тому  $d_H(f(y), g(y)) < (1/4)\alpha \circ f(y) + (3/4)\alpha(f(y)) = \alpha(f(y))$ .

**VII етап.** Продовжуємо відображення  $g$  на весь поліедр  $K_1$  за допомогою наступної леми.

**Лема (#).** Нехай  $B^{k+1}$  -  $(k+1)$ -вимірна куля, яка обмежена сферою  $S^k$ ,  $k \geq 1$ . Нехай  $f: B^{k+1} \rightarrow N^c(I_2)$  та  $g: S^k \rightarrow N^c(I_2)$  - такі два відображення, що для будь-якого  $s \in S^k$  вірно  $f(s) \subset g(s)$ . Тоді існує таке продовження відображення  $g$  до відображення  $G: B^{k+1} \rightarrow N^c(I_2)$ , що  $f(b) \subset G(b)$  для будь-якого  $b \in B^{k+1}$ . Справді, нехай  $f$  та  $g$  задані відображення. Нехай  $Z_0$  - центр кулі

$B^{k+1}$ , а відображення  $r: B^{k+1} \rightarrow \text{exp}^c(S^k)$  - континуумзначна ретракція,  $r(Z_0) = S^k$ , а якщо  $\xi \neq Z_0$ , то  $r(\xi)$  - континуум на  $S^k$ .

Нехай  $\mu_\alpha: I \rightarrow N^c(I_2)$  - параметризація Морса. Позначимо  $A(\xi, t) = \bigcup_\alpha \{\mu_\alpha(t) : \alpha \in g(r(\xi))\}$ . Зауважимо, що параметризація дуги  $\alpha$   $\mu$ -довжиною Морса позначається через  $\{\mu_\alpha(t)\}$ , при цьому  $t$  пробігає проміжок  $[0, \mu_\alpha]$ . Оскільки різні дуги мають різні  $\mu$ -довжини Морса, то при взятті об'єднання  $\bigcup_\alpha$  необхідно робити нормування, яке досягається, коли в якості параметра брати не  $t$  а  $t/\mu_\alpha$ . Зауважимо також, що  $\xi \in B^{k+1}$ . Позначимо

$U(\xi, t) = \bigcup_\beta \{\mu_\beta(t) : \beta \in f(p)\}$ , де  $p$  - множина точок кулі  $B^{k+1}$ , яка обмежена сферою  $S^k$ ,  $S(Z_0, \xi)$  та конусом над  $r(\xi)$  з вершиною  $Z_0$ .

Позначимо  $G(\xi) = \{A(\xi, t) \cup B(\xi, t) : t \in I\}$ . Зауважимо, що  $G(\xi, t) = A(\xi, t) \cup B(\xi, t)$  - континуум, бо  $A(\xi, t) \cap B(\xi, t) = \bigcup_\beta \{\mu_\alpha(t) : \beta \in f(r(\xi))\}$ , адже для будь-якого  $s \in r(\xi)$  справедливе включення  $f(s) \subset g(s)$ . Зауважимо також, що  $U(\xi)$  буде порядковою дугою, бо  $A(\xi) = \{A(\xi, t) : t \in I\}$  - порядкова дуга і  $B(\xi) = \{B(\xi, t) : t \in I\}$  - також. Більше того,  $G(t)$  буде нечіткою множиною, бо вона впорядкована параметризацією Морса по простанню. Далі, для будь-якого  $\xi \in B^{k+1}$  вірно включення  $f(\xi) \subset G(\xi)$ , оскільки  $f(\xi) = \beta \in f(p)$ . Тому  $\mu_{f(\xi)}(t) \in B(\xi, t) \in G(\xi, t)$ , отже  $f(\xi) \in G(\xi)$ . Використаємо очевидні леми із [1].

**Лема 1.** Об'єднання довільного бікомпактного сімейства  $K$  бікомпактних множин простору  $X$  само бікомпактне.

**Лема 2.** Об'єднання довільного зв'язного сімейства зв'язних множин простору  $X$  само зв'язне в  $X$ .

**Лема 3.** Якщо задана параметризація Морса  $\mu: I \rightarrow Y$  і задана функція  $\phi: I \times N^c Y \rightarrow Y$  формулою  $\phi(t, \mu) = \mu(t)$ , то функція  $\phi$  неперервна за обома аргументами.

**Лема 4.** Для будь-якого відображення  $f: X \rightarrow \text{Set} Y$  відображення  $(\text{Set } f)(A): \text{Set } X \rightarrow \text{Set } Y$ , яке задається формулою  $(\text{Set } f)(A) = \bigcup \{f(a): a \in A\}$  буде неперервним, якщо неперервне само  $f$ . Отже, щоб довести лему (#) зауважимо, що за лемою 3 та 4 побудована функція  $G$  буде неперервною, а за лемою 1 та 2 завдяки застосуванню параметризації Морса значення  $G(\xi)$  міститься в просторі  $N^c(12)$  для будь-якого  $\xi \in B^{k+1}$ . Лема (#) доведена.

Продовжуємо доведення основної теореми. Аналогічно задаємо відображення  $G$  на довільному поліедрі  $K_i$  з тією умовою, що точки  $Z_p$  вибираються із множини  $Z(n_p) \setminus \bigcup \{G(y): y \in K_1, K_2, \dots, K_{i-1}\}$ . Отже, образи  $G(K_1), G(K_2), \dots, G(K_n)$  діз'юнктні за побудовою.

**VIII етап.** Перевіримо близькість  $(G, f) < U$ . Для цього досить підтвердити оцінку:  $d_H(f(y), G(y)) < \alpha(f(y))$ . Вводимо позначення  $f_y = \bigcup \{f(\tau): \tau \in [p, q]\}$  – ребро симплекса  $\Delta$ , який містить  $r(y)$ . Тоді за нерівністю трикутника  $d_H(f(y), G(y)) \leq d_H(f(y), f_y) + d_H(f_y, G(y)) \leq$  за умовою (1) на триангуляцію поліедрів  $\leq (1/2) \inf_{\Delta} \beta \circ f +$  за нерівністю (\$)  $+ (1/2) \sup_{\Delta} \alpha \circ f \leq (1/2) \beta \circ f(y) +$  за умовою (3) на триангуляцію поліедрів  $+ (1/2)(3/2) \inf \alpha \circ f \leq (3/4) \alpha \circ f(y) +$  за означенням відображення  $\beta + (1/2)(1/2) \alpha \circ f(y) = \alpha \circ f(y)$ . Отже, близькість  $(G, f) < W$ , а значить і близькість  $(G, f) < U$  доведено.

Нагадаємо, що образи  $G(K_1), G(K_2), \dots, G(K_n)$  діз'юнктні за побудовою. Перевіримо їх дискретність. Допустимо від супротивного: нехай існує точка  $a \in N^c(12)$ , в будь-якому околі  $O(q)$  якої існує елемент із сімейства  $G(K_i)$ , тобто існує збіжна послідовність  $G(y_{n_i}) \rightarrow a$ , де  $y_{n_i} \in K_{n_i}$ . Для зручності нехай  $n_i = i$ , тобто  $G(y_i)$  прямує до  $a$ , де  $y_i \in K_i$ . Зауважимо, що кожна нечітка множина  $G(y_i)$  містить точку  $Z_i \in Z(n_{p_i})$  для деякої вершини  $p_i$  носія  $\Delta_i$  точки  $y_i$ . Покажемо, що  $\beta(f(p_i)) \rightarrow 0$ . Оскільки  $n_p = \min\{n \in N: (1/n) \leq (1/4) \beta(f(p))\}$ , то досить установити збіжність

$n_{p_i} \rightarrow \infty$ . Допустимо знову від супротивного: нехай  $n_{p_i}$  не збігається до  $\infty$  при  $i \rightarrow \infty$ .

Тоді існує деяка підпослідовність  $\{n_{p_{i_j}}\}$ , що обмежена деяким числом  $k \in N$ . Розглянемо  $\bigcup_{n=1}^k Z(n)$ . Воно буде дискретним як значення об'єднання дискретних підмножин у просторі  $N^c(12)$ . Але  $O(y_{i_j}) \rightarrow a$ , де  $a \in N^c(12)$ . Тому послідовність  $\{Z_{i_j}\}$  збігається до деякої нечіткої множини – елемента простору  $N^c(12)$ . Тут  $Z_{i_j} \cap (\bigcup_{n=1}^k Z(n) \cap G(y_{i_j}))$ . Одержуємо протиріччя з дискретністю множини  $\bigcup_{n=1}^k Z(n)$  в точці  $b \in N^c(12)$ . Отже,  $n_{p_i} \rightarrow \infty$ , значить  $\beta(f(p_i)) \rightarrow 0$ . З другого боку, оскільки  $f(y_i) \subset G(y_i)$  для довільного  $i \in N$ , то існує збіжна підпослідовність  $\{f(y_{i_j})\}$  до точки  $a_0 \in a \in N^c(12)$ . Тому  $\beta \circ f(y_{i_j}) \rightarrow \beta(a_0) > 0$ . Але тоді  $\beta(f(p_{i_j})) \geq \inf_{\Delta_{i_j}} \beta \circ f \geq (1/2) \sup_{\Delta_{i_j}} \beta \circ f \geq (1/2) \beta \circ f(y_{i_j})$  яке, в свою чергу, прямує до  $(1/2) \beta(a_0) > 0$ . А це означає, що  $\beta \circ f(y_{i_j})$  не збігається до 0. Протиріччя.

Отже сімейство  $\{G(K_i)\}$  буде дискретним у просторі  $N^c(12)$ .

Таким чином, всі умови критерія Торунчика виконані і, згідно критерію, гіперпростір нечітких множин  $N^c(12)$  буде гомеоморфний гільбертовому простору  $l_2$ . Теорема доведена.

*One theorem about geometric realization of hyperspace of fuzzy sets is proved.*

[1] Атаманюк Б.В. Гильбертово пространство как гиперпространство порядковых и континуальной экспоненты. – В кн. Кардинальные инварианты и отображения топологических пространств. Сборник тр., Ижевск, 1989. – С.53-55.

[2] Рилштейн А.П., Штовба С.Д. Нечётная надёжность алгоритмических процессов. – Винница: Континент – ПРИМ, 1997.



Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський

### КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОНІВ У ПЛІВКАХ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ ПІД ВПЛИВОМ НИЗЬКИХ ТИСКІВ КИСНЮ

На основі уявлень про утворення і розпад у плівках телуриду свинцю нейтральних комплексів власних дефектів і легувальної домішки кисню  $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0$  і  $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-})^0$  пояснюється кінетика концентрації електронів у плівках *n*-PbTe, спостережувана при низьких тисках кисню ( $10^{-7}$ - $10^{-2}$  Па) і кімнатній температурі. Із порівняння теоретичних і експериментальних результатів визначені кінетичні параметри двох різних типів комплексів.

#### І. Вступ

Взаємодія плівок халькогенідів свинцю з киснем вивчається у зв'язку із застосуванням їх в якості приймачів і джерел інфрачервоного випромінювання [1-4]. Електронні процеси, які відбуваються на поверхні або у поверхневому шарі плівок з участю кисню суттєво впливають також на термоелектричні властивості цих матеріалів [1,2].

В роботі [5] проведено детальне експериментальне дослідження кінетики поверхневої концентрації електронів у плівках PbTe при низьких тисках кисню і кімнатній температурі.

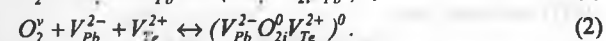
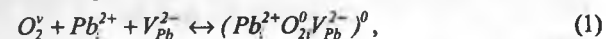
Метою нашої роботи є вивчення кінетики електронів з урахуванням нещодавно визначеного спектра зарядових станів власних атомних дефектів у плівках PbTe [6] і сучасних уявлень про комплексоутворення у напівпровідниках [2, 7-10].

#### II. Кінетика електронів і комплекси власних дефектів з киснем у плівках *n*-PbTe

Плівки PbTe товщиною 50 нм вирощували у вакуумі  $2,7 \cdot 10^{-8}$  Па на слюдяних підкладках [4,5]. При швидкості росту більшу за 0,1 нм/с плівки мали концентрацію носіїв, близьку до власної. Внаслідок зменшення швидкості росту нижче 0,1 нм/с отримували плівки *n*-типу провідності. Регулюючи швидкість росту, можна отримати плівки (з концентрацією електронів  $1 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) для використання в дослідях з адсорбції кисню. Кінетику адсорбції визначали за зміною концентрації носіїв у плівках під час експозиції в кисні при кімнатній

температурі. При низьких тисках ( $10^{-7}$ - $10^{-2}$  Па) в систему напускали спеціально очищений кисень. Легувальний вплив кисню в цьому діапазоні тисків автори [5] описували за допомогою моделі "мобільних дефектів", згідно якої міжвузловинні атоми свинцю (донори) дифундують (при наявності кисню) з об'єму плівки до поверхні, де вони взаємодіють з атомами кисню. При цьому для випадку кімнатних температур припускалось достатньо велике значення коефіцієнта дифузії міжвузловинних атомів свинцю, яке суттєво перевищує дійсні значення коефіцієнта самодифузії свинцю в PbTe [1,2].

В роботі [6] на основі кристалохімічного і термодинамічного розгляду, пов'язаного із законом діючих мас, було визначено спектр зарядових станів власних атомних дефектів у катіонній підґратці плівок PbTe. Переважаючи в ній дефекти – двозарядні вакансії і міжвузловинні атоми свинцю ( $V_{Pb}^{2-}$ ,  $Pb_i^{2+}$ ), їх концентрації сягають  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В аніонній підґратці важливу роль відіграють вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$  [2]. При легуванні домішкою кисню в цих умовах досить імовірним [10] є утворення і розпад комплексів власних атомних дефектів з киснем, що може призвести до процесів [11] з аномально великим ефективним коефіцієнтом дифузії. Для дослідження кінетики електронів і комплексів, які будемо вважати взаємопов'язаними, використовуємо метод квазіхімічних реакцій [11,12]. Це дозволить описати експериментальні результати, не звертаючись до моделі "мобільних дефектів" з нереальним коефіцієнтом дифузії. Припустимо, що при взаємодії кисневого газу  $O_2$  з плівкою *n*-PbTe утворюються нейтральні комплекси переважаючих власних дефектів плівки з молекулою кисню  $O_{2i}^0$  у міжвузловині  $(Pb_i^{2+}O_{2i}^0V_{Pb}^{2-})^0$  і  $(V_{Pb}^{2-}O_{2i}^0V_{Te}^{2+})^0$  – згідно реакціям:

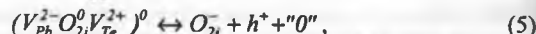
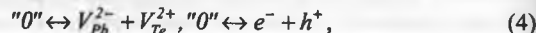


При зіставленні у подальшому результатів розрахунку кінетики електронів з експериментом виявляється, що реакції (2) з утворенням власних комплексів, що містять дві вакансії (по одній від кожної підґратки), характерні для області самих низьких тисків кисню  $P_{O_2} \ll 10^{-4}$  Па, а при тисках  $10^{-4}$  Па  $P_{O_2} \sim 10^{-2}$  Па домінують реакції (1) з утворенням комплексів, що містять пару Френкеля у катіонній підґратці.

Розглянемо спочатку випадок самих низьких тисків кисню, що відповідає реакції (2). Кінетика цієї реакції визначається рівнянням

$$\frac{d}{dt} [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] = k_1 P_{O_2} [V_{Pb}^{2-}] [V_{Te}^{2+}] - [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] \tau_i^{-1}, \quad (3)$$

де  $k_1$  і  $\tau_i^{-1}$  – константи реакції; квадратними дужками [...] позначено концентрації компонентів реакції. Врахуємо також квазіхімічні реакції, які відбуваються в самій плівці



і пов'язані з рекомбінацією вільних вакансій і носіїв струму (4), а також з процесами розпаду комплексів за двома каналами (5) і (6). У припущенні [11], що швидкість цих процесів суттєво більша за швидкість реакції (2), яка описує взаємодію газу з плівкою, можна вважати, що концентрації компонентів в (4)-(6) в кожний момент часу дорівнюють їх стаціонарним або навіть термодинамічно рівноважним значенням при даній температурі:

$$[V_{Pb}^{2-}] [V_{Te}^{2+}] = K_s; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (7)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]} = K_v; \quad \frac{[O_i^-]^2(p_0 + \Delta p)^2}{[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]} = K_v'; \quad (8)$$

де  $K_i = n_0 p_0$ ,  $K_s$ ,  $K_v$  і  $K_v'$  – константи реакцій (4)-(6);  $n_0$  і  $p_0$  – значення концентрацій носіїв струму до взаємодії плівки з киснем. Внаслідок акцепторної дії (5), (6) кисневих комплексів концентрація електронів у плівці зменшується на величину  $\Delta n > 0$ , а концентрація дірок збільшується на  $\Delta p$ .

Враховуючи умову електронейтральності, маємо:

$$[O_{2i}^-] + [O_i^-] = \Delta n + \Delta p. \quad (9)$$

Із (7) випливає, що

$$\Delta p = p_0 \Delta n / (n_0 - \Delta n). \quad (10)$$

Підставляючи з (8) значення  $[O_{2i}^-]$ ,  $[O_i^-]$  і (10) в (9), отримаємо:

$$\frac{\Delta n(n_0 + p_0 - \Delta n)}{(n_0 - \Delta n)^2} = \frac{K_v}{K_i} [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] + \frac{(K_v')^{1/2}}{K_i} [V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]^{1/2}, \quad (11)$$

звідки видно, що кінетика електронів  $\Delta n(t)$  визначається кінетикою комплексів, тобто рівнянням (3). Покладаючи, що при  $t=0$  (початок

взаємодії плівки у кисні), концентрація комплексів  $[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}]|_{t=0} = 0$ , знаходимо:

$$[V_{Pb}^{2-} O_{2i}^0 V_{Te}^{2+}] = \tilde{k}_1 P_{O_2} \tau_i (1 - e^{-t/\tau_i}), \quad (12)$$

де  $\tilde{k}_1 = k_1 K_s$ . Тоді з (11) і (12) випливає, що при тисках кисню  $P_{O_2} < 10^{-4}$  Па

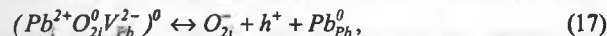
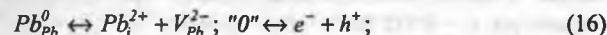
$$\Delta n(t) = \frac{1}{2} [1 + f(t)]^{-1} \{ n_0 [1 + 2f(t)] + p_0 - [(n_0 + p_0)^2 + 4n_0 p_0 f(t)]^{1/2} \}, \quad (13)$$

де

$$f(t) = A_v P_{O_2} \tau_i (1 - e^{-t/\tau_i}) + B_v (P_{O_2} \tau_i)^{1/2} (1 - e^{-t/\tau_i})^{1/2}, \quad (14)$$

$$A_v = K_i^{-1} K_v \tilde{k}_1, \quad B_v = K_i^{-1} (K_v' \tilde{k}_1)^{1/2}. \quad (15)$$

При більших тисках кисню  $10^{-4}$  Па.  $P_{O_2} \cdot 10^2$  Па, коли утворюються комплекси з паровою Френкеля у катіонній підгратці згідно (1), потрібно врахувати, замість (4)-(6), такі квазіхімічні реакції в плівці:



які відбуваються швидше, ніж реакція (1). Тоді для концентрацій учасників реакцій (16), (17) і (1) маємо:

$$[Pb_i^{2+}] [V_{Pb}^{2-}] = K_F; \quad (n_0 - \Delta n)(p_0 + \Delta p) = K_i; \quad (18)$$

$$\frac{[O_{2i}^-](p_0 + \Delta p)}{[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}]} = K; \quad [O_{2i}^-] = \Delta n + \Delta p; \quad (19)$$

$$\frac{d}{dt} [Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}] = k_2 P_{O_2} [Pb_i^{2+}] [V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}] \tau_2^{-1}, \quad (20)$$

$$[Pb_i^{2+} O_{2i}^0 V_{Pb}^{2-}]|_{t=0} = 0;$$

де  $K_F$ ,  $K$ ,  $k_2$  і  $\tau_2^{-1}$  – константи реакцій. З (18)-(20) неважко отримати, що у вказаному діапазоні тисків кінетика електронів  $\Delta n(t)$  визначається також формулою (13) із заміною тільки  $f(t) \rightarrow g(t)$ , де

$$g(t) = A P_{O_2} \tau_2 (1 - e^{-t/\tau_2}), \quad A = K_i^{-1} K \tilde{k}_2, \quad (21)$$

$$\tilde{k}_2 = k_2 K_F.$$

### III. Порівняння теоретичних і експериментальних результатів

На рис. 1 наведено експериментальні дані з кінетики зменшення поверхневої концентрації електронів  $\Delta N(t) = \Delta n(t) \cdot d$  при взаємодії плівок *n-PbTe* з киснем, які відносяться до зразків з вихідною концентрацією електронів  $n_0 = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температурі  $T = 300\text{K}$ .

При тисках  $P_{O_2} \ll 10^{-4} \text{ Па}$ ,  $p_0 \ll n_0$ ,  $4p_0 f(t) \ll n_0$  формула (13) сильно спрощується:

$$\Delta N(t) = N_0 f(t) [1 + f(t)]^{-1}, \quad (22)$$

де  $N_0 = n_0 d = 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Для достатньо великих часів релаксації  $\tau_1 \gg t$  з (22) і (14) знаходимо:

$$\Delta N(t) \approx N_0 \frac{A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}{1 + A_v P_{O_2} t + B_v P_{O_2}^{1/2} t^{1/2}}. \quad (23)$$

Розрахункові криві 2, 3 і 4 рис. 1 добре узгоджуються при різних тисках з експериментальними даними при значеннях кінетичних параметрів  $A_v = 4.432 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ,  $B_v = 0.386 \text{ Па}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$ ,  $\tau_1 = 7 \cdot 10^4 \text{ с}$ .

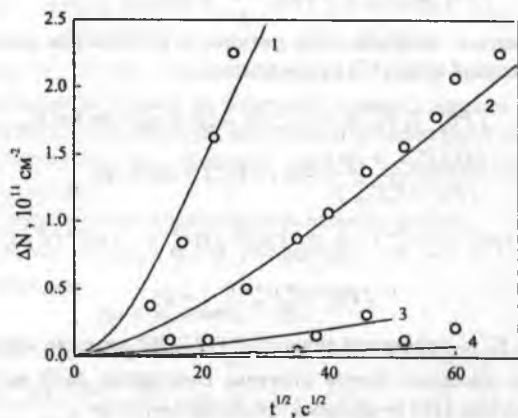


Рис. 1. Зменшення поверхневої концентрації електронів у плівці *n-PbTe* при різних тисках кисню: 1 –  $1.333 \cdot 10^4$ , 2 –  $1.333 \cdot 10^5$ , 3 –  $1.333 \cdot 10^6$ , 4 –  $1.333 \cdot 10^7 \text{ Па}$ ; о – експериментальні результати [5], суцільні лінії – розрахункові криві. Вихідна концентрація електронів  $n_0 = 1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

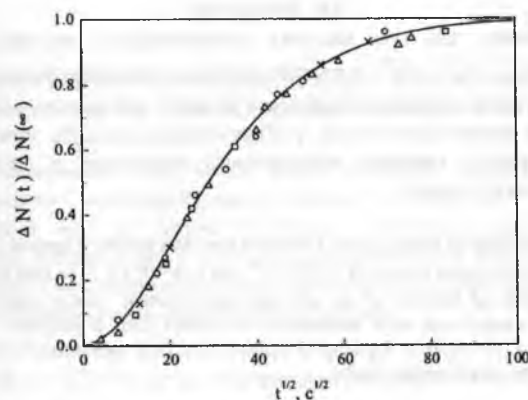


Рис. 2. Зменшення приведеної поверхневої концентрації електронів в плівках *n-PbTe* до рівня, що відповідає власній концентрації при тиску кисню  $1.333 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ; концентрація електронів  $n_0$ : 1-4 –  $5 \cdot 10^{16}$ ,  $8 \cdot 10^{16}$ ,  $9 \cdot 10^{17}$ ,  $1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; Δ 1, 2, 3, 4 – [5]. Суцільна лінія – розрахункова крива.

У діапазоні тисків  $10^4 \text{ Па}$ ,  $P_{O_2} \cdot 10^2 \text{ Па}$  при  $p_0 \ll n_0$ ,  $4p_0 g(t) \ll n_0$  кінетика поверхневої концентрації електронів визначається формулою

$$\Delta N(t) = N_0 g(t) [1 + g(t)]^{-1} \quad (24)$$

з урахуванням (21). Крива 1 рис. 1, що відповідає тиску кисню  $P_{O_2} = 1.333 \cdot 10^4 \text{ Па}$ , задовільно описує експериментальні результати при значеннях кінетичних параметрів  $A = 4.432 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$  і  $\tau_2 = 2408 \text{ с}$ . Зменшення концентрації електронів відбувається доти, поки вона не стає близькою до власної, незалежно від концентрації електронів у вихідних зразках (рис. 2,  $P_{O_2} = 1.333 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ). Це також впливає з отриманих нами формул (24) і (21):

$$\frac{\Delta N(t)}{\Delta N(\infty)} = \frac{(1 + g_{\infty})(1 - e^{-t/\tau_2})}{[1 + g_{\infty}(1 - e^{-t/\tau_2})]}, \quad (25)$$

де  $g_{\infty} = AP_{O_2} \tau_2$ . Завершується процес у розглянутій області низьких тисків кисню досягненням власної провідності у зразках при збереженні значень рухливості носіїв струму, що свідчить про електронейтральність утворених комплексів і відсутність помітної локалізації електронів і дірок на поверхні, обумовлюючих згин зон.

#### IV. Висновки

Показано, що при великих концентраціях власних атомних дефектів  $V_{Pb}^{2-}$ ,  $V_{Te}^{2+}$ ,  $Pb_i^{2+}$  у плівках телуриду свинцю, взаємодіючих з кисневим газом, процеси утворення і розпаду нейтральних комплексів дефектів з молекулою кисню у міжвузловині можуть привести до спостережуваної кінетики концентрації електронів в *n-PbTe* при низьких тисках кисню.

*On the basis of notion about formation and destruction of neutral complexes of own defects and oxygen dopant ( $V_{Pb}^{2-}O_2^0V_{Te}^{2+}$ )<sup>0</sup> and ( $Pb_i^{2+}O_2^0V_{Pb}^{2-}$ )<sup>0</sup> in lead telluride films the explanation of kinetics of an electron concentration being observed at low pressures of oxygen and room temperature in *n-PbTe* films is proposed. The kinetic parameters of two different types of complexes had been determined from matching theoretical and experimental results.*

- [1]. 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.
- [2]. Lead Chalcogenides: Physics and Applications, ed. by D.Khokhlov. N.Y.: "Gordon and Breach", 2000.
- [3]. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: «Наука», 1973. – 399 с.
- [4]. Фреик Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: «Вища школа», 1988. – 152 с.
- [5]. Parker E., Williams D. The kinetics and electrical effects of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films // Thin Solid Films. – 1976. – V.35, – №3, – P.373-395.
- [6]. Рувинский М.А., Фреик Д.М., Рувинский Б.М., Прокопів В.В. О механизме образования и зарядовых состояниях собственных атомных дефектов в пленках телурида свинца // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т.26. – №15. – С.6-11.
- [7]. Бабич В.М., Блецкан Н.Н., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – К.: «Интерпрес ЛТД», 1997. – 240 с.
- [8]. Булярский С.В., Светухин В.В., Львов П.Е. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках // ФТП. – 2000. – Т.34. – №4. – С.385-388.
- [9]. Зломанов В.П. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – Т.7. – №5. – С.29-35.
- [10]. Кайданов В.П., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$  // УФН. – 1985. – Т.145. – №1. – С.51-86.
- [11]. Фистуль В.И. Новые материалы. Состояние, проблемы, перспективы. – М.: «МИСИС», 1995. – 141 с.
- [12]. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: «Мир», 1969. – 654 с.

Я.П. Салій

#### ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТОНКИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК PbTe

*Запропоновано нову модель опису розмірного ефекту в тонких полікристалічних напівпровідникових плівках. Вважається, що плівка складається з зерен, які мають дві області – внутрішнє ядро і оболонку (поверхневий зеренний шар) – з різними електрофізичними властивостями. В рамках моделі вдалося розділити внески в питомий опір полікристалічних плівок PbTe зерномежового і власного об'ємного розсіювання.*

В роботі [1] показано, що вклад розсіювання на границях зерен і у приповерхневому шарі в тонких металічних плівках приблизно на порядок перевищує вклад розсіювання на фонах і точкових дефектах. У порівнянні з попередньою двошаровою (об'єм плівки і приповерхневий шар) моделлю, що враховує розсіювання на границях кристалітів [1], у даній моделі прийнято положення про те, що розсіювання на поверхні всієї плівки ідентичне за природою з розсіюванням на границях зерен, тому що кристаліти власною поверхнею утворюють поверхню плівки. Зрозуміло, що питомий опір плівки, яка складається з однорідних (припускаємо) кристалітів, це питомий опір одного кристаліту з оболонкою. Суттєвим недоліком попередньої моделі був нефізичний злом на залежностях провідність – товщина плівки. Перевагою нової моделі є те, що вона є простішою, їй відповідає плавна функціональна залежність з меншим числом параметрів.

Ця нова модель в єдиному підході пояснює залежності питомого опору тонких полікристалічних напівпровідникових плівок від товщини плівки і розміру зерна. Застосовність моделі підтверджена також на значній кількості металічних плівок.

Вважалось, що плівка однорідна і утворена з кристалітів кубічних за формою і однакових за розмірами. Куб кристаліта із стороною  $l$ , складається з центральної кубічної сердцевини розміром  $d$  і оболонки. Питомий опір сердцевини  $\rho_0$  пов'язаний з розсіюванням на

фононах і дефектах, питомий опір оболонки  $\rho_{gb}$ , пов'язаний з розсіюванням на границях зерен і пограничному дефектному шарі товщиною

$$h = (l - d)/2.$$

Опір кристаліту розраховали, розбивши його на сердцевину опором

$$R_0 = \rho_0/d,$$

оболонку попереду і позаду сердцевини, якщо йти вздовж струму, опором

$$R_{gb1} = \rho_{gb}(l - d)/d^2$$

і оболонку паралельну лінії струму з опором

$$R_{gb2} = \rho_{gb}l/(l^2 - d^2).$$

Очевидно, що опори  $R_0$  і  $R_{gb1}$  з'єднані послідовно, а опір  $R_{gb2}$  паралельно до них. Питомий опір кристаліту становитиме

$$\rho = Rl,$$

де  $R$  – опір кристаліту, розрахований за трьома складовими опором.

На рис.1 представлено експериментальні дані [2] залежності

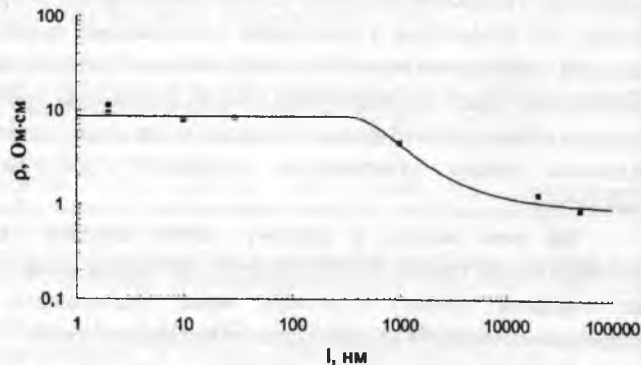


Рис. 1. Залежність питомого опору ( $T=300$ ) полікристалічних плівок PbTe від середнього розміру кристалітів. Суцільна лінія – аналітична крива для електротехнічної моделі.

питомого опору полікристалічних плівок  $p$ -PbTe від розмірів кристалітів і апроксимуючу криву одержану згідно запропонованої моделі. У результаті розрахунку одержано  $\rho_0 = 0.95$  Ом см,  $\rho_{gb} = 8.75$  Ом см і товщину поверхневого кристалітного шару  $h = 0.135$  мкм. Слід зазначити, що розраховане значення  $\rho_0$  перевищує відоме значення питомого опору об'ємних монокристалічних зразків телуриду свинцю [3] всього у 5 разів, що, напевно, пов'язано з неоднаковістю розмірів кристалітів у різних напрямках, як і вивчалось в [2]. Величина  $h$ , близька за значенням до довжини вільного пробігу дірок  $\lambda_0 = 0.15$  мкм в монокристалічних об'ємних зразках.

Таким чином, незважаючи на значні спрощення, запропонована модель достатньо адекватно відображає суть явища і плавню описує залежність питомого опору від розміру кристалітів, а одержані у результаті апроксимації параметри мають фізично обґрунтовані значення.

Автор виражає вдячність Дмигрук М.Л., Проценку І.Ю. і Фреїку Д.М. за обговорення результатів роботи.

*A new model of the size effect description in thin polycrystalline semiconductor films was proposed. It is assumed that a polycrystalline film consists of the grains which are formed two regions with different electrophysical properties. They regions are the grain and surface. The development of this model allowed us to separate of the share of both one grain and grain surface electronscattering on size effect of resistivity of PbTe polycrystalline films.*

[1] Фреїк Д.М., Салій Я.П., Калинюк М.В. Розмірний ефект у температурній залежності електричного опору тонких полікристалічних плівок Cu і Cr // Укр. фіз. журн. – 2000. – Т.45 – №11. – С.1375 - 1377.

[2] Браташевський Ю.А. и др. Размерные эффекты в поликристаллических пленках PbTe // Физика твердого тела – 1985. – Т.27 – №3. – С.723 - 729.

[3] Равич Ю.И. и др. Методы исследования полупроводников в применении к пьезогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. – М.: Наука, 1968. – 383 с.

Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич, О.М. Возняк

### ЕЛЕКТРОН-ЕЛЕКТРОННЕ РОЗСІЮВАННЯ НОСІЇВ У КРИСТАЛАХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ n-ТИПУ

Визначено значення параметра розсіювання електрон-електронних зіткнень в електронних кристалах халькогенідів свинцю, розраховано концентраційну залежність термоелектрорушійної сили.

Халькогеніди свинцю зарекомендували себе як ефективні матеріали для термоелектричних перетворювачів енергії, джерел та приймачів когерентного випромінювання інфрачервоної області оптичного спектра [1-3].

Механізми розсіювання носіїв струму в значній мірі визначають значення кінетичних параметрів матеріалу, а також характеристики приладних структур на їх основі [1,2]. В роботах [4-10] досліджено вплив розсіювання вільних носіїв на екранованому кулонівському потенціалі вакансій, короткодіючому потенціалі вакансій, деформаційних потенціалах акустичних та оптичних фононів, поляризаційному потенціалі оптичних фононів на значення кінетичних параметрів електронних кристалів халькогенідів свинцю у широкому інтервалі температур (4,2-300 К) та концентрацій ( $1 \cdot 10^{16}$  -  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Електрон-електронні зіткнення при цьому не враховувалися.

Міжелектронні зіткнення [11-16] не змінюють електричного струму безпосередньо, їхня роль зводиться до перерозподілу енергії між носіями, що зіштовхуються. При обчисленні рухливості вони не впливають на величину часу релаксації, а отже і на рухливість. Розраховуючи коефіцієнти термо-е.р.с., теплопровідності та ефекту Нернста, не можна вважати  $E = \epsilon_F$ , а варто врахувати розмиття східчастої функції розподілу. В умовах спостереження цих ефектів потоки "гарячих" і "холодних" електронів рухаються назустріч один одному, і перерозподіл енергії між потоками може помітно впливати на деякі ефекти. Звідси випливає, що міжелектронні зіткнення можуть впливати на термоелектричні ефекти, пов'язані із релаксацією потоку енергії поблизу поверхні Фермі та релаксацію імпульсу.

Електрон-електронне розсіювання враховували через тепловий опір  $W_{ee}$  згідно [11]

$$\frac{W_{ee}}{W_0} = \frac{2\pi^4 e^3 (k_0 T)^2 (k_F r_e) \mu n}{\epsilon_\infty^2 \hbar^3 k_F^3 v_F^4} B \left[ (2k_F r_e)^{-1} \right], \quad (1)$$

де  $W_0$  – тепловий опір,  $v_F = \left[ \frac{\epsilon_F \left( 1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_G} \right)}{m_0^* \left( 1 + \frac{2\epsilon}{\epsilon_G} \right)^2} \right]^{1/2}$  – швидкість на рівні

Фермі,  $B(z)$  дорівнює

$$B(z) = \left( 1 + z^2 \right) \left( 1 - \frac{2}{\pi} \arctg z + \frac{2}{\pi} \frac{z}{1 + z^2} \right) - \frac{4}{\pi} \frac{z^3}{1 + z^2}, \quad k_F = \left( \frac{3\pi^3 n}{N} \right)^{1/2}$$

– швидковий вектор на рівні Фермі,  $r_e = \left[ \frac{\epsilon_\infty}{4\pi e^2 \rho(\mu)} \right]^{1/2}$  – радіус

екранування, який відповідає діелектричній проникності  $\epsilon_\infty$ ,  $N$  –

число еліпсоїдів,  $\rho(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} m_d^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \left( 1 + \frac{2\epsilon}{\epsilon_G} \right) \sqrt{\epsilon}$  – густина станів.

Функція  $B(z)$  близька до одиниці при  $(2k_F r_e)^{-1} \ll 1$  – умові, яка з достатньою точністю виконується у розглядуваних матеріалах.

Оцінки показали [11,12], що характерні частоти руху носіїв значно перевищують частоти поляризаційних коливань, тому діелектрична проникність, яка визначає потенціал взаємодії носіїв, обумовлена лише поляризацією електронних оболонок атомів і дорівнює високочастотній діелектричній проникності  $\epsilon_\infty$ . Власостовність борівського наближення у розглядуваних матеріалах забезпечується відносно великим значенням енергії Фермі (малою ефективною масою) та діелектричною проникністю  $\epsilon_\infty$ .

Згідно [12], відношення параметрів розсіювання, визначених із рухливості  $r_\mu$  та термо-е.р.с.  $r_a$ , дорівнює

$$\frac{r_a}{r_\mu} = \frac{L}{L_0}, \quad (2)$$

де  $L$  – число Лоренца;  $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2$  – число Лоренца у законі

Відемана-Франца; параметр розсіювання  $r_\mu = \left( -\frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} \right)$ . Відношення  $\frac{L}{L_0}$

знаходиться із виразу [11]

$$\frac{L}{L_0} = \left( 1 + \frac{W_{ee}}{W_0} \right)^{-1} \quad (3)$$

Маючи на увазі, що  $r_\alpha = \sum_i r_{\alpha i}$ , де  $i$  – визначає різні механізми розсіювання, включаючи електрон-електронне розсіювання, отримали чисельні значення параметра розсіювання  $r_{ee} \approx 0,8$ .

Розрахунки, проведені для всіх трьох сполук халькогенідів свинцю (*PbS*, *PbSe* та *PbTe*) показали, що відношення  $\frac{L}{L_0}$  прямує до одиниці в області температур рідкого гелію та при кімнатних температурах ( $\frac{L}{L_0} = 0,998$  при 4,2 К та  $\frac{L}{L_0} = 0,993$  при 300 К). При температурах, порядку 77 К, це відношення проходить через мінімум, що свідчить про можливий вплив електрон-електронного розсіювання у цьому інтервалі.

Знаючи параметр розсіювання електрон-електронних зіткнень, згідно [2] можна розрахувати коефіцієнт термо-е.р.с.

$$\alpha = \frac{k_0 \pi^2}{e} \frac{2k_0 T m_0}{3 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} (r+1), \quad (4)$$

$$\alpha = -\frac{k_0 \pi^2}{e} \frac{2k_0 T m(\zeta)}{3 \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}} \left[ (r+1) - \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} m_0}{m^2(\zeta) \epsilon_G} \right], \quad (5)$$

де  $r_\alpha$  – показник степеня в загальному виразі для часу релаксації, який визначається механізмом розсіювання;  $k_0$  – постійна Больцмана,  $e$  – заряд електрона,  $\hbar$  – постійна Планка,  $m_0$  – маса вільного електрона,  $m(\zeta)$  – маса електронів на рівні Фермі,  $T$  – температура,  $n$  – концентрація вільних носіїв,  $\epsilon_G$  – ширина забороненої зони,  $\zeta$  – енергія Фермі;  $m(\zeta)$  визначається співвідношенням

$$m(\zeta) = m_0 \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{m_0 \epsilon_G}}. \quad (6)$$

Вираз (4) відповідає випадку, коли застосовується квадратичний закон дисперсії зі змінною ефективною масою, а, відповідно, (5) – для неквадратичного закону дисперсії.

Для випадку, коли реалізуються різні механізми розсіювання носіїв одного знаку, сумарний вираз для коефіцієнта термо-е.р.с. обчислювали за формулою

$$\alpha = \sum_i \alpha_i,$$

де  $i$  вказує на механізм розсіювання.

На рисунку показано концентраційну залежність коефіцієнта термо-е.р.с. при 77 К для електронних кристалів телуриду свинцю. Як видно із рисунка, співпадання результатів теоретичних розрахунків із експериментальними даними при 77 К можливе при врахуванні електрон-електронної взаємодії.

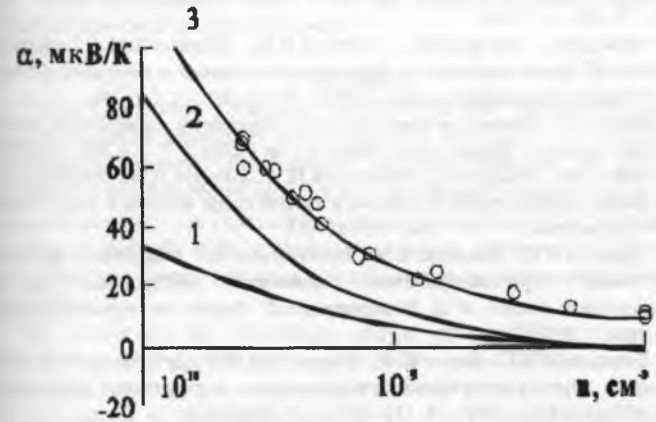


Рисунок. Концентраційна залежність коефіцієнта термо-е.р.с. для кристалів *n*-*PbTe* при температурі 77 К: 1 – електрон-електронні зіткнення, 2 – всі механізми розсіювання носіїв без врахування електрон-електронної взаємодії, 3 – з врахування електрон-електронної взаємодії;  $\circ$  – експериментальні дані [16].

The scattering parameter an electron-electronic interaction in electronic lead chalcogenides crystals is obtained and concentration dependence of thermal electromotive force is calculation.

- [1]. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца *PbSe*, *PbS*, *PbS*. – М.: Наука, 1968. – 384 с.  
 [2]. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках.–Л.: Наука, 1970. – 112 с.  
 [3]. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979 – 676 с.

- [4]. Фреїк Д.М., Галуцук М.О., Никируй Л.І., Кланічка В.М., Шперун В.М. Зонна структура, механізми розсіювання та кінетичні явища у кристалах  $n$ -PbTe // УФЖ. – 2001. – Т. 46. – №4. – С.499-502.
- [5]. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Л.Й. Межиловська, В.М. Кланічка, М.О. Галуцук, В.М. Шперун. Закони дисперсії та механізми розсіювання носіїв заряду у кристалах  $n$ -PbSe // УФЖ. – 2001. – Т.46. – №10 – 2001.
- [6]. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Калитчук І.В., Нижникевич В.В. Особливості зонної структури та механізми розсіювання носіїв заряду електронних кристалів халькогенідів свинцю // Науковий вісник ЧНУ: Фізика. Електроніка – ЧНУ. – 2001. – Т. 102. – С.78-81.
- [7]. 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. – Т. 1. – №2. – С.245-249.
- [8]. Никируй Л.І. Закони дисперсії та явища переносу в електронних кристалах селенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – №2. – С.277-282
- [9]. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Рувінський М.А., Шперун В.М., Нижникевич В.В. Розсіювання носіїв струму у кристалах халькогенідів свинцю  $n$ -типу // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 2. – №4. – С.681-685.
- [10]. Никируй Л.І., Кланічка В.М., Нижникевич В.В. Механизмы рассеяния и оптимизация термоэлектрических параметров электронных кристаллов халькогенидов свинца // X Международный Форум по термоэлектричеству. Черновцы. – 2002.
- [11]. Тамарченко В.П., Равич Ю.И., Морговский Л.Я., Дубровская И.Н. О числе Лоренца и других кинетических коэффициентах в вырожденных образцах PbTe, PbSe и PbS // ФТТ. – 1969. – Т. 11. – №11. – С.3206-3213.
- [12]. Мойжес Б.Я., Равич Ю.И. О механизмах рассеяния и роли межэлектронных столкновений в  $n$ -PbTe и некоторых других полуметаллах // ФТП. – 1967. – Т. 1. – №2. – С.188-195.
- [13]. Муждаба В.М., Шалыт С.С. К вопросу о механизме рассеяния носителей тока в PbTe (анализ соотношения Видемана-Франца) // ФТТ. – 1967. – Т. 8. – №11. – С.3727-3729.
- [14]. Равич Ю.И., Морговский Л.Я. К теории рассеяния носителей на оптических и акустических фонах в полупроводниках типа PbTe // ФТП. – 1969. – Т. 3. – № 10. – С.1528-1539.
- [15]. Равич Ю.И., Смирнов И.А., Тихонов В.В. О числе Лоренца в  $n$ -PbTe и твердых растворах PbTe-PbSe // ФТП. – 1967. – Т. 1. – №2. – С.206-210.
- [1]. Дубровская И.Н., Ефимова Б.А., Ненсберг Е.Д. Исследование непараболичности зон проводимости PbSe и PbS // ФТП. – 1968. – Т. 2. – №4. – С.530-535. (эксперимент).

Л.Р. Павлюк, А.М. Яцура, Г.Д. Матеїк, В.М. Бойчук

## КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИЙ І ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ДЕФЕКТНОЇ ПІДСИСТЕМИ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ, НАСИЧЕНОГО СВИНЦЕМ І ЛЕГОВАНОГО ТАЛІЄМ.

*Методами кристалоквазіхімії та термодинаміки виконано аналіз процесів дефектоутворення у кристалах  $PbTe <Pb>$ :Тl. Встановлено, що переважаючими дефектами є двозарядні вакансії свинцю донорного типу, міжвузлові однозарядні ітими талію акцепторного типу, а також однозарядні донорні комплекси "вакансія свинцю - міжвузловий атом талію".*

### І. Вступ

Телурид свинцю є базовим матеріалом для термоелектричних перетворювачів та пристроїв інфрачервоної техніки [1, 2]. Наявність двосторонньої області гомогенності сполуки дозволяє за рахунок відхиленя від стехіометричного складу одержувати матеріал як  $n$ -типу (надлишок металу), так і  $p$ -типу (надлишок халькогену) [3]. Додаткове легування у значній мірі впливає на атомну дефектну підсистему, визначаючи тим самим тип провідності і величину концентрації носіїв заряду [4].

Не дивлячись на достатньо значні публікації з питань що стосуються процесів дефектоутворення у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ , ще до цього часу не вясненні до кінця як переважаючий вид атомних дефектів, так і їх природа та зарядовий стан [5, 6]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії атомних дефектів залишаються актуальними проблемами матеріалознавства.

Вплив домішки талію на властивості телуриду свинцю вивчався у ряді робіт [4, 6]. Для пояснення одержаних результатів припускають, що домішка талію не обумовлює зміну параметрів зонної структури [4] У той же час виявлені смуги додаткового поглинання, які відсутні у чистих зразках телуриду свинцю, вказують на те, що існує домішкова смуга з енергією  $E_v = 0,24 \pm 0,06 \text{ eV}$  при 300 К талію у валентній зоні [6]. Крім того, дослідженням явища самокомпенсації у  $PbTe$ , легованих талієм [6] було встановлено, що у зразках  $p$ -типу існують резонансні рівні у валентній зоні із енергією  $\sim 0,1 \text{ eV}$ , а  $n$ -типу – локальні рівні під дном зони провідності з енергією  $\sim 0,1 \text{ eV}$ . Автори [6] також припускають про існування крім одиночних атомних дефектів ще і їх комплексів.

У даній роботі вперше методами кристалоквазіхімії [7] та термодинаміки [4] проаналізовано процеси дефектоутворення у



кристалах телуриду свинцю, легованих талієм за умови їх насичення свинцем.

## II. Кристалоквазіхімічні рівняння процесу легування

Зміст методу полягає у накладанні (суперпозиції) кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури основної сполуки.

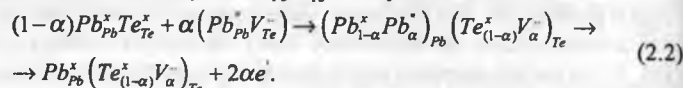
Телурид свинцю кристалізується у структурі типу  $NaCl$  із параметром ґратки  $a = 6,452 \text{ \AA}$  [1]. Ця структура характеризується октаедричним (O) і тетраедричним (T) оточенням атомів  $Pb$  і  $Te$ . Октаедричні і тетраедричні радіуси атомів складають відповідно  $r_{Opb} = 1,62 \text{ \AA}$ ,  $r_{TPb} = 1,46 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ote} = 1,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{Tte} = 1,34 \text{ \AA}$  [8]. Крім того структура кухонної солі має октаедричні (OP) і тетраедричні (TP) порожнини. OP – це вакансії  $Te$  у катіонній чи  $Pb$  в аніонній підґратках, TP – незайняті місця у тетраедричному оточенні  $Pb$  чи  $Te$  відповідно.

Для телуриду свинцю антиструктурою є галеніт  $V_{Pb}^+ V_{Te}^-$ . При надлишку свинцю антиструктура стехіометричного  $PbTe$  утворює кластер із катіонними вакансіями  $V_{Te}^-$



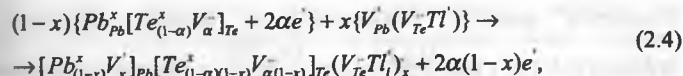
Тут “+” – негативний заряд, “-” – позитивний заряд, “0” – нульовий заряд,  $V_{Pb}^+, V_{Te}^-$  – вакансії свинцю і телуру відповідно,  $Pb_{Pb}^+$  – свинець у вузлі кристалічної ґратки,  $Pb^0$  – нейтральний атом свинцю.

Суперпозиція отриманого кластера (2.1) із квазіхімічною формулою основної матриці  $Pb_{Pb}^+ Te_{Te}^-$  описується згідно:

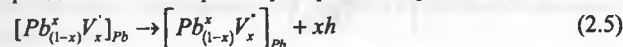


Тут  $\alpha$  – мольні доли легуючої компоненти, “+” – нейтральний стан атома. Згідно (2.2) стає очевидним, що надлишок свинцю призводить до утворення додаткових вакансій телуру ( $(V_{\alpha}^-)_{Te}$ ) і вільних електронів ( $2\alpha e^-$ ) які і спричиняють  $n$ -тип провідності матеріалу.

Компенсуючу дію вакансіям телуру при легуванні талієм може чинити і кластер: “вакансія свинцю – міжвузловий атом талію”. При утворенні цих комплексів маємо:



Квазіхімічний стан катіонної підґратки із однозарядними вакансіями свинцю є неприродним, тому має місце наступна їх ініціалізація із приєднанням електрона і утворенням дірок  $h$ :



## III. Термодинаміка дефектів у легованих кристалах

Рівноважна концентрація вакансій телуру  $[V_{Te}^-]$  та комплексів, які утворені однією вакансією та одним атомом талію  $[V_{Te}^- \cdot Tl^0]$  у кристалічній ґратці  $PbTe$  можна визначити із мінімуму термодинамічного потенціалу за умови достатнього вмісту надлишкового свинцю [4]. Термодинамічний потенціал  $\Phi$  такої системи чисельно дорівнює:

$$\Phi = \Delta H_{Te} \cdot [V_{Te}^-] + \Delta H_k \cdot [V_{Te}^- \cdot Tl^0] - T \cdot S + \Phi_0 \quad (3.1)$$

Тут  $\Delta H_{Te}$ ,  $\Delta H_k$  – ентальпії утворення вакансії телуру і комплексу відповідно,  $[V_{Te}^-]$ ,  $[V_{Te}^- \cdot Tl^0]$  – концентрації вакансій телуру і комплексів відповідно,  $S$  – конфігураційна ентропія. Ентропія системи залежить від термодинамічної імовірності  $W$ , згідно  $S = k_0 \ln W$ . Термодинамічна імовірність дефектного кристалу ( $W$ ) рівна добутку імовірностей дефектних підсистем вакансій ( $W_V$ ) і комплексів ( $W_k$ ).  $W = W_V \cdot W_k$ . Тоді  $S = k_0 \ln W_V W_k = k_0 \ln W_V + k_0 \ln W_k$ . Так, як [4]

$$W_V = \left[ \frac{N!}{[V_{Te}^-]! (N - [V_{Te}^-])!} \right],$$

$$W_k = \left[ \frac{Z^{(V_{Te}^- \cdot Tl^0)} \cdot N_{Tl}!}{[V_{Te}^- \cdot Tl^0]! (N_{Tl} - [V_{Te}^- \cdot Tl^0])!} \right],$$

тоді

$$S_V = k_0 \ln \left[ \frac{N!}{[V_{Te}^-]! (N - [V_{Te}^-])!} \right],$$

$$S_k = k_0 \ln \left[ \frac{Z^{(V_{Te}^- \cdot Tl^0)} \cdot N_{Tl}!}{[V_{Te}^- \cdot Tl^0]! (N_{Tl} - [V_{Te}^- \cdot Tl^0])!} \right] \quad (3.2)$$

Тут де  $N$  – число елементарних комірок в  $1 \text{ см}^3$ ,  $N_{Tl}$  – концентрація талію в зразку,  $Z$  – число вузлів біля домішки, де може

утворитися вакансія. Використовуючи формулу Стірлінга, що  $\ln N! = N \ln N - N$ , при  $\frac{[V_{Te}^-]}{N} \ll 1$  та  $\frac{[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]}{N_n} \ll 1$ , тоді співвідношення (3.2) приймуть вигляд:

$$S_v = k_0 \cdot [V_{Te}^-] \cdot \left( 1 + \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]} \right),$$

$$S_k = k_0 \cdot [Tl_i^+] \cdot \ln \frac{N_n}{N_n - [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]} + k_0 \cdot [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+] \cdot \ln \frac{Z \cdot (N_n - [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+])}{[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]} \quad (3.3)$$

Тут  $\Phi_e$  – термодинамічний потенціал електронів.

Знайдемо мінімум термодинамічного потенціалу (3.1) із врахуванням значення ентропії (3.3):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Te}^-]} = 0, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]} = 0. \quad (3.5)$$

Беручи до уваги, що  $\frac{\partial \Phi_e}{\partial (n-p)} = \mu$ , де  $\mu$  – хімічний потенціал

електронів і  $\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Te}^-]} = 2$  (вакансії телуру двократно заряджені) та

$\frac{\partial (n-p)}{\partial [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]} = 1$  (комплекси однократно заряджені), на основі

(3.3 – 3.5) отримаємо:

$$\Delta H_{Te} - k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]} + 2\mu = 0, \quad (3.6)$$

$$\Delta H_k - k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{Z \cdot ([Tl_i^+] - [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+])}{[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]} + \mu = 0, \quad (3.7)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (-\Delta H_{Te} + k_0 \cdot T \cdot \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]}), \quad (3.8)$$

$$[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+] = \frac{Z \cdot N_n \cdot [V_{Te}^-] \cdot e^{\Delta \Phi}}{N \cdot (1 + Z \cdot e^{\Delta \Phi} \cdot [V_{Te}^-] / N)}. \quad (3.9)$$

де  $\Delta \Phi = \Delta H_{Te} - \Delta H_k$  – енергія зв'язку комплексу.

За умови достатнього вмісту надлишкового свинцю, що відповідає області гомогенності *PbTe* на боці металу, і повної іонізації лежучої домішки талію  $N_n = [Tl_i^+] + [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]$  рівняння електронейтральності прийме вигляд:

$$[N_{Tl}^+] + n = p + 2 \cdot [V_{Te}^-] + 2 \cdot [V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]. \quad (3.10)$$

Тут концентрація електронів  $n$  і дірок  $p$  у випадку класичної статистики дорівнюють:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) \text{ і } n = N_e \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right), \quad (3.11)$$

де  $N_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{m_e^* \cdot kT}{\pi \cdot h^2}\right)^{3/2}$ ,  $N_v = N_{v1} + N_{v2} \cdot e^{-\Delta E_v / kT}$ ,  $E_g$  – ширина забороненої зони,

$N_{v1}$  і  $N_{v2}$  – густини станів в зонах легких і важких дірок відповідно,  $\Delta E_v$  – експериментальна ширина між валентними зонами легких і важких дірок. Концентрація талію  $[Tl_i^+]^*$ , яке відповідає реалізації термодинамічного *n-p*-переходу (*n-p*) = 0 у відсутності комплексів  $[Tl_i^+]^* = 2 \cdot [V_{Te}^-]$  можна визначити таким чином. На основі  $n = p$  із врахуванням (3.11) маємо

$$N_v \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{k_0 T}\right) = N_e \exp\left(\frac{\mu}{k_0 T}\right),$$

$$\exp\left(\frac{2\mu}{k_0 T}\right) = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right).$$

Після спрощення і врахування (3.8):

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_{Te}}{k_0 T} + \ln \frac{N}{[V_{Te}^-]}\right) = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T}\right),$$

$$\frac{N}{[V_{Te}^-]} = \frac{N_v}{N_e} \exp\left(-\frac{E_g}{k_0 T} + \frac{\Delta H_{Te}}{k_0 T}\right).$$

Віншево отримаємо

$$[V_{Se}^-] = N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Se}}{k_0 T}\right), \quad (3.12)$$

$$[Tl_i^+]^* = 2 \cdot [V_{Te}^-] = 2 \cdot N \cdot \frac{N_e}{N_v} \exp\left(\frac{E_g}{k_0 T} - \frac{\Delta H_{Te}}{k_0 T}\right). \quad (3.13)$$

Беручи до уваги, що власна провідність

$$n_i = (p \cdot n)^{1/2} = \sqrt{N_v N_c} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right),$$

на основі (3.13) отримаємо для холлівської концентрації вираз:

$$n_H = p - n = n_i \cdot \left[ \sqrt{\frac{2 \cdot [V_{Te}^-]}{[Tl_i^+]} - \frac{[Tl_i^+]}{2 \cdot [V_{Te}^-]}} \right] \quad (3.14)$$

Вводячи параметр комплексоутворення

$$\beta = \frac{1}{N} \cdot Z \cdot e^{\Delta\varphi} \cdot [Tl_i^+], \quad (3.15)$$

(3.9) переписеться у такому вигляді

$$[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+] = \frac{N_{Te}}{\left(1 + \frac{[Tl_i^+]}{[V_{Te}^-] \cdot \beta}\right)}. \quad (3.9')$$

В кінцевому результаті, врахувавши вирази (3.15) – (3.9') рівняння електронейтральності (3.10) буде мати вигляд:

$$n_i \cdot \left( \sqrt{\frac{2 \cdot [V_{Te}^-]}{[Tl_i^+]} - \frac{[Tl_i^+]}{2 \cdot [V_{Te}^-]}} \right) = N_{Te} - 2 \cdot [V_{Te}^-] - 2 \cdot \frac{N_{Te}}{\left(1 + \frac{[Tl_i^+]}{[V_{Te}^-] \cdot \beta}\right)}. \quad (3.10')$$

Отриманий вираз (3.10') дає можливість обчислити холлівську концентрацію носіїв струму ( $n-p$ ) згідно (3.14) і (3.15), яка визначається на експерименті, за умови відомих значень  $\beta$  і  $[Tl_i^+]$ . Для їх визначення у рівнянні (3.10') перейдемо до відносних величин:

$$\bar{n}_a = \frac{N_{Te}}{[Tl_i^+]}, \quad \bar{p} = \frac{p-n}{n_i}, \quad \delta = \frac{n_i}{[Tl_i^+]}.$$

Тоді рівняння електронейтральності (3.10') шляхом перетворень переписеться у такому вигляді:

$$\bar{n}_a = (F(\bar{p}) + \bar{p}\delta) \frac{2 + \beta \cdot F(\bar{p})}{2 - \beta \cdot F(\bar{p})} \quad (3.10'')$$

де

$$F(\bar{p}) = \left( \frac{\bar{p}}{2} + \sqrt{\frac{\bar{p}^2}{4} + 1} \right)^2. \quad (3.16)$$

З (3.10'') можна отримати  $[Tl_i^+]$  – яке відповідає реалізації термодинамічного  $n-p$ -переходу ( $n-p$ ) = 0 з комплексами, що визначається на експерименті:

$$[Tl_i^+]^{**} = \frac{[Tl_i^+]}{1 - 2\beta/(\beta + 2)}. \quad (3.17)$$

При  $\frac{\beta \cdot N_{Te}}{[Tl_i^+]} \gg 1$ , що відповідає значній концентрації талію у

вразку, з (3.10'') отримаємо вираз для холлівської концентрації, яка визначається із початку насичення свинцем легованого талієм телуриду свинцю:

$$n_H = n - p = n_i \cdot \sqrt{\frac{2}{\beta}} - n_i \cdot \sqrt{\frac{\beta}{2}}, \quad (3.14')$$

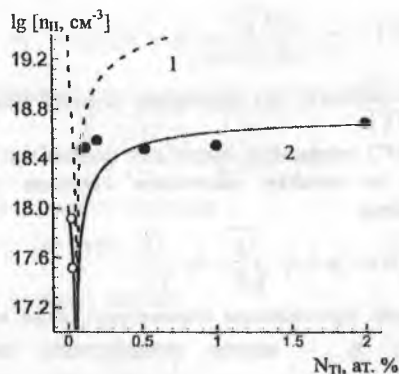
ту  $\beta$  виступає підгоночним параметром, який можна визначити з експерименту,  $n_i$  – власна концентрація носіїв, при  $920 \text{ K}$   $n_i = 7,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [1].

#### IV. Обговорення результатів

На основі проведеного комплексного аналізу дефектної підсистеми кристалів  $PbTe$ , збагачених свинцем і легованих талієм – кристалоквазіхімічного і термодинамічного, а також експериментальних даних [6], можна визначити значення як констант рівноваги утворення дефектів, їх ентальпій, так і мати повний аналітичний опис поведінки досліджуваної системи, з позицій керування їх електричними параметрами.

Так, зокрема, із співвідношення (3.14') – опису рівноважного стану дефектів, одержаного термодинамічними підходами, і даних холлівської залежності концентрації носіїв струму від вмісту талію у вразку  $PbTe(Pb):Tl$  (рисунок), методом найменших квадратів знайдено значення параметра комплексоутворення ( $\beta = 1,2$ ). У подальшому, із виразу (3.15), що пов'язує параметр  $\beta$  і  $\Delta\varphi$  – енергія зв'язку комплексу, за відомих значень  $N = 1,47 \cdot 10^{22}$  і  $Z = 12$  [9], знаходимо, що  $\Delta\varphi = 0,46 \text{ eV}$ .

Із рисунка, видно, що в області незначного легування талієм (до 0,1 ат. %) залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту талію добре описується спрощеною моделлю процесів комплексоутворення без утворення комплексів (рисунок – крива 1). При глибокому легуванні необхідно враховувати утворення комплексів  $[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]$  (рисунок – крива 2). Це і не дивно, так як утворення



Рисунк. Залежності концентрації носіїв струму від концентрації талію, у кристалах  $PbTe:Tl$ , гранично насичених  $Pb$  при  $T = 920 K$ .

1 – крива за моделлю утворення двократнозаряджених вакансій телуру  $[V_{Te}^-]$  міжвузлових атомів талію  $[Tl_i^+]$ ; 2 – крива за моделлю утворення  $[V_{Te}^-]$ ,  $[Tl_i^+]$  комплексів  $[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]$ ;  $\circ$ ,  $\bullet$  – експеримент [7],  $\circ$  – n-тип,  $\bullet$  – p-тип.

комплексів можливе тільки при певній концентрації талію у зразках, що забезпечує їх "об'єднання" із вакансіями телуру.

## V. Висновки

1. Запропоновані кристалоквазіхімічні рівняння, що описують дефектну підсистему у кристалах  $n-PbTe$ , легуваних талієм. Показано, що основними дефектами є двозарядні вакансії телуру  $(V_{Te}^-)$ , які компенсуються утворенням комплексів "вакансія телуру – міжвузловий талій"  $[V_{Te}^- \cdot Tl_i^+]$ .

2. На основі мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса дефектного кристалу  $n-PbTe$  із комплексами, розраховано залежності рівноважної концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки.

3. Апроксимацією експериментальних даних теоретично залежністю концентрації носіїв струму від вмісту легуючої домішки

визначено, енергію зв'язку комплексу та коефіцієнт комплексоутворення.

*The crystalloquasichemistry and thermodynamics methods the analysis of defect formation processes in crystals  $PbTe <Pb>:Tl$  is made. The prevailing of defects are the two-charge Lead vacancies of donor type, interstitial one-charge Tellium atoms of an acceptor type, and also one-charge donor complexes "Lead vacancy - Tellium interstitial atom" is established.*

[1] Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запухляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. - Івано-Франківськ: Плай. - 2000. – 250 с.

[2] Фреїк Д.М., Раренко І.М.. Напівпровідникові матеріали і прилади. ІЧ-техніки. - Чернівці: Чернівецький університет. - 1980. - 96с.

[3] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д.. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . - Івано-Франківськ: Плай. - 1999. –164 с.

[4] Кайданов В.Н., Немов С.А., Равич Ю.Н. Самокомпенсация електрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  // Физика и техника полупроводников. - 1994. - т. 28. - № 1. - сс. 369-393.

[5] Заячук Д.М., Шендеровський В.А. Власні дефекти і електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // Український фізичний журнал. - 1991. - т.36. - № 11. - сс. 1691-1713.

[6] Житинская М.К., Кайданов В.Н., Немов С.А., Афанасьева Л.А. Особенности явления самокомпенсации в  $PbTe<Pb_{кв}>:Tl$  // Физика и технология полупроводников. - 1988. - т. 22. - № 11. - сс. 2043-2045.

[7] Лісняк С.С., Фреїк Д.М., Галушак М.О., Прокопів В.В., Іванишин І.М., Борик В.В. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. - 2000. - т. 1. - № 1. - сс. 131-133.

[8] Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. - 1976. - т. 21. - № 4. - сс. 752-758.

[9] Бытинский Л.И., Кайданов В.Н., Макинко В.И., Мельник Р.Б., Немов С.А.. Самокомпенсация донорного действия висмута в телуриде свинца // Физика и техника полупроводников. - 1984. - т. 18. - № 3. - сс. 484-492.

### ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА КРИСТАЛІВ $PbTe<Pb>:TI$

Запропоновано квазіхімічні рівняння утворення дефектів у телуриді свинцю збагаченого свинцем і легovanого талієм. Показано, що основними дефектами, які підтверджують експеримент, є вакансії телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ), міжвузловий атом талію ( $Tl_i^-$ ) і комплекси ( $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^{+}$ ).

#### І. Вступ

Дефекти атомної кристалічної структури як власних, так і легovaných напівпровідників у значній мірі визначають їх фізичні властивості [1]. Тому дослідження фізики, хімії та інженерії атомних дефектів залишаються актуальними проблемами матеріалознавства.

Дефектна підсистема кристалів  $PbTe<Pb>:TI$  вивчалася у роботах [2, 3] на основі мінімізації термодинамічного потенціал Гіббса.

Для розрахунку рівноважної концентрації точкових дефектів на практиці використовують також метод квазіхімічних реакцій, який ґрунтується на законі діючих мас [4]. При цьому необхідно виконати аналіз великого числа реакцій і визначити відповідні значення констант рівноваги. Кінцевий результат цього підходу залежить як від вибору вихідних квазіхімічних рівнянь утворення дефектів, так і обраних числових значень констант рівноваги.

Нами для аналізу атомних дефектів у системі  $PbTe<Pb>:TI$  і визначення механізмів утворення використана квазіхімічний підхід [1].

#### ІІ. Методика експерименту і його результати

Зразки  $PbTe$  із талієм отримували згідно [3] методом гарячого пресування суміші компонентів відповідного складу з наступним віднялом при 920 К на протязі 100 год. і гартуванням на повітрі. Концентрація легуючої домішки талію сягала до 2 ат.%. На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях.

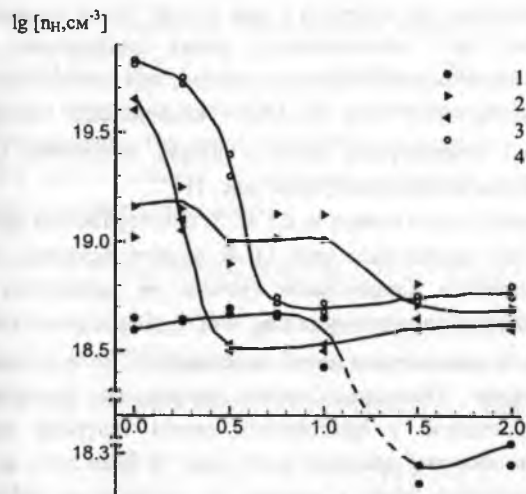


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв струму від вмісту надлишкового свинцю  $G$  ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ ) у зразках  $PbTe<Pb>:TI$ . Концентрація талію у зразках  $N_{Tl}$ , ат. %: 1 – 0,05; 2 – 0,2; 3 – 1,0; 4 – 2,0. [3]

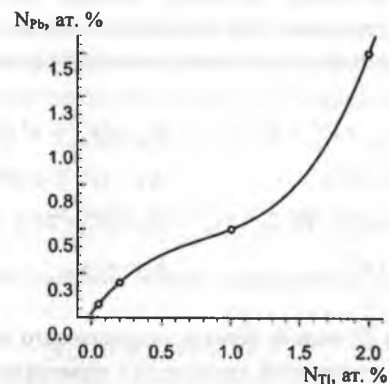


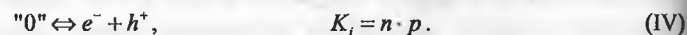
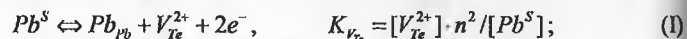
Рис. 2. Залежність надлишкового свинцю, який відповідає межі гомогенності у зразках  $PbTe<Pb>:TI$  від вмісту талію

Встановлено, що величина і знак сталої Холла залежать як від вмісту талію, так і надлишкового, понад стехіометрію, свинцю. Збільшення надлишкового свинцю у зразках, при малому вмісті талію для значень  $N_{Pb} = (0, 0 - 1, 0)$   $N_{Tl}$  ( $N_{Pb}$  – концентрація надлишкового свинцю,  $N_{Tl}$  – концентрація талію у зразку), обумовлює початкове різке зменшення концентрації дірок (рис. 1).

При вмісті талію менше за 0,1 ат. % спостерігається при цьому і конверсія типу провідності (рис. 1). В області великого надлишку свинцю холлівська концентрація суттєво не змінюється (рис. 1). Характерний злом на залежностях  $n_H = f(N_{Pb}/N_{Tl})$  (рис. 1) автори [3] пов'язують із досягненням межі гомогенності  $PbTe$  у присутності домішки талію. Проведена оцінка вказує на зростання межі розчинності свинцю у кристалічній ґратці телуриду свинцю із збільшенням легуючої домішки талію (рис. 2). Крім того, як видно із рис. 1, концентрація дірок у зразках, що знаходяться поблизу краю області гомогенності значно менша концентрації введеної домішки.

### III. Квазіхімічні рівняння утворення дефектів і константи рівноваги

Квазіхімічні рівняння утворення рівноважної концентрації дефектів при легуванні основної матриці  $PbTe$  як власними компонентами – свинцем, так і домішкою талію, за заданих умов (температура, парціальні тиски компонентів), будуть мати вигляд:



Де реакція (I) описує перехід надлишкового свинцю у катіонну підґратку  $PbTe$  і утворення двозарядних позитивних вакансій телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ). Реакція (II) визначає перехід талію з твердої фази у кристалічну

ґратку  $PbTe$  із утворенням однозарядних акцепторів ( $Tl_i^-$ ) і дірок  $n + [Tl_i^-] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]$ . Реакція (III) – утворення тарядженого комплексу, а реакція (IV) – власну провідність.

Рівноважний стан такої дефектної підсистеми у кристалах  $PbTe$  для цього випадку у загальному вигляді можна описати рівнянням електронейтральності:

$$n + [Tl_i^-] + [V_{Pb}^-] + 2 \cdot [V_{Pb}^{2-}] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + [V_{Te}^{2+}] + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]. \quad (1)$$

Беручи до уваги, що при надлишку свинцю концентрації вакансій  $[V_{Pb}^-]$ ,  $[V_{Pb}^{2-}]$  будуть незначними, у порівнянні із іншими дефектами [3], рівняння електронейтральності (1) перетвориться до вигляду:

$$n + [Tl_i^-] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + [V_{Te}^{2+}] + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]. \quad (2)$$

Крім того, згідно [1]  $[V_{Te}^{2+}] \ll [V_{Te}^{2+}]$ , тоді (2) буде:

$$n + [Tl_i^-] = p + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]. \quad (3)$$

Тут  $[Tl_i^-]$  – концентрація талію у кристалі,  $n(p)$  – концентрації електронів (дірок).

Беручи до уваги, що концентрація надлишкового свинцю у зразку  $N_{Pb}$  чисельно дорівнює сумі концентрації свинцю у вільній фазі  $[Pb^S]$  і концентрації вакансій телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  у кристалі:

$$N_{Pb} = [Pb^S] + [V_{Te}^{2+}], \quad (4)$$

а талію

$$N_{Tl} = [Tl_i^-] + [Tl^S] + [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+, \quad (5)$$

для концентрацій вакансій телуру, міжвузлового талію і комплексу одержимо:

$$[V_{Te}^{2+}] = N_{Pb} / (1 + n^2 / K_{V_{Te}}), \quad (6)$$

$$[Tl_i^-] = N_{Tl} / (1 + K_i / K_{Tl} \cdot n + K_k \cdot [V_{Te}^{2+}]), \quad (7)$$

$$[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ = K_K \cdot [V_{Te}^{2+}] \cdot [Tl_i^-]. \quad (8)$$

На основі співвідношень (4 – 8) рівняння електронейтральності (3) набуде вигляду:

$$n + \frac{N_{Tl}}{1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{Tl}} + \frac{K_K \cdot N_{Pb}}{1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}}} = 2 \cdot \frac{N_{Pb}}{1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}} + \frac{K_i}{n} + \frac{K_K \cdot N_{Pb} \cdot N_{Tl}}{\left(1 + \frac{K_i}{n \cdot K_{Tl}} + \frac{K_K \cdot N_{Pb}}{1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}}\right) \cdot \left(1 + \frac{n^2}{K_{V_{Te}}}\right)}. \quad (9)$$

Отриманий вираз (9) визначає залежність концентрації електронів від концентрації надлишкового свинцю та талію. Маючи на увазі, що холлівська концентрація носіїв струму пов'язана із концентраціями електронів і дірок співвідношеннями

$$n_H = n - p, \quad p = K_i / n \quad i \\ n_H = n \cdot (1 - K_i n^{-2}), \quad (10)$$

можна знайти залежності експериментально визначеної концентрації носіїв струму, а також розрахованих концентрації дефектів  $[V_{Te}^{2+}]$  і  $[Tl_i^-]$  та  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$  від легуючих домішок  $N_{Tl}$ ,  $N_{Pb}$ .

#### IV. Обговорення результатів

За відомим із експериментів значень  $N_{Pb}$ ,  $N_{Tl}$ ,  $n_H$ , на границі області розчинності (рис. 1), а також обрахованою константою рівноваги власної провідності  $K_i$  [1], на основі рівняння електронейтральності (9) і (10), можна знайти константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення міжвузлового атома талію  $K_{Tl}$ , вакансій телуру  $K_{V_{Te}}$  і комплексу  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ - K_K$ .

При температурі відпалу 920 К, розрахунок дає наступні значення:

$$K_{Tl} = 2.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \quad K_{V_{Te}} = 3.8 \cdot 10^{36} \text{ см}^{-3}, \quad K_K = 7.5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-3}$$

Маючи на увазі залежність  $K = K^0 \cdot \exp(-\Delta H / kT)$  [1], при обрахованих, згідно термодинамічних підходів, ентальпій реакцій I-III (таблиця) знайдемо передекспотенційні множники  $K^0$ . У нашому випадку вони виявились такими:

$$K_{Tl}^0 = 4.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad K_{V_{Te}}^0 = 2.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}, \quad K_K^0 = 1.3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$$

Таблиця

Квазіхімічні реакції, константи рівноваги і ентальпії утворення дефектів у кристалів РbТе<Рb>:Тl.

№	Реакція	Константа	$K_0$	$\Delta H$ , еВ
1	$Pb^S \leftrightarrow Pb_{Pb} + V_{Te}^{2+} + 2e$	$K_{V_{Te}} = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [Pb^S]$	$2.25 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-6}$	0.87
2	$Tl^S \leftrightarrow Tl_i^- + h^+$	$K_{Tl} = [Tl_i^-] \cdot p / [Tl^S]$	$4.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$	0.24
3	$Tl_i^- + V_{Te}^{2+} = [V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$	$K_K = \frac{[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+}{[V_{Te}^{2+}] \cdot [Tl_i^-]}$	$1.32 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$	0.41
4	"0" $\leftrightarrow e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{41} \text{ см}^{-3}$	0.58

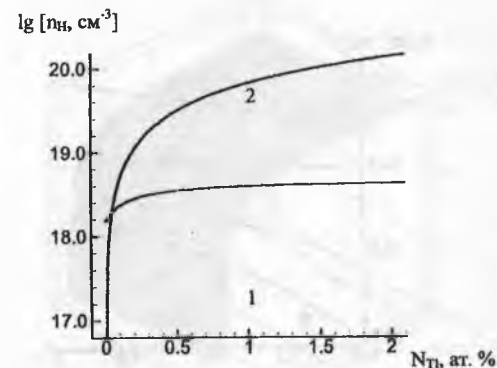


Рис. 3. Залежність концентрації дефектів  $[V_{Te}^{2+}] - 1$  і  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ - 2$  у кристалах РbТе<Рb>:Тl від концентрації легуючої домішки ( $N_{Tl}$ ) при 920 К.

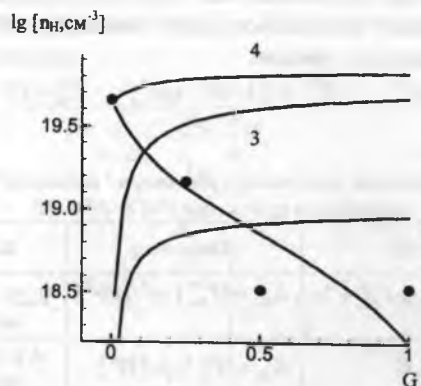


Рис. 4. Залежність розрахованих значень холлівської концентрації носіїв струму  $n_H - 1$  і концентрації дефектів  $[V_{Te}^{2+}] - 2$ ,  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ - 3$ ,  $[Tl_i^-] - 4$  у кристалах  $PbTe <Pb> : Tl$  від  $G$  ( $G = N_{Pb}/N_{Tl}$ ):  $N_{Tl} = 1$  ат. %;  $T = 923$  К;  
 • – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму) [3].

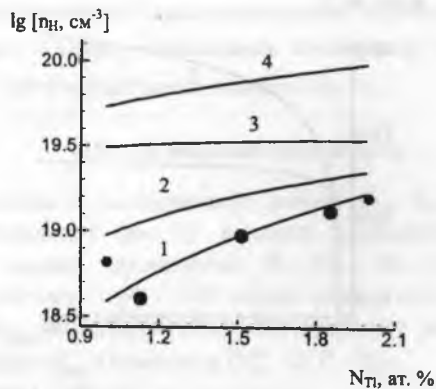


Рис. 5. Залежність розрахованих значень холлівської концентрації носіїв струму  $n_H - 1$  і концентрації дефектів  $[V_{Te}^{2+}] - 2$ ,  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+ - 3$ ,  $[Tl_i^-] - 4$  від концентрації легуючої домішки – талію ( $N_{Tl}$ ) у кристалах  $PbTe <Pb> : Tl$ .  $G = 0.5$  ( $G = N_{Pb}/N_{Tl}$ );  $T = 920$  К;  
 • – експеримент (холлівська концентрація носіїв струму) [3].

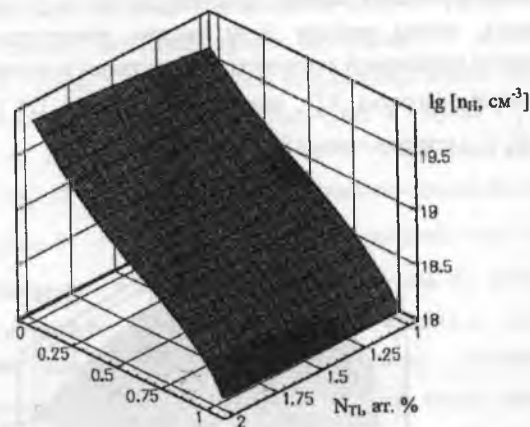


Рис. 6. Просторова залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ) у кристалах  $PbTe (Pb) : Tl$  від концентрації легуючої домішки – талію ( $N_{Tl}$ ) і  $G$  ( $G = N_{Pb}/N_{Tl}$ ).  $T = 920$  К. Розрахунок згідно (3.9).

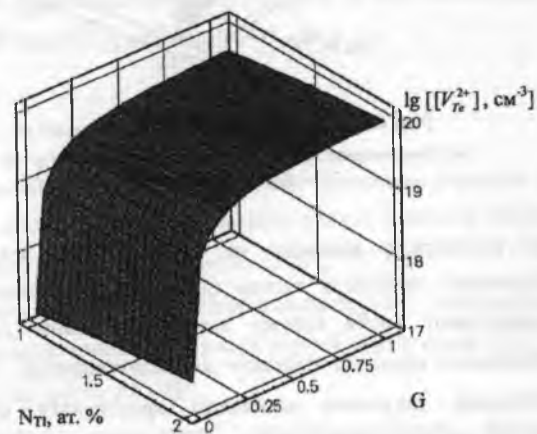


Рис. 7. Просторова залежність вакансій телуру ( $[V_{Te}^{2+}]$ ) від концентрації легуючої домішки – талію ( $N_{Tl}$ ) і  $G$  ( $G = N_{Pb}/N_{Tl}$ ).  $T = 920$  К. Розрахунок згідно (3.9).



На основі отриманих значень констант рівноваги утворення дефектів (таблиця), згідно виразів (6-8), можна теоретично розрахувати залежності холлівської концентрації  $n_H$ , а також концентрації вакансій у аніонній підґратці  $V_{Te}^{2+}$ , міжвузлового талію  $[Tl_i^-]$  і комплексів  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$  у кристалічному  $PbTe<Pb>:Tl$ . Деякі із

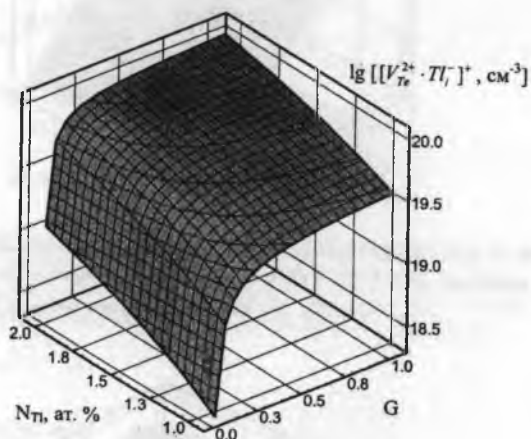


Рис. 8. Просторова залежність комплексів  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$  від концентрації легуючої домішки – талію ( $N_{Pb}$ ) і  $G$  ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ ).  $T = 920$  K. Розрахунок згідно (3.9).

цих результатів наведено на рис. 3-8. Так, зокрема, в області незначного легування талієм (до 0,1 ат. %) залежність холлівської концентрації носіїв струму від вмісту талію добре описується спрощеною моделлю процесів дефектоутворення:  $[V_{Te}^{2+}] + [Tl_i^-]$ . При глибокому легуванні необхідно враховувати ще і утворення комплексів  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$ . Збільшення вмісту надлишкового свинцю до 0,1 ат. % у кристалах  $PbTe<Pb>:Tl$  при заданій кількості талію, для

області гомогенності сполуки  $PbTe<Pb>:Tl$  обумовлює різке зростання концентрації вакансій і комплексів (рис. 4 – криві 2, 3). Подальше збільшення металічної фази обумовлює їх незначне зростання (рис. 4 – криві 2, 3). Холлівська концентрація носіїв струму для матеріалу р-типу при цьому зменшується (рис. 4 – крива 1). При збільшенні вмісту легуючої домішки талію, за умов формування кристалів  $PbTe<Pb>:Tl$  із дірковою провідністю концентрація вакансій телуру  $[V_{Te}^{2+}]$  (рис. 5 – крива 2) зростає паралельно до зміни концентрації міжвузлового талію  $[Tl_i^-]$  (рис. 5 – крива 4). Останнє підтверджує результати авторів [3], про наявність явища самокомпенсації акцепторної домішки власними донорними дефектами. Концентрація комплексів  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$  при цьому зростає незначно (рис. 5 – крива 3), а холлівська концентрація носіїв струму значно збільшується (рис. 5 – крива 1).

На просторових діаграмах узагальнено залежності холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$  – рис. 6) і концентрації вакансій телуру ( $[V_{Te}^{2+}]$  – рис. 7) та комплексів ( $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$  – рис. 8) від концентрації легуючої домішки талію ( $N_{Tl}$ ) і свинцю ( $G=N_{Pb}/N_{Tl}$ ).

## Висновки

1. Запропоновані квазіхімічні рівняння утворення дефектів у телуриді свинцю збагачених  $Pb$  і легуваного талієм: вакансій телуру ( $V_{Te}^{2+}$ ), міжвузлового талію ( $Tl_i^-$ ) і комплексів  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$ .
2. Одержано теоретичні співвідношення, що визначають залежність холлівської концентрації носіїв струму ( $n_H$ ), а також ( $[V_{Te}^{2+}]$ ,  $[Tl_i^-]$ ,  $[V_{Te}^{2+} \cdot Tl_i^-]^+$ ) від вмісту  $Pb$  і  $Tl$ .
3. На основі апроксимації експериментальних кривих теоретичними залежностями холлівської концентрації носіїв струму

від вмісту свинцю і талію у  $PbTe$  визначено значення констант рівноваги і ентальпії утворення дефектів.

4. Підтверджено явище самокомпенсації акцепторних центрів талію власними дефектами  $[V_{Te}^{2+}]$  донорного типу.

Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М., професору Галушаку М.О. за постановку задачі дослідження та обговорення результатів.

*The quasichemical equation of defects formation in Lead Telluride enriched by Lead and doped by Tellium are offered. It is shown, that the main defects, which confirm experiment, there are vacancies of Tellurium ( $V_{Te}^{2+}$ ), interstitial atoms of Tellium ( $TI^-$ ) and complexes ( $[V_{Te}^{2+} \cdot TI^-]^{+}$ ).*

[1] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Плай, Івано-Франківськ, 2000.

[2] Кайданов В.Н., Немов С.А., Равич Ю.Н. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$  // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т. 28. – №3. – С. 369-393.

[3] Житинская М.К., Кайданов В.Н., Немов С.А., Афанасьева Л.А. Особенности явления самокомпенсации в  $PbTe <Pb>: Tl$  // Физика и техника полупроводников. – 1988. – Т. 22. – №11. – С. 2023-2025.

[4] Kroger F.A. The Chemistry of Imperfect Crystals. Amsterdam (1964). Рус. пер.: Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. Мир, М., 1969.

[5] Павлюк Л.Р., Яцура А.М., Матеїк Г.Д., Бойчук В.М. Кристаллоквазіхімічний і термодинамічний аналіз дефектної підсистеми телуриду свинцю, насиченого свинцем і легovanого талієм. // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2001. – № 2. – С. 62-70.

І.М. Іванишин, В.В. Борик

## ДЕФЕКТИ У ТЕЛУРИДІ ОЛОВА, ЛЕГОВАНОМУ ГАЛІЄМ

*Методами кристаллоквазіхімії запропоновані моделі дефектної підсистеми у телуриді олова при легуванні галієм. Показано, що при незначному легуванні галієм (до 0,1 ат.%) відбувається заповнення як октаедричних, так і тетраедричних порожнин кристалічної структури основної матриці. При більших концентраціях галію переважає механізм заповнення тільки октаедричних порожнин.*

### 1. Вступ

Одним з напрямів підвищення ефективності термоелектричних матеріалів є зміна складу шляхом легування та утворення твердих розчинів на їх основі.

Телурид олова характеризується значним відхиленням від стехіометрії на боці халькогену і наявністю широкої області гомогенності, що і обумовлює високі концентрації ( $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) власних атомних дефектів (вакансій олова) і носіїв струму р-типу [1]. Легування таких сполук може супроводжуватись не тільки вкоріненням чи заміщенням атомів матриці домішковими атомами, але й їх взаємодією, внаслідок якої змінюється електрична активність

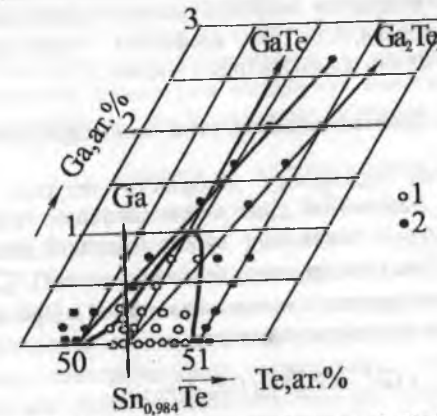


Рис.1. Діаграма розчинності системи Sn-Ga-Te

як катіонних вакансій, так і самих атомів в кристалічній ґратці [2]. Це у значній мірі впливає на термоелектричні властивості матеріалів.

У відповідності з даними ізотерми розчинності (рис.1) в системі Sn-Ga-Te межа області гомогенності відповідає ~1 ат.% Ga [4]. В інтервали малих концентрацій домішки галію (до 0,1 ат.%) концентрація вільних носіїв р-типу зростає (рис.2 – крива 4),

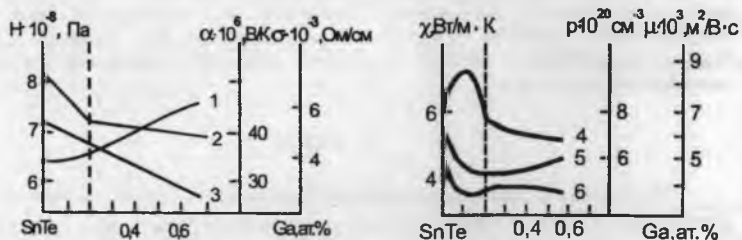
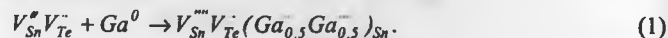


Рис.2. Залежності мікротвердості (1), електропровідності (2), коефіцієнта термо-е.р.с. (3), холлівської концентрації носіїв заряду (4), загальної теплопровідності (5) та рухливості носіїв (6) від вмісту галію у телуриді олова [3].

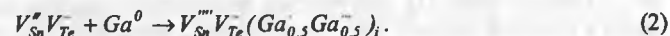
мікротвердість має тенденцію до зростання (рис.2 – крива 1), а коефіцієнт термо-е.р.с., теплопровідність і рухливість спадають (рис.2 – криві 3, 5, 6). Поза межами даної області концентрація дірок, їх рухливість і коефіцієнт теплопровідності практично не змінюються (рис.2 – криві 4, 5, 6), а коефіцієнт термо-е.р.с. і питома електропровідність спадають (рис.2 – криві 2, 3).

### II. Кристалоквазіхімічний опис дефектної підсистеми

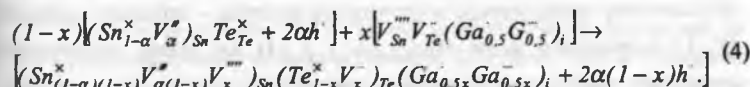
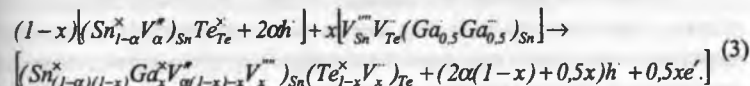
Дефектну підсистему легованого телуриду олова можна пояснити за допомогою кристалоквазіхімічного підходу [5]. Суть методу полягає у накладанні кристалохімічної формули легуючої домішки ( $Ga^0$ ) на антиструктуру основної матриці ( $V_{Sn}^+ V_{Te}^-$ ), що веде до утворення кристалоквазіхімічного кластера (1). При заміщенні галієм вакансій олова отримуємо кластер



Вкорінення галію в кристалічну ґратку SnTe реалізується за реакцією



Суміщення даних кластерів із основною матрицею нестехіометричного SnTe ( $(Sn_{1-\alpha}^+ V_{\alpha}^+)_{Sn} Te_{Te}^x + 2\alpha h$ ) показує можливі варіанти утворення дефектів при легуванні галієм:



Як бачимо з рівнянь (3) і (4) дефектність ґратки легованого телуриду олова значно відрізняється від нелегованого, де основними дефектами є двозарядні вакансії олова. Легування сполуки атомарним галієм призводить до утворення чотиризарядних вакансій олова  $V_{Sn}^{+++}$  та двозарядних вакансій телуру  $V_{Te}^-$ . Крім того, заміщення і вкорінення веде до утворення інших видів дефектів – домішкових атомів заміщення і вкорінення відповідно.

### III. Обговорення результатів дослідження

Припущення про однакову поведінку металічних вакансій у твердих розчинах різного складу не виправдовує себе. Як правило, при цьому змінюється положення атомів у ґратці, структура найближчого оточення, появляється можливість взаємодії легуючих складових як з вакансіями, так і з атомами основних компонентів матеріалу [2].

Виходячи з рівняння електронейтральності для нестехіометричного телуриду олова  $Sn_{1-\alpha}^+ Te^{2-} \rightarrow Sn_{1-2\alpha}^{2+} Sn_{\alpha}^{4+} Te^{2-}$  на металічних позиціях знаходяться як дво- так і чотиризарядні іони олова ( $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ). При легуванні SnTe атомарним галієм відбувається їх взаємодія з атомами і вакансіями основної матриці, внаслідок чого має місце перерозподіл зарядів між компонентами кристалу. Атоми  $Sn^{4+}$  як більш електронегативні приєднують електрони від нейтральних атомів галію і відновлюються до стану  $Sn^{2+}$ , чим зумовлюють появу чотиризарядних вакансій олова  $V_{Sn}^{+++}$ , існування яких припущено в роботах [6, 7]. Між атомами галію в сполуці SnTe,

як і у випадку індію [7], відбувається перерозподіл зарядів, внаслідок якого в основній матриці вони перебувають в двох зарядових станах –  $Ga^+$  і  $Ga^{3+}$  ( $s^2p$  і  $sp^2$ -електронна конфігурація). У випадку легування  $SnTe$  галієм основною взаємодією є взаємодія  $Ga-Te$ , так як з оловом цей елемент не утворює хімічних сполук.

Порівняння експериментальних даних і кристаллоквазіхімічних рівнянь приводить до висновку, що на початкових стадіях легування переважає механізм вкорінення галію ( $Ga^{3+}$ ) у тетраедричні порожнини кристалічної ґратки телуриду олова, оскільки воно супроводжується збільшенням концентрації акцепторних центрів – аніонних вакансій ( $V_{Te}^-$ ) і вкоріненого галію ( $Ga_{0,5x}Ga_{0,5x}^-$ )<sub>i</sub> (4), які здатні захоплювати електрони, що і є причиною зростання концентрації вільних носіїв  $p$ -типу в даній сполуці.

Це підтверджується і даними вимірювання мікротвердості. Малопомітне зростання  $H_\mu$  свідчить про вкорінення атомів галію у тетраедричні порожнини, що компенсується утворенням аніонних вакансій (згідно принципу Ле-Шательє). Підтвердженням також є різке зменшення ґраткової теплопровідності і спад холлівської рухливості  $\mu$  за рахунок розсіювання носіїв заряду на домішкових дефектах (рис.2 – криві 5, 6).

В області концентрацій  $>0,1$  ат.%  $Ga$  очевидно має місце процес заміщення атомами галію атомів олова шляхом заповнення катіонних вакансій, що описується рівнянням (3). Цей процес пояснює спадання концентрації основних носіїв (рис.2 – крива 4) і електропровідності (рис.2 – крива 2) Процес заліковування ґратки і призводить до незначного збільшення загальної теплопровідності і малопомітного зменшення рухливості носіїв заряду (рис.2 – криві 5, 6). Концентраційна залежність  $\alpha$  від вмісту  $Ga$  в даному концентраційному інтервалі носить аномальний характер: термо-е.р.с. спадає із зменшенням концентрації основних носіїв (рис.2 – крива 3), що спостерігалось також в роботі [8].

#### IV. Висновки.

1. Методами кристаллоквазіхімії запропоновані моделі утворення дефектів при легуванні галієм нестехіометричного телуриду олова.

2. Встановлено, що: легування атомарним галієм призводить до утворення чотиризарядних вакансій олова і перерозподілу зарядів між компонентами сполуки.

3. Початкове легування атомарним галієм (до  $\sim 0,1$  ат.%)  $SnTe$  призводить до вкорінення тривалентного галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру. При концентраціях галію більших за 0,1 ат.% переважає механізм заповнення галієм катіонних вакансій.

*The defective subsystem of Tin Telluride at the it doping by Gallium with the help crystalloquasichemical method is described. It is shown, that at insignificant doping of Gallium (up to 0,1 at. %) there is a filling of both octahedral, and tetrahedral vacuums of crystal structure of the basic matrix. At the large concentration of Gallium the mechanism of filling only octahedral vacuums prevails.*

- [1]. Е.И. Рогачева, Г.В. Горне, Н.К. Жигарева, А.Б. Иванова. Область гомогенности монотеллурида олова // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – Т.27. – №1. – С. 267-270.
- [2]. Л.С. Палатник, Е.И. Рогачева, А.Н. Мелихова, И.И. Дзюбенко. Характер растворимости третьего компонента в бинарном полупроводниковом соединении // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т.13. – №4. – С. 591-595.
- [3]. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И., Косевич В.М., Лаптев С.А., Аранкин А.В. Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова // Изв. АН СССР. Неорганические. Материаллы. – 1983. – Т.19. – №9. – С. 1457-1461.
- [4]. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И. Взаимодействие в системах  $SnTe-GaTe$  и  $SnTe-Ga_2Te_3$  // Изв. АН СССР. Неорганические. материаллы. – 1987. – Т.23. – №6. – С. 1736-1737.
- [5]. С.С. Лисняк. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т.29. – №9. – С. 1913-1917.
- [6]. Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe(Te)$  // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34. – №8. – С. 935-938.
- [7]. Д.И. Балтрунас, Г.В. Горне, С.А. Лаптев, С.В. Мотеюнас, Е.И. Рогачева. О природе твердых растворов на основе  $SnTe$  в системе  $SnTe-InTe$  // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т.24. – №10. – С. 1634-1638.
- [8]. Б.А. Ефимова, В.И. Кайданов, Б.Я. Мойжес, И.А. Черник. О зонной модели  $SnTe$  // Физика твердого тела. – 1965. – Т.7. – №10. – С. 2524-2527.

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, І.В. Горічок

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ *n-p*-ПЕРЕХІД У КРИСТАЛАХ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ, ЛЕГОВАНИХ ІНДІЄМ

На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпалі кристалів телуриду кадмію, легованих індієм, одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}^*$ , що відповідає термодинамічному *n-p*-переходу. Побудовані фазові діаграми рівноваги телуриду кадмію, легованого індієм, визначені умови формування матеріалу *n*- і *p*-типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

#### Вступ

Кристали *CdTe*, вирощені по методу Бріджмена, як правило, мають дірковий тип провідності. Для одержання *n-CdTe* проводять легування. Однією з домішок, яка найкраще надається до цього є індії.

Не дивлячись на значну кількість робіт з дослідження поведінки

#### Таблиця

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду кадмію, легованих індієм, та їх константи рівноваги

$$K = K^0 \exp(-\Delta H / kT) [8].$$

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	$K^0$ , (см <sup>-3</sup> , Па)	$\Delta H$ , еВ
I	$0 \Leftrightarrow e^- + h^+$	$K_1 = np$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50
II	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}] P_{Cd}^{-1} n^2$	$3 \cdot 10^{57}$	1,47
III	$Cd^V \Leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}] n^2 P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{60}$	2,09
IV	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^V$	$K_{10} = [V_{Cd}^{2-}] P_{Cd} n^{-2}$	$1 \cdot 10^{15}$	1,14
V	$Cd_{Cd}^0 + e^- \Leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^V$	$K_{11} = [V_{Cd}^-] P_{Cd} n^{-1}$	$8 \cdot 10^6$	2,08
VI	$CdTe + e^- \Leftrightarrow Te_i^- + Cd^V$	$K_{12} = [Te_i^-] P_{Cd} n^{-1}$	395	1,19
VII	$In_{Cd}^+ + V_{Cd}^{2-} \Leftrightarrow (In_{Cd}^+ V_{Cd}^{2-})^-$	$K_{13} = [A_{In}^+][In_{Cd}^+][V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$6 \cdot 10^{21}$	-0,92
VIII	$[In_{Cd}^+] + [A_{In}^-] = In_{tot}$			
IX	$n + [V_{Cd}^{2-}] + 2[V_{Cd}^-] + [Te_i^-] + p + 2[Cd_i^{2+}] + [In_{Cd}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]$			

цієї домішки у *CdTe* [1-8], до цих пір не встановлено чітко умови (тиск, температура, концентрація домішки), при яких змінюється тип провідності, хоча відомо, що оптимальними електричними параметрами володіють кристали одержані саме в області близькій до термодинамічного *n-p*-переходу. Умови при яких змінюється тип провідності у нелегованому телуриді кадмію досліджувався у роботі [9]. Метою даної роботи є дослідження з позицій квазіхімічних підходів впливу технологічних факторів на електричні параметри *CdTe*, легованого індієм, зокрема, умов при яких відбувається термодинамічний *n-p*-перехід.

#### Квазіхімічні рівняння утворення атомних дефектів

Рівноважний стан дефектної підсистеми у кристалах телуриду кадмію, легованих індієм, при їх термічному відпалі у парі кадмію можна описати такими квазіхімічними рівняннями (див. таб.)

З системи рівнянь I-VII концентрації точкових дефектів можна виразити через константи рівноваги квазіхімічних реакцій, парціальний тиск пари кадмію, вміст індію та концентрацію електронів:

$$[V_{Cd}^-] = K_{11} n / P_{Cd}; \quad (1)$$

$$[V_{Cd}^{2-}] = K_{10} n^2 / P_{Cd}; \quad (2)$$

$$[Te_i^-] = K_{12} n / P_{Cd}; \quad (3)$$

$$[Cd_i^{2+}] = K_9 P_{Cd} / n^2; \quad (4)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K_8 P_{Cd} / n^2; \quad (5)$$

$$[A_{In}^-] = In_{tot} / (P_{Cd} K_{13}^{-1} K_{10}^{-1} n^{-2} + 1); \quad (6)$$

$$[In_{Cd}^+] = In_{tot} - [A_{In}^-]. \quad (7)$$

Вирази для концентрації дефектів (1) - (7) з урахуванням умови повної електронейтральності (IX, таб.) дають можливість записати рівняння для визначення концентрації електронів *n*:

$$An^6 + Bn^5 + Cn^4 + Fn^3 - Ln^2 - Mn - P = 0. \quad (8)$$

Тут

$$A = 2K_{10}^2 K_{13};$$

$$B = K_{10} K_{13} (K_{11} + K_{12} + P_{Cd});$$

$$C = K_{10} P_{Cd} (K_{13} In_{tot} + 2);$$

$$F = P_{Cd} (K_{11} + K_{12} - K_1 K_{10} K_{13} + P_{Cd}); \quad (9)$$

$$L = P_{Cd}^2 (2K_{10} K_{13} (K_8 + K_9) + In_{tot});$$

$$M = P_{Cd}^2 K_1;$$

$$P = 2P_{Cd}^3 (K_8 + K_9).$$

Холлівську концентрацію носіїв струму  $n_x$ , що визначають на експерименті, знаходять з умови, що  $n_x = n - p$ . Маючи на увазі, що  $p = K_i / n$ , то

$$n_x = n - K_i / n. \quad (10)$$

Оскільки термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід настає за умови  $n = p$ , то на основі рівняння електронейтральності (8) одержимо вираз для парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}^*$ , що відповідає термодинамічному  $n$ - $p$ -переходу:

$$AP_{Cd}^{*3} + BP_{Cd}^{*2} - CP_{Cd}^* - F = 0. \quad (8')$$

Тут

$$A = 2(K_8 + K_9);$$

$$B = K_1(2K_{10}K_{13}(K_8 + K_9) + In_{tot}); \quad (9)$$

$$C = K_1(K_1^{1/2}(K_{11} + K_{12}) + K_1K_{10}(K_{13}In_{tot} + 2));$$

$$F = K_1^2K_{10}K_{13}(K_1^{1/2}(K_{11} + K_{12}) + 2K_1K_{10}).$$

### І. Обговорення результатів

Результати розрахунку залежності концентрації дефектів згідно співвідношень (1) - (7) та носіїв струму (10) від температури відпалу  $T$  і парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  при заданому значенні концентрації індію  $In_{tot}$  відповідно наведені на рис. 1, 2. Із графіків видно, що при відпалі кристалів  $CdTe:In$  змінюються не тільки концентрація носіїв струму, але і тип провідності. При низьких значеннях парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}$  одержуємо матеріал  $p$ -типу провідності. Із збільшенням  $P_{Cd}$  спостерігається зменшення концентрації дірок  $p$ , інверсія провідності з  $p$ - на  $n$ -тип (термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід) і подальше зростання концентрації електронів  $n$  (рис. 1). Температура відпалу  $T$  впливає у протилежному напрямку на зміну холлівської концентрації носіїв струму (рис. 2). При низьких температурах відпалу  $T$  одержуємо матеріал  $n$ -типу провідності. Із підвищенням  $T$  спочатку відбувається зменшення концентрації електронів, настання  $n$ - $p$ -переходу, а потім подальше зростання концентрації дірок (рис. 2). Підвищення температури відпалу призводить до того, що термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід відбувається при більш високих значеннях парціального тиску

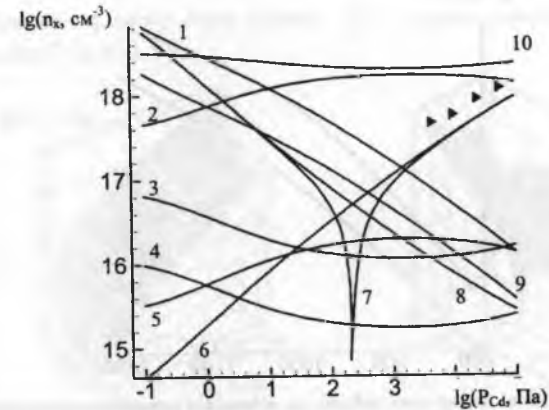


Рис.1. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у кристалах  $CdTe:In$  від парціального тиску пари кадмію: 1 -  $[V_{Cd}^-]$ ; 2 -  $[A_{In}^-]$ ; 3 -  $[Cd_i^{2+}]$ ; 4 -  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 5 -  $[V_{Cd}^{2-}]$ ; 6 -  $n$ ; 7 -  $n_x$ ; 8 -  $p$ ; 9 -  $[Te_i^-]$ ; 10 -  $[In_{Cd}^+]$ ;  $\blacktriangle$  - експеримент [8]. Концентрація індію  $In_{tot} = 3.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , температура відпалу  $T = 1073 \text{ K}$ .

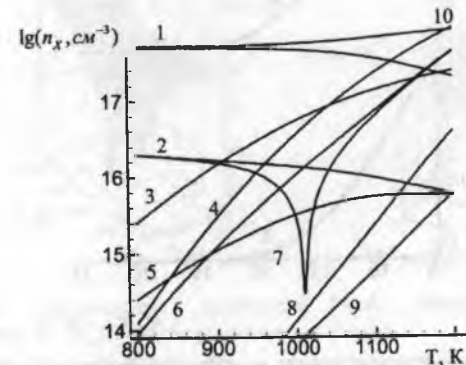


Рис.2. Залежність концентрації носіїв струму і точкових дефектів у  $CdTe:In$  від температури відпалу: 1 -  $[A_{In}^-]$ ; 2 -  $n$ ; 3 -  $[Te_i^-]$ ; 4 -  $[V_{Cd}^-]$ ; 5 -  $[V_{Cd}^{2-}]$ ; 6 -  $p$ ; 7 -  $n_x$ ; 8 -  $[Cd_i^{2+}]$ ; 9 -  $[V_{Te}^{2+}]$ ; 10 -  $[In_{Cd}^+]$ . Концентрація індію  $In_{tot} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , парціальний тиск пари кадмію  $P_{Cd} = 10 \text{ Pa}$ .

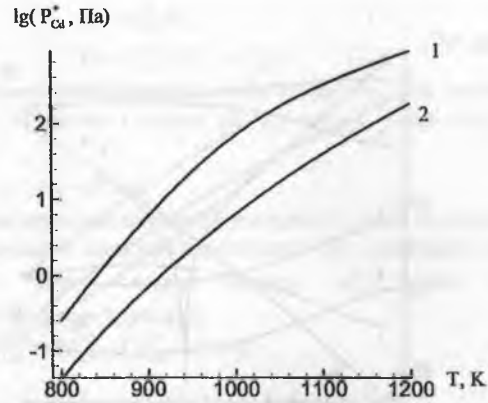


Рис.3. Залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах CdTe:In від температури відпалу при різних концентраціях індію  $In_{tot}$ ,  $cm^{-3}$ : 1 –  $10^{16}$ ; 2 –  $10^{18}$ .

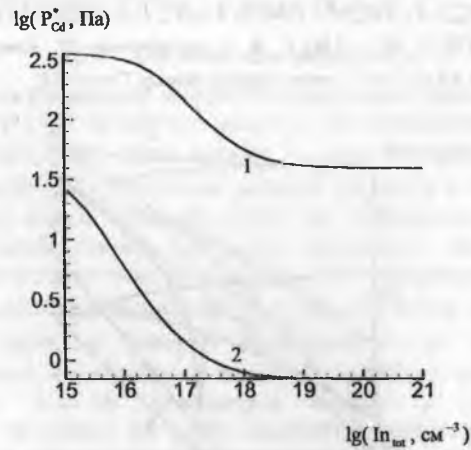


Рис.4. Залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах CdTe:In від вмісту індію для різних температур відпалу  $T$ , K: 1 – 1100; 2 – 900.

пари кадмію  $P_{Cd}^*$  (рис. 3). Збільшення вмісту індію зміщує *n-p*-

перехід у область нижчих значень перехід у область нижчих значень парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}^*$  і вищих значень температур відпалу  $T$  (рис. 3-8).

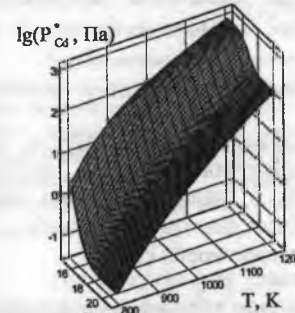


Рис.5. Просторова залежність тиску пари кадмію, що відповідає термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах CdTe:In від вмісту індію та температури відпалу.

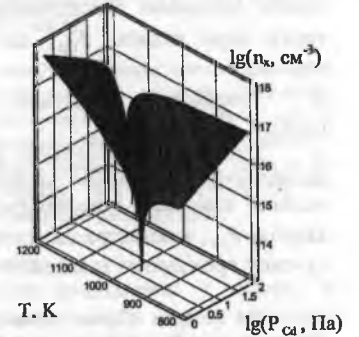


Рис.6. Розрахункова просторова фазова  $n_x - P_{Cd} - T$ -діаграма рівноваги термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах CdTe:In ( $In_{tot} = 10^{20} cm^{-3}$ ).

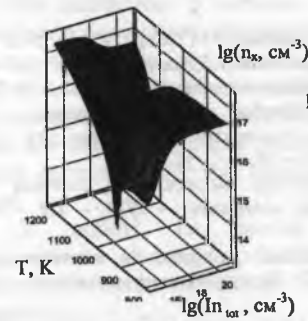


Рис.7. Розрахункова просторова фазова  $n_x - In_{tot} - T$ -діаграма рівноваги термодинамічному *n-p*-переходу, у кристалах CdTe:In ( $P_{Cd} = 50 Pa$ ).

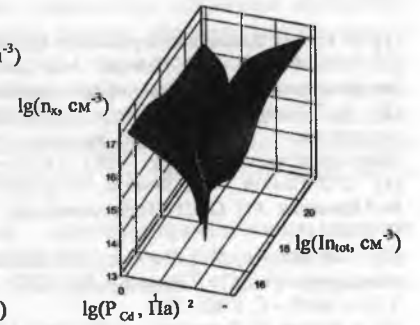


Рис.8. Розрахункова просторова фазова  $n_x - P_{Cd} - In_{tot}$ -діаграма рівноваги CdTe:In ( $T = 1000K$ ).

### Висновки

1. На основі квазіхімічного моделювання високотемпературної рівноваги дефектів при відпаді кристалів телуриду кадмію, легованих індієм, одержано аналітичний вираз для визначення парціального тиску пари кадмію  $P_{Cd}^*$ , що відповідає термодинамічному  $n$ - $p$ -переходу.
2. Розрахована залежність  $P_{Cd}^*$  від температури відпаду та вмісту індію.
3. Побудовані просторові фазові діаграми рівноваги  $CdTe:In$ , що дозволяють знаходити значення технологічних факторів процесу відпаду кристалів (температура відпаду  $T$ , парціальний тиск пари кадмію  $P_{Cd}^*$ , концентрація домішки  $In_{tot}$ ) для формування матеріалу  $n$ - і  $p$ -типу провідності із заданою концентрацією носіїв струму.

*On the basis of quasichemistry the modeling of high-temperature balance of defects at annealing of Cadmium Telluride crystals, doped by Indium, the analytical expression for definition of partial pressure of Cadmium pair  $P_{Cd}^*$ , are received which correspond to thermodynamic  $n$ - $p$ -transition. The phase diagrams of Cadmium Telluride balance, doped by Indium is constructed, the conditions of formation of a material  $n$ - or  $p$ -type conductivity with the given concentration of current carriers are determined*

- [1]. Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
- [2]. П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, А.В. Савицкий. Дефектная структура CdTe, легированного In // Легирование полупроводников. – М.: Наука, 1982. – С. 72-75.
- [3]. О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, Л.П. Щербак. Электропроводность CdTe, легированного индием, при высоких температурах // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т.19. – №3. – С. 362 – 365.
- [4]. Р.О.Э. Панчук, П.И. Фейчук, И.Э. Панчук. Исследование системы CdTe-In // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т.9. – №8. – С. 1437-1439.
- [5]. П.И. Фейчук, О.Э. Панчук, Л.П. Щербак. Диффузия In и отклонение от стехиометрии в CdTe // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1979. – Т.15. – №10. – С. 1762-1765.
- [6]. Р. Fochuk, O. Korovjanko, O. Panchuk. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modelling // J. Cryst. Growth. – 1999. – V.197. – P. 603-606.
- [7]. Р. Fochuk, O. Korovjanko, I. Turkevych, O. Panchuk, P. Siffert. Defekt chemistry in CdTe<In> crystals // J. Cryst. Growth. – 1999. – V.207. – P. 273-277.
- [8]. П.М. Фочук, О.О. Коров'янюк, О.Е. Панчук. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №3. – С. 475-480.
- [9]. Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець. Термодинамічний  $n$ - $p$ -перехід у кристалах телуриду кадмію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №1. – С. 58-62.

Л.Й. Межиловська, В.М. Бойчук, М.А. Лоп'янка

## ВЛАСНІ АТОМНІ ДЕФЕКТИ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ PbTe-GaTe

*Запропоновані кристалоквазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у телуриді свинцю при утворенні твердих розчинів PbTe-GaTe. Встановлено, що донорна дія галію обумовлена двома механізмами: до 0,5 мол. % GaTe переважає механізм заміщення атомами галію вакансій свинцю – октаедричних порожнин, при 0,5-5 мол.% GaTe переважаючу роль відіграє як заміщення іонами  $Ga^{1+}$  октаедричних порожнин, так і вкорінення  $Ga^{3+}$  у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру у PbTe.*

### I. Вступ

Телурид свинцю привертає увагу дослідників у зв'язку із широкими можливостями його використання при створенні термоелектричних перетворювачів в інтервалі температур від кімнатної до 800-900 К [1], а також в якості активних елементів приладних структур інфрачервоної техніки [2]. Тверді розчини на його основі значно розширюють можливості практичного використання матеріалу [3].

На даний час у питанні дослідження дефектної підсистеми халькогенідів свинцю накопичена значна кількість теоретичних і експериментальних досліджень, які частково систематизовано у оглядових статтях і монографіях [4,5]. Але, як показує аналіз наведених джерел, ще і тепер залишаються дискусійними питання природи і зарядового стану власних атомних дефектів як у кристалах чистих монохалькогенідів свинцю, так і у твердих розчинах на їх основі.

У роботі на основі кристалоквазіхімічних підходів запропоновано моделі дефектної підсистеми твердих розчинів  $PbTe$ - $GaTe$ , що пояснюють наявні експериментальні дані і теоретичні розрахунки.

### II. Фізико-хімічні властивості систем $Pb$ - $Te$ і $Ga$ - $Te$ , $PbTe$ - $GaTe$

В системі  $Pb$ - $Te$  існує одна сполука  $PbTe$ , яка плавиться конгурентно при температурі 1190 К (рис 1) [1].



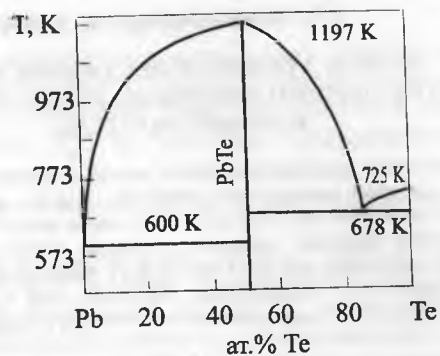


Рис. 1. Діаграма фазової рівноваги системи Pb-Te [1].

Максимум на кривій ліквідуса не співпадає із стехіометричним складом і знаходиться при 50,002 ат. % Te. Телурид свинцю утворює з телуром евтектику при 85,5 ат. % Te з температурою плавлення 678 K. PbTe відноситься до сполук із значною областю гомогенності, максимальна протяжність області гомогенності відмічена при 1048 K від 49,994 до 50,013 ат. % Te. Має провідність *n*-типу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність *p*-типу при

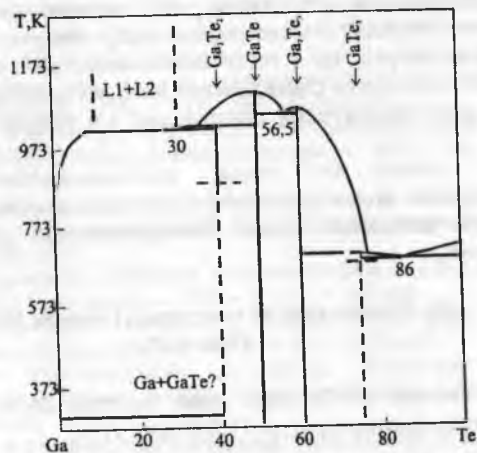


Рис. 2. Фазова діаграма системи Ga-Te [6].

надлишку халькогену. Телурид свинцю кристалізується у структурі типу NaCl, просторова група  $Fm\bar{3}m-O_h^5$  з параметром ґратки  $a = 6,452 \text{ \AA}$  [1].

Діаграма стану галій-телур детально досліджена в літературі, а підсумкові результати наведено у монографії [6]. Встановлено, що у системі Ga-Te утворюються чотири сполуки:  $Ga_3Te_2$ , GaTe,  $Ga_2Te_3$  і  $GaTe_3$  (рис. 2).

Сполуки GaTe і  $Ga_2Te_3$  плавляться конгугентно при 1108 K і 1065 K відповідно, а сполуки  $Ga_3Te_2$  і  $GaTe_3$  утворюються за перитектичними реакціями при 1026 K і 702 K. При низьких температурах вони не стабільні.

Область гомогенності GaTe повністю зміщена у сторону галію і не включає стехіометричного складу. GaTe існує у двох модифікаціях: типу GaS ( $\beta$ -GaTe) і ( $\alpha$ -GaTe).  $\beta$ -GaTe кристалізується в гексагональній шаруватій структурі (пр.гр.  $P6_3/mmc-D_{6h}^*$ ), в якій атоми Ga і Te розміщуються шарами, перпендикулярними осі з послідовністю Te-Ga-Ga-Te. При цьому три атоми Te одного шару і атоми Ga' через шар, утворюють тетраедр навколо інших Ga". В свою чергу атоми Ga" утворюють тетраедр з трьома атомами Te через шар, а в центрі знаходяться атоми Ga'. Центри цих двох розвернутих тетраедрів (Ga'iGa") утворюють характерний зв'язок Me-Me. Один сорт атомів Ga має тетраедричну координацію; координаційне число атомів телуру дорівнює 3, число атомів у ґратці  $Z=4$ . Хімічний зв'язок утворюється за рахунок  $sp^3$ -гібридизації  $sp^2$ -валентних електронів атомів Ga і *p*-електронів атомів Te. Між окремими шарами в кристалі існує зв'язок Ван-дер-Ваальса. Взаємодія між атомами Ga і Te носить переважно ковалентний характер.  $\alpha$ -GaTe має моноклінну ґратку (пр.гр.  $P2_1$ ), в ґратці знаходиться 12 формульних одиниць.

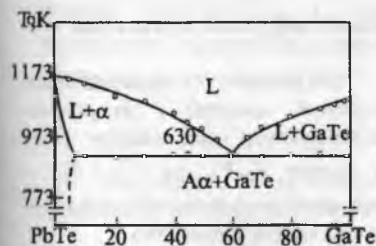
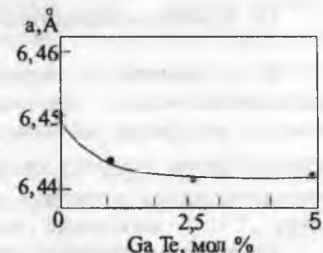


Рис. 3. Фазова діаграма рівноваги системи GaTe-PbTe [7].



РРис. 4. Залежність параметра ґратки твердого розчину PbTe-GaTe від складу.

Квазібінарна система  $PbTe-GaTe$  має характер евтектики із обмеженою областю розчинності на основі телуриду свинцю до 5 мол %  $GaTe$  (рис.3) [7,8]. При цьому збільшення вмісту  $GaTe$  у твердому розчині обумовлює зменшення параметра ґратки (рис. 4). Згідно даних робіт [9-12] невелике введення легуючого компонента обумовлює донорну дію. При цьому до 0,5 мол. %  $GaTe$  має місце різке зменшення питомої електропровідності  $\sigma$  та зміна знаку коефіцієнта термо-е.р.с. для твердих розчинів на основі  $p-PbTe$  (рис. 5). При подальшому зростанні вмісту  $GaTe$  у твердому розчині  $\sigma$  має незначну тенденцію до спадання, а  $\alpha$  за абсолютним значенням зменшується (рис. 5). Донорна дія галію підтверджена у роботі [11], у якій виявлено утворення двох енергетичних рівнів поблизу зони провідності.

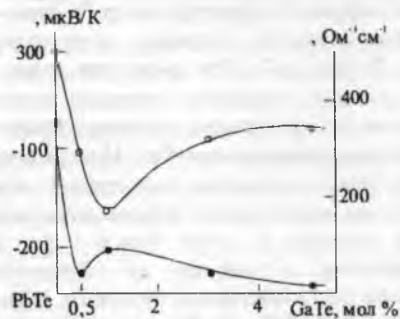
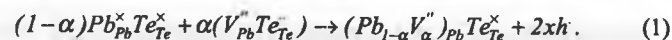


Рис. 5. Залежність електропровідності і термо-е.р.с. від складу в області твердих розчинів при кімнатній температурі.

### III. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми

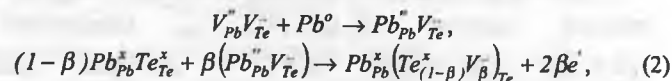
В основу методу покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [13]. Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт  $V_{Pb}''V_{Te}''$ , де  $V_{Pb}''$  і  $V_{Te}''$  – двократнозаряджені негативна вакансія свинцю і позитивна вакансія телуру, „''” і „'''” – негативний і позитивний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічне представлення нестехіометричного  $p-PbTe$  (надлишок телуру у границях області гомогенності) описується як  $V_{Pb}''V_{Te}'' + Te^0 \rightarrow V_{Pb}''Te_{Te}''$ , а кластер відповідно



Тут  $Pb_{Pb}^x$ ,  $Te_{Te}^x$  – свинець і телур у вузлах кристалічної ґратки, „x” – нейтральний заряд, „o” – нульовий заряд,  $\alpha$  – мольна одиниця легуючого компонента,  $h$  – концентрація дірок.

Аналогічно кристалоквазіхімічний кластер  $n-PbTe$  (надлишок свинцю у границях області гомогенності):

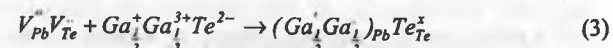


де  $e^-$  – концентрація електронів,  $\beta$  – мольна доля легуючої домішки.

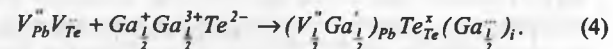
Таким чином, діркова провідність телуриду свинцю пов'язана із вакансіями у катіонній  $V_{Pb}''$  (1), а електронна – у аніонній  $V_{Te}''$  (2) підґратках кристалічної структури телуриду свинцю.

З позицій правил валентності хімічну формулу сполуки телуриду галію  $GaTe$  слід записувати у вигляді  $Ga^{2+}Te^{2-} \rightarrow Ga_{\frac{1}{2}}^{1+}Ga_{\frac{1}{2}}^{3+}Te$ .

Легування телуриду свинцю телуридом галію може здійснюватися шляхом заміщення вакансій свинцю – октаедричних порожнин щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки (механізм А). Для цього випадку кристалоквазіхімічний кластер легуючої домішки буде:



Крім цього, утворення твердого розчину може відбуватися таким чином, що атоми  $Ga^{3+}$  займають вакансії свинцю основної матриці ( $Ga^{3+} \rightarrow V_{Pb}''$ ), а трьохзарядні  $Ga^{3+}$  вкорінюються у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру кристалічної ґратки телуриду свинцю ( $Ga^{3+} \rightarrow Ga_{Te}'''$ ), які незайняті (механізм В):



Розглянемо суперпозицію легуючих кластерів із основною матрицею  $p$ - і  $n$ -типу для різних механізмів взаємодії.

**Механізм заміщення (А).** Для матеріалу  $p$ -типу маємо:

$$\begin{aligned}
 & (1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}'' )_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha h] + x[(Ga_{\frac{1}{2}}^i Ga_{\frac{1}{2}}^i)_{Pb}Te_{Te}^x] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^x Ga_{\frac{1}{2}x}^i Ga_{\frac{1}{2}(1-x)}^i V_{\alpha(1-x)}'' ]_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha(1-x)h \rightarrow \quad (5) \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^x Ga_{\frac{1}{2}x}^i V_{\alpha(1-x)}'' ]_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha h - 2x(\alpha - 0,25)h + \frac{1}{2}xe'
 \end{aligned}$$

Тобто у цьому випадку має місце зменшення вакансій свинцю у катіонній підґратці  $(V_{\alpha}'' )_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)}'' )_{Pb}$ , концентрації дірок  $2xh > 2\alpha h - 2x(\alpha - 0,25)h$  ( $x < 1$ ) і зростання концентрації електронів  $(\frac{1}{2}xe')$ . Тому утворення твердого розчину  $PbTe-GaTe$  за механізмом заміщення буде чинити донорну дію, що призводить до зменшення основних носіїв заряду у дірковому матеріалі.

При взаємодії легуючого кластеру із матеріалом  $n$ -типу за рахунок добудови катіонної підґратки виникають додаткові вакансії у аніонній підґратці, що і веде до зростання основних носіїв. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектів у цьому випадку будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned}
 & (1-y)[Pb_{Pb}^x (Te_{(1-\beta)}^x V_{\beta}^-)_{Te} + 2\alpha e'] + y[(Ga_{\frac{1}{2}}^i Ga_{\frac{1}{2}}^i)_{Pb}Te_{Te}^x] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-y)}^x Ga_{\frac{1}{2}y}^i Ga_{\frac{1}{2}(1-y)}^i ]_{Pb} [Te_{(1-y)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-y)}^-]_{Te} + 2\beta(1-y)e' \rightarrow \quad (6) \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-y)}^x Ga_{\frac{1}{2}y}^i ]_{Pb} [Te_{(1-y)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-y)}^-]_{Te} + 2\beta e' + y(0,5 - 2\beta)e' + \frac{1}{2}yh'
 \end{aligned}$$

Тут дійсно  $(V_{\beta}^-)_{Te} < (V_{\beta(1-y)}^-)_{Te}$ ,  $2\beta e' > 2\beta e' + y(0,5 - 2\beta)e'$  ( $y < 1$ ).

**Механізм вкорінення (В).** Для матеріалу  $p$ -типу суперпозиція кластеру (4) із основною матрицею (1) опишеться так:

$$\begin{aligned}
 & (1-x)[(Pb_{1-\alpha}V_{\alpha}'' )_{Pb}Te_{Te}^x + 2\alpha h] + x[(V_{\frac{1}{2}}^i Ga_{\frac{1}{2}}^i)_{Pb}Te_{Te}^x (Ga_{\frac{1}{2}}^i)_{i}] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^x Ga_{\frac{1}{2}x}^i V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}'' ]_{Pb} Te_{Te}^x (Ga_{\frac{1}{2}x}^i)_{i} + 2\alpha(1-x)h \rightarrow \quad (7) \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-x)(1-\alpha)}^x Ga_{\frac{1}{2}x}^i V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}'' ]_{Pb} Te_{Te}^x (Ga_{\frac{1}{2}x}^i)_{i} + 2\alpha(1-x)h + \frac{1}{2}xe'
 \end{aligned}$$

У цьому механізмі утворення твердих розчинів відбувається зменшення катіонних вакансій  $(V_{\alpha}'' )_{Pb} > (V_{\alpha(1-x)+\frac{1}{2}x}'' )_{Pb}$  і основних носіїв

заряду ( $2\alpha h > 2\alpha(1-x)h$ ) ( $x < 1$ ). Крім того має місце ініціювання міжвузлових атомів металічного компонента легуючої домішки.

Відповідно для матеріалу  $n$ -типу суперпозиція кластерів (2) і (4) дає рівняння:

$$\begin{aligned}
 & (1-y)[Pb_{Pb}^x (Te_{(1-\beta)}^x V_{\beta}^-)_{Te} + 2\beta e'] + y[(V_{\frac{1}{2}}^i Ga_{\frac{1}{2}}^i)_{Pb}Te_{Te}^x (Ga_{\frac{1}{2}}^i)_{i}] \rightarrow \\
 & \rightarrow [Pb_{(1-y)}^x V_{\frac{1}{2}y}^i Ga_{\frac{1}{2}y}^i ]_{Pb} [Te_{(1-y)(1-\beta)}^x V_{\beta(1-y)}^-]_{Te} (Ga_{\frac{1}{2}y}^i)_{i} + [2\beta + y(0,5 - 2\beta)]e' \quad (8)
 \end{aligned}$$

Зменшенням вакансій у підґратці телуру  $(V_{\beta}^-)_{Te} > (V_{\beta(1-y)}^-)_{Te}$  ( $y < 1$ ) за рахунок добудови аніонної підґратки  $Te_{Te}^x$   $(1-\beta) > (1-\beta)(1-y) + y$ . При цьому і вкорінюється міжвузловий атом у тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру.

#### IV. Обговорення результатів

Для конкретизації можливих механізмів утворення твердого розчину  $PbTe-GaTe$ , звернемося до аналізу електронної структури елементів, геометричних факторів (табл. 1) та характеру хімічного зв'язку у сполуках (табл. 2).

За кластерними розрахунками, проведеними авторами роботи [12], показано, що електронна структура регулярного кристалу  $PbTe$  і легованого галієм  $PbTe:Ga$  відповідає ковалентному характеру хімічного зв'язку (табл. 2). Абсолютна величина заряду відповідних іонів складає біля  $0,05e$ . Основний внесок у енергію зв'язку визначається взаємодією  $p$ -електронів  $Pb$  і  $Te$   $-2t_u$ -орбіталь (табл. 2). Участь заповнених, відносно глибоких валентних  $s$ -станів  $Pb$  і  $Te$ , дуже незначна. Тому у першому наближенні можна вважати, що у кристалах  $PbTe$  для створення 6 зв'язків кожного атома з його найближчими сусідами є тільки 6 електронів, тобто сполука є електронно дефіцитною. Наслідком цієї обставини є те, що двоелектронні зв'язки є трицентрованими. Останнє обумовлює зменшення енергії зв'язку і відповідно, мале значення ширини забороненої зони матеріалу. Для  $PbTe$  при  $300\text{ K}$   $\Delta E_g = 0,32\text{ eV}$  [1]. При заміщенні свинцю атомами галію із ізоелектронною конфігурацією (табл. 2) хімічний зв'язок основної матриці суттєво не змінюється. Із-за збільшення енергетичного інтервалу між  $p$ -станами електронів (табл. 1, 2) дещо послаблюється зв'язок  $p$ -стану центрального атома і помітно зростає вплив  $s$ -оболонки легуючого атома. Мале значення ширини забороненої зони і сильна локалізація зв'язку на домішці ( $3a_{lg}$ -рівнянь, табл. 2) призводить до того, що енергетичний рівень легуючого атома, може бути розміщений як у забороненій зоні, так і

двох дозволених зонах. У нашому випадку утворення твердих розчинів  $PbTe-GaTe$  галій – донор. Це підтверджує думку ряду авторів [9-12] про те, що поблизу краю зони провідності появляється квазілокальний рівень легуючої домішки.

Згідно наведених кристалоквазіхімічних рівнянь дефектного стану твердого розчину  $PbTe-GaTe$  (5) - (8) донорна дія легуючого кластера проявляється як при заміщенні галієм вакансій свинцю в октаедричних порожнинах щільної упаковки атомів телуру кристалічної структури  $PbTe$  (механізм А, рівняння (5), (6)), так і при складному механізмі, який передбачає заміщення вакансій свинцю одновалентним галієм ( $Ga^- \rightarrow V_{Pb}^-$ ) і вкорінення тривалентного галію у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів телуру структури  $PbTe$  ( $Ga^- \rightarrow TP \rightarrow (Ga^-)_i$ ) (рівняння (7) і (8)).

Подальші уточнення механізмів утворення твердого розчину можна отримати на основі співставлення зміни параметра ґратки (рис. 4), електричних параметрів (рис. 5) і радіусів атомів (табл. 1) [14]. Експериментально встановлені значні зменшення параметра ґратки твердого розчину  $PbTe-GaTe$  із збільшенням вмісту телуриду галію до 0,5 мол.% (рис. 4) і різка зміна  $a$  і  $\sigma$  (рис. 5) свідчить на користь реалізації механізму заміщення атомами галію вакансій свинцю (механізм А). Це підтверджується співвідношенням ковалентних радіусів атома галію ( $r_k = 1,26 \text{ \AA}$ ) і розмірів тетраедричних порожнин ( $r_{TP} = 1,34 \text{ \AA}$ ) оточення телуру у кристалічній структурі  $PbTe$  (табл. 1). При збільшенні вмісту  $GaTe$  у твердому розчині переважаючу роль відіграє механізм В, тобто як заміщення іонами  $Ga^+$  октаедричних порожнин, так і вкорінення  $Ga^{3+}$  у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру кристалічної структури основної матриці  $PbTe$  (7), (8). Це призводить до додаткового збільшення концентрації електронів, що є причиною зменшення термо-е.р.с. (рис. 5).

Таблиця 1

Електронна структура та атомні радіуси Pb, Te і Ga [14].

Елементи	Pb	Ga	Te
	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^4$
$r, \text{ \AA}$			
Атомні	1,81	1,30	1,42
Ковалентні	1,47	1,26	1,36
Іонні	1,26 (2+)	0,62 (3+)	2,11 (2-)
$r_{оп}$	1,62	1,16	1,64
$r_{TP}$	1,46	-	1,34

Таблиця 2

Розподіл заряду на валентних орбіталах кристалів  $PbTe$ ,  $PbTe-Ga$  [12].

Кристал	$\Gamma$	$-\epsilon(R_{ij})$	$g_a$	$g_b$	$g_{II}$	$g_{III}$
$PbTe$	$4t_{1u}$	0,133				
	$3a_{1g}$	0,359	0,177	0,650	0,155	0,018
	$3e_g$	0,431	0,031	0,770	0,157	0,042
	$1t_{1g}$	0,432	0,004	0,752	0,242	0,002
	$3t_{1u}$	0,446	0,023	0,703	0,251	0,023
	$1t_{2u}$	0,449	0,002	0,710	0,270	0,018
	$2t_{2g}$	0,485	0,005	0,640	0,336	0,019
	$2t_{1u}$	0,541	0,191	0,522	0,260	0,027
	$2a_{1g}$	0,827	0,613	0,242	0,140	0,005
	$2e_g$ (5sTe)	1,050	0,005	0,885	0,102	0,008
	$1t_{1u}$ (5sTe)	1,061	0,013	0,864	0,114	0,009
	$1a_{1g}$ (5sTe)	1,095	0,103	0,746	0,147	0,004
	$1t_{2g}$ (5dPb)	1,912	0,995	0,0	0,005	0,0
$1e_g$ (5dPb)	1,913	0,995	0,001	0,004	0,0	
$PbTe:Ga$	$4a_{1g}$	0,094				
	$3a_{1g}$	0,358	0,194	0,636	0,151	0,019
	$1t_{1g}$	0,413	0,003	0,757	0,239	0,001
	$3e_g$	0,414	0,030	0,770	0,156	0,044
	$3t_{1u}$	0,425	0,028	0,712	0,235	0,025
	$1t_{2u}$	0,430	0,001	0,714	0,267	0,018
	$2t_{2g}$	0,466	0,005	0,643	0,333	0,019
	$2t_{1u}$	0,501	0,142	0,566	0,263	0,029
	$2a_{1g}$	0,764	0,677	0,191	0,128	0,004
	$2e_g$ (5sTe)	1,035	0,005	0,886	0,101	0,008
	$1t_{1u}$ (5sTe)	1,043	0,010	0,870	0,111	0,009
	$1a_{1g}$ (5sTe)	1,067	0,061	0,799	0,136	0,004
	$1t_{2g}$ (5dGa)	1,553	0,999	0,0	0,001	0,0
$1e_g$ (5dGa)	1,554	0,998	0,001	0,001	0,0	

Примітка:  $\Gamma$  – неприведене представлення, за яким перетворюється відповідна орбіталь;  $\epsilon$  – орбітальна енергія;  $g_a, g_b, g_{II}, g_{III}$  – доли орбітального заряду у центральній атомній сфері, в лігандних сферах, у міжатомній і у зовнішній областях, відповідно. У кристалі  $PbTe$  рівень  $4t_{1u}$  є незаповненим, а у  $PbTe:Ga$  –  $4a_{1g}$ .

## V. Висновки

1. Методами кристалоквазіхімії проаналізовано механізми утворення твердих розчинів  $PbTe-GaTe$ .
2. Встановлено, що донорна дія галію обумовлена двома механізмами: до 0,5 мол. %  $GaTe$  переважає заміщення атомами галію вакансій свинцю – октаедричних порожнин, при 0,5-5 мол.%  $GaTe$  переважаючу роль відіграє заміщення іонами  $Ga^{+1}$  октаедричних порожнин, і вкорінення  $Ga^{3+}$  у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки телуру у  $PbTe$ .
3. Показано, що легування  $p-PbTe$  телуридом галію обумовлює зменшення вакансій у катіонній підґратці і концентрації дірок.
4. При взаємодії легуючого кластера із матеріалом  $n$ -типу за рахунок побудови катіонної підґратки телуриду свинцю утворюються вакансії у аніонній підґратці  $PbTe$ , що і веде до зростання основних носіїв.
5. Результати кристалоквазіхімічних розрахунків підтверджуються аналізом електронної будови атомів, характером хімічного зв'язку і співставленням геометричних факторів атомів і кристалічної ґратки телуриду свинцю.

*The crystalloquasichemical reactions of own atomic defects formation in Lead Telluride at creation of solid solutions  $PbTe-GaTe$  are offered. It is established, that the donor action of Gallium is caused by two mechanisms: up to 0,5 mol. %  $GaTe$  the mechanism of substitution by Gallium atoms of Lead vacancies – octahedral vacuums prevails, at 0,5-5 mol %  $GaTe$  a superior role play as replacement by ions  $Ga^{1+}$  octahedral vacuums, as interstitial of  $Ga^{3+}$  at tetrahedral vacuums of close packing of Tellurium in  $PbTe$ .*

- [1]. В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
- [2]. Д.М. Фреїк, І.М. Раренко. Напівпровідникові матеріали і прилади ІЧ-техніки. – Чернівці: Чернівецький університет, 1980. – 96 с.
- [3]. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975.–194 с.
- [4]. Д.М. Заячук, В.А. Шендаровський. Власні дефекти і електронні процеси в  $A^{IV}B^{VI}$  // Укр. фіз. журнал. – 1991.–Т.36 – №11. – С. 1691-1713.
- [5]. Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$ . – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – 164 с.
- [6]. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкіна, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднева, С.И. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975.– 220 с.
- [7]. Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник. – М.: Наука, 1978 – 197 с.
- [8]. Ч.И. Авилов, Н.Т. Рустамов, М.А. Алиджанов. Исследование системы  $PbTe-GaTe$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1974. – Т.10. – №1. – С. 142-145.
- [9]. Р.С. Ерофеев, В.Н. Овечкина. Поведение Ga в  $PbTe$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т.14. – №2. – С. 243 -246.
- [10]. Е.И. Рогачева, Б.А. Ефимова, С.А. Лаптев. Твердые растворы на основе  $PbTe$  в системе  $Pb-Ga-Te$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т.19.– №2. – С. 204 -206.
- [11]. А.П. Вейс, В.И. Кайданов, Н.А. Костылева, Р.Б. Мельник, Ю.И. Уханов. Примесные состояния галлия в теллуриде свинца // Физика и техника полупроводников. – 1973. – Т.7. – №5. – С. 928-932.
- [12]. Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. Структура метастабильных центров атомов III группы в кристаллах IV-VI // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34. – №3. – С. 270-274.
- [13]. С.С. Лісняк, Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.М. Іванишин, В.В. Борик. Кристалоквазіхімія дефектів у халькогенідах свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т.1. – №1. – С. 131-133.
- [14]. С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т.21. – №4. – С. 752-758.

В.М. Кланічка, Р.Я. Михайльонка, В.М. Шперун, І.М. Ліщинський

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДІВ ОЛОВА, ГЕРМАНІЮ, СУРМИ І ВІСМУТУ

Досліджено залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ), питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ), а також коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$ ) та термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ ) сплавів  $0,77(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3 + 0,23Ge_ySn_{1-y}Te$  складів  $0,4 \leq x \leq 0,8$ ,  $0,8 \leq y \leq 0,9$ . Визначено сплави із оптимальними значеннями  $\alpha^2\sigma$  і  $Z$ .

### I. Вступ

Ефективність використання термоелектричного матеріалу визначається можливостями досягнення високих значень термоелектричної добротності  $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності [1,2]

Телуриди олова і германію – термоелектричні матеріали середньої області температур (600-850 K), але із-за значної величини власних атомних дефектів – вакансій металу – і, відповідно, концентрації носіїв струму  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  характеризується низькими значеннями термоелектричної добротності (таблиця) [3, 4].

Телуриди сурми і вісмуту ( $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ) – низькотемпературні (100-600 K) термоелектричні матеріали із високими значеннями термоелектричної добротності (таблиця) [3]. Тому слід чекати, що сплави на основі твердих розчинів будуть володіти підвищеними термоелектричними параметрами у середній області температур.

Мета роботи – виконати аналіз термоелектричних властивостей сплавів на основі  $Ge_ySn_{1-y}Te - (Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  і визначити хімічні склади та технологічні умови формування матеріалу із оптимальним термоелектричними параметрами.

### II. Фізико-хімічні властивості $PbTe$ , $GeTe$ ; $Sb_2Te_3$ , $Bi_2Te_3$ та сплавів на їх основі

У системі  $Sn-Te$  знайдено одну сполуку  $SnTe$ , що плавиться конгруентно при 1063 K (рис. 1).

Телурид олова утворює з телуром евтектику при 85 ат.%  $Te$  з температурою плавлення 678 K. Встановлено, що область гомогенності телуриду олова цілком лежить на стороні надлишку телуру відносно

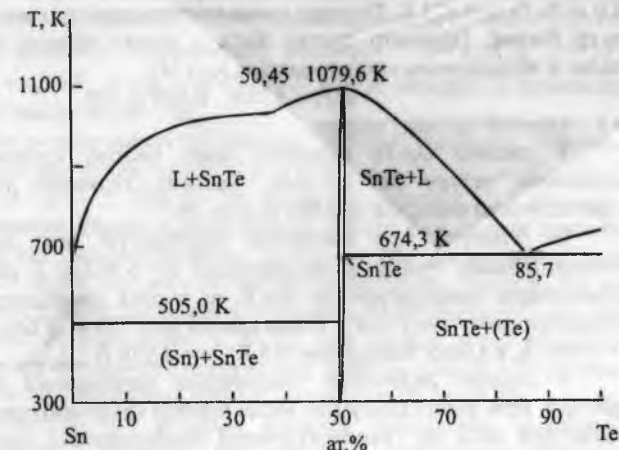


Рис.1. Фазова діаграма рівноваги системи  $Sn-Te$  [4].

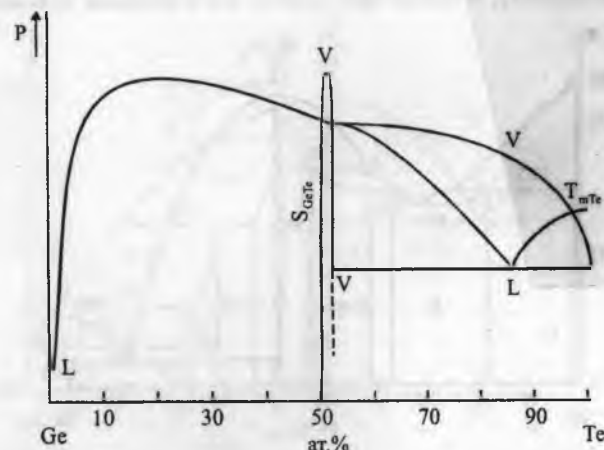


Рис.2. Фазова діаграма рівноваги системи  $Ge-Te$  [3].

стехіометричного складу і має максимальну протяжність 50,1-50,9 ат.% *Te* при 673 К. Телурид олова має кристалічну ґратку типу *NaCl* (пр.гр. *Fm3m*). Параметр ґратки *SnTe* у межах області гомогенності спадає зі збільшенням концентрації телуру [4]:

$$a(\text{Å}) = 6,326 - 0,029(x-50),$$

де *x* – атомний процент телуру.

У системі *Ge-Te* виявлено одну хімічну сполуку *GeTe* із надлишком телуру до 2,5 ат.%. Телурид германію плавиться за перитектичною реакцією при 998 К (рис. 2).

Ця сполука при кімнатній температурі має ромбоєдричну гранецентровану ґратку з параметрами  $a = 5,962 \text{ Å}$  і  $\alpha = 88^\circ 21'$ . Із підвищенням температури до 623 К ця ґратка переходить у кубічну гранецентровану типу *NaCl*. Стала ґратки при 733 К із боку *Ge* складає  $a = 5,986 \text{ Å}$ , а з боку телуру при 663 К –  $a = 5,970 \text{ Å}$  [3].

У системі *SnTe-GeTe* утворюється неперервний ряд твердих розчинів. При зміні складу має місце перехід гранецентрованої кубічної ґратки для *SnTe* до гранецентрованої ромбоєдричної ґратки сполуки *GeTe* [5, 6].

2.2. Телуриди вісмуту *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* і сурми *Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* – плавляться із відкритим максимумом при 858 К і 895 К відповідно і утворюють евтектику із телуром (рис. 3, 4) [3]. Володіють ромбоєдричною ґраткою типу тетраділіту, в основі якої лежить дев'ятишарова упаковка атомів

халькогену, при цьому дві третини октаєдричних порожнин займають атоми вісмуту чи сурми [5]. Просторова група кристалічної структури *R3m-D<sub>3</sub>d*, параметр елементарної комірки –  $a = 4,38 \text{ Å}$ ,  $c = 30,4 \text{ Å}$  (*Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*);  $a = 4,25 \text{ Å}$ ,  $c = 30,2 \text{ Å}$  (*Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*). Число молекул в елементарній комірці – 9, число шарів – 15.

Шари розміщуються за законом кубічної упаковки. Чергування здійснюється наступним чином: – *A – B<sup>1</sup>B<sup>1</sup> – A – B<sup>2</sup> – A – B<sup>1</sup>B<sup>1</sup> – A – B<sup>2</sup> – A – B<sup>1</sup>B<sup>1</sup> – A – B<sup>2</sup> – ...* Тут *A* – *Bi, Sb*; *B* – *Te*. Індеси 1 і 2 вказують на різні положення атомів у кристалічній ґратці. Для сполук характерне відхилення від стехіометричного складу на бік надлишкового вмісту елементів V групи, яке зростає від *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* до *Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*. Тому *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* може мати як *n*- так і *p*-тип провідності, у залежності від надлишкового вмісту атомів *Te* чи *Bi* відповідно, а *Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* має завжди *p*-тип провідності. Відхилення від стехіометричного складу у *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* у бік *Bi* і *Te* складає до 0,2 ат.%. Однофазна область для *Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* сягає до 59,2 ат.% *Te*.

Розрізняють три можливі варіанти розміщення надлишкових атомів у ґратці і дефектів, що виникають при цьому: розміщення надстехіометричних атомів у міжвузлях – дефекти вкорінення (*Bi, Sb* – донори, *Te* – акцептор); вакансії (в аніонній підґратці – акцептори, у катіонній – донори); антиструктурні дефекти – атоми *Bi (Sb)* у вузлах підґратки телуру (акцептори) і, навпаки, атоми телуру у вузлах

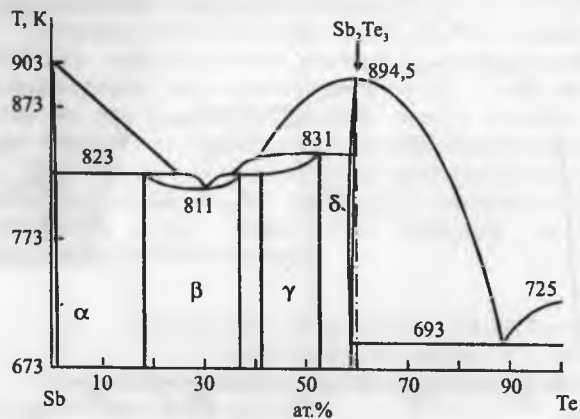


Рис.3. Фазова діаграма рівноваги системи *Sb-Te* [3].

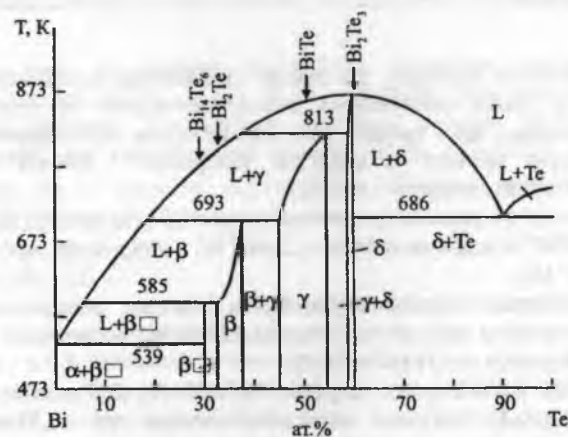


Рис.4. Фазова діаграма рівноваги системи *Bi-Te* [3].

Основні термоелектричні параметри сполук  $A_2^V B_3^{VI}$ ,  $A^IV B^{VI}$ 

Сполука	Ширина забороненої зони $\Delta E_g$ , eВ	Питома електропровідність $\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Коефіцієнт термо-е.р.с. $\alpha$ , мкВ/К
$Sb_2Te_3$	0,19	2000-4000	+89
$Bi_2Te_3$	0,13-0,1	500	+240 -(120-240)
$PbTe$	0,316	130-430 200-500	150-180 -(110-220)
$GeTe$	0,33±0,07	1000-2000	40-55
$SnTe$	0,18	3000-4000	40-50
$Ge_{0,95}Pb_{0,05}Te$	-	3000	+27,7
$0,777(Bi_{0,55}Sb_{0,45})_2Te_3 + 0,223Ge_{0,9}Pb_{0,1}Te$	-	860-1780	+(111-157)
$0,774(Bi_{0,62}Sb_{0,38})_2Te_3 + 0,226Ge_{0,75}Pb_{0,25}Te$	-	1110-1140	137-142
$0,77-0,74(Bi_{0,63}Sb_{0,37})_2Te_3 + 0,23-0,26GeTe$	-	500-3000	+158 -148
$0,77(Bi_{0,6}Sb_{0,4})_2Te_3 + 0,23Ge_{0,9}Pb_{0,1}Te$	-	820	157
$0,77(Bi_{0,6}Sb_{0,4})_2Te_3 + 0,23Ge_{0,8}Pb_{0,2}Te$	-	580	200

підгратки металів (донори). На основі комплексних досліджень явищ переносу, а також співставлень експериментальної та теоретичної густини показано, що у твердих розчинах на основі  $Bi_2Te_3$  переважають антиструктурні дефекти із енергією утворення  $\sim 0,40$  eВ. Енергія утворення вакансій складає  $\sim 1$  eВ [5].

Максимум термоелектричної добротності  $Bi_2Te_3$  при 300 К складає  $(2,4-2,6) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  – для *n*-типу і  $(2,1-2,2) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  – для *p*-типу, для  $Sb_2Te_3$  –  $(3-4) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  [6].

Квазібінарна система  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  утворює неперервний ряд твердих розчинів із максимумом термоелектричної добротності для 60-70 мол.%  $Sb_2Te_3$   $((3,0-3,3) \cdot 10^{-3} K^{-1})$  [6].

2.3. На квазібінарних розрізах  $Bi_2Te_3-GeTe$ ,  $Bi_2Te_3-SnTe$ ,  $Sb_2Te_3-GeTe$ ,  $Sb_2Te_3-SnTe$  виявлено евтектичні склади при  $\sim 0,77$  мол. долі  $A_2^V Te_3$  [7, 8]. У більшості випадків фазами цієї евтектики є тверді розчини на основі  $A_2^V Te_3$  і  $B^{IV} A_4^V Te_7$ . Виключення встановлене для системи  $Sb_2Te_3-SnTe$ , де однією із фаз евтектики є сполука  $SnSb_2Te_4$ .

Таблиця

та твердих розчинів на їх основі при 300 К [3,4-8,10]

Питома термоелектрична потужність $\alpha^2 \sigma \cdot 10^6$ , Вт·К <sup>-2</sup> ·см <sup>-1</sup>	Коефіцієнт теплопровідності $\gamma \cdot 10^3$ , Вт·К <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Термоелектрична добротність $Z \cdot 10^3$ , K <sup>-1</sup>
15,8-31,7	47	3-4 (p)
28,8	17,5	2,1-2,2 (p)
12,2-39,2	15-29	2,4-2,6 (n)
2,8-14,0	23	1,4 (p)
6,0-9,7	27	2,0 (n)
3,0-5,0	95	0,9 (p)
5,0-9,0	67-95	0,1-0,2
2,3	48,9	0,05 (p)
21,2-22,0	15,1-19,8	1,1-1,4 (p)
20,9-23,1	17,3-19,0	1,10-1,33
21,0	17	1,17
12,0		
20,2	16,8	1,20
23,2	16,3	1,42

Крім того в системі  $Bi_2Te_3-SnTe$  евтектика знаходиться біля 0,57 мол. долі  $Bi_2Te_3$ , а між  $Bi_2Te_3$  і  $SnBi_4Te_7$  утворюються неперервні тверді розчини. Дослідження потрійної системи  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-GeTe$  показали, що квазібінарний переріз  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3-GeTe$  має такий же вигляд як і перерізи  $A_2^V Te_3-B^{IV} Te$ . Двофазні сплави, близькі до  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  є евтектичними, причому одна із фаз є твердим розчином  $GeTe$  у  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ , а інша – потрійна сполука змінного складу  $Ge(Bi_xSb_{1-x})_4Te_7$ .

## III. Експеримент і результати

Сплави  $0,77(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3-0,23Ge_ySn_{1-y}Te$  складу  $0,4 \leq x \leq 0,8$ ,  $0,8 \leq y \leq 0,9$  сплавили із окремих компонентів – вісмут, сурма, олово і германій та телур високого класу чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, згідно методики [8]. Після гомогенізації при температурах, вищих на 100 К від температури евтектики на протязі 1 год., сплави гартували на повітрі. Для одержання зразків з осьовою орієнтацією кристалів проводилася зонна перекристалізація із швидкістю 0,5-1,0 мм/хв один раз.



Отримані таким чином зразки досліджувалися рентгенографічно. Термоелектричні параметри визначалися за методикою [9]. Результати експериментальних досліджень термоелектричних параметрів сплавів наведено на рис. 1-2. Загальною закономірністю, як і у випадку

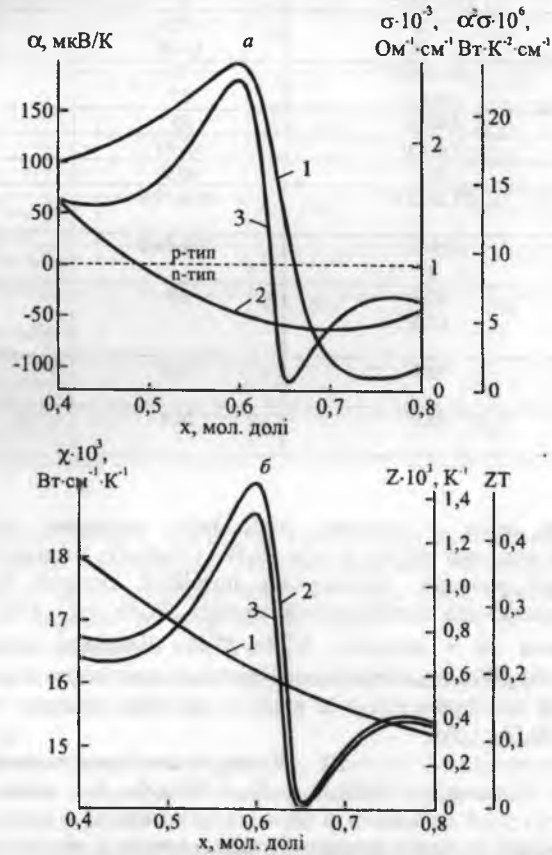


Рис.5. Залежність а: коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ -1), питомої електропровідності ( $\sigma$ -2) і питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ -3) та б: коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$ -1), термоелектричної добротності ( $Z$ -2) і безрозмірної добротності ( $ZT$ -3) сплаву  $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  від  $x$  для  $y=0,8$ .

$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-\text{Ge}_y\text{Pb}_{1-y}\text{Te}$  [10], є те що при малому вмісті вісмуту  $0,4 \leq x \leq 0,65$  матеріал переважно характеризується електронною провідністю (рис. 1,а; 2,а – криві 1). Збагачення сплавів на вісмут ( $x \geq 0,7$ ) веде до конверсії типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип (рис. 1,а; 2,а). Зауважимо, що збільшення вмісту германію у сплаві веде до зміщення

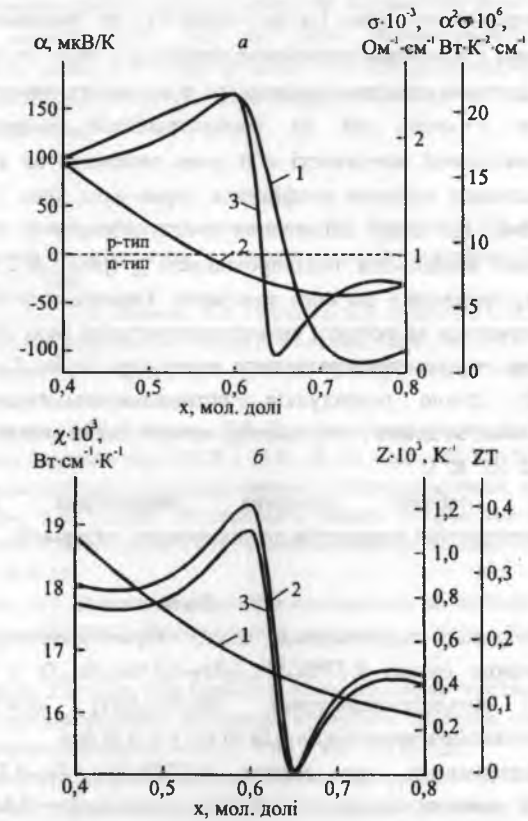


Рис.6. Залежність а: коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ -1), питомої електропровідності ( $\sigma$ -2) і питомої термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ -3) та б: коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$ -1), термоелектричної добротності ( $Z$ -2) і безрозмірної добротності ( $ZT$ -3) сплаву  $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  від  $x$  для  $y=0,9$ .

р провідності на бік більших значень  $x$ , тобто збагачення їх вісмутом. Так, зокрема, якщо при  $y = 0,8$  конверсія типу провідності має місце при  $x = 0,63$ , то уже при  $y = 0,9$ ,  $x = 0,67$  (рис. 1,а; 2,а – криві 1). Крім того, якщо при збільшенні  $x$  має місце початкове зростання коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 1,а; 2,а – криві 1) і зменшення питомої електропровідності (рис. 1,а; 2,а – криві 2), то подальше зменшення позитивної і зростання негативної термо-е.р.с. веде до зростання  $\sigma$ . У зв'язку із такою складною зміною  $\alpha$  і  $\sigma$  від вмісту вісмуту, за заданого значення  $y = \text{const}$ , пік на концентраційній залежності питомої термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  дещо зміщений по відношенню до максимального значення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 2,а – криві 1, 2). Зауважимо, що якщо збільшення вмісту вісмуту у сплаві веде до зменшення коефіцієнта теплопровідності  $\chi$  (рис. 1,б; 2,б – криві 1), то телуриду германію – до його зростання. Термоелектрична добротність ( $Z$ ) визначається як складом низькотемпературної фази  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ , так і вмістом середньотемпературного матеріалу  $\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  (рис. 1,б; 2,б – криві 2). Згідно розрахунків, оптимальними термоелектричними матеріалами, за даних умов синтезу, володіє сплав складу  $x = 0,6$ ,  $y = 0,8$  ( $Z = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ).

У таблиці наведена порівняльна характеристика термоелектричних параметрів досліджуваних матеріалів.

#### IV. Висновки

1. Виконано порівняльний аналіз термоелектричних параметрів евтектичного сплаву  $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  у залежності від вмісту низькотемпературної  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  ( $0,4 \leq x \leq 0,8$ ) та середньотемпературної  $\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  ( $0,8 \leq y \leq 0,9$ ) фаз.
2. Встановлено, що сплави  $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3-0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  із низьким вмістом вісмуту ( $x = 0$ ) для значень ( $y = 0,8-0,9$ )  $\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  завжди мають електронну провідність, а при  $x > 0$ ,  $p$ -тип.
3. Показано, що на залежностях коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) і термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ ) від вмісту вісмуту ( $x$ ) за умов сталого значення  $y = \text{const}$  мають місце характерні максимуми при

загальному зменшенні коефіцієнта теплопровідності ( $\chi$ ).

4. Визначено склад сплавів із оптимальними значеннями термоелектричних параметрів.

*The dependence specific electroconductivity ( $\sigma$ ), thermoelectric factor ( $\alpha$ ), specific thermoelectric capacity ( $\alpha^2\sigma$ ), and also factor thermoconductivity ( $\chi$ ) and thermoconductivity power ( $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ ) of alloys  $0,77(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3+0,23\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-y}\text{Te}$  of compositions  $0,4 \leq x \leq 0,8$ ,  $0,8 \leq y \leq 0,9$  are investigated. The alloys with optimum values  $\alpha^2\sigma$  and  $Z$  are determined.*

- [1]. А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Из-во АН СССР. М.; 1960.
- [2]. Л.И. Анатыйчук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Наукова думка, К., 1979.
- [3]. Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижовская. Полупроводниковые соединения и сплавы на их основе. Наука, М., 1975.
- [4]. В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Плай, Івано-Франківськ, 2002.
- [5]. Н.Х. Абрикосов, А.М. Васерман, Л.В. Порецкая. Исследование системы SnTe-GeTe. // Доклады Академии наук СССР. – 1958. – Т.123. – №2. – С. 279-281. Твердые растворы в полупроводниковых системах: Справочник. Наука, М., 1978.
- [6]. В.В. Леонов, Е.Н. Чунарёв. Исследование свойств сплавов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe-PbTe}$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т.16. – №12. – С. 2133-2135.
- [7]. В.В. Леонов, А.Г. Попков. Исследование сплавов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-GeTe-SnTe}$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т.16. – №8. – С. 1488-1489.
- [8]. В.А. Семенюк, В.А. Бевз, А.В. Гармашов. Метод измерения термоэлектрических параметров полупроводниковых материалов в широком интервале температур // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т.47. – №6. – С. 977-983.
- [9]. Р.Я. Михайльонка. Термоелектричні властивості сплавів на основі телуридів свинцю, германію, вісмуту і сурми. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т.3. – №2. – С. 325-329.

А.В. Бітнєва, О.Ю. Закржевський, С.С. Лісняк,  
М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк, І.М. Микигін

### КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК ТИПУ ШПІНЕЛЕЙ.

Запропоновано для розрахунків в шпінельних оксидах замість іонних радіусів використовувати такі структурні характеристики, як іонно-атомні відстані. За допомогою кристалохімічних параметрів визначено області стійкості оксидних та сульфідних шпінелей. Приведено результати резонансу кристалохімічних формул шпінелей з антиструктурою.

Кристалохімія є новим перспективним науковим напрямком, який вивчає стехіометричні та нестехіометричні неорганічні сполуки на основі резонансу антиструктури з кристалохімічною формулою. Стосовно нестехіометричних сполук метод кристалохімії дозволяє визначити природу та концентрацію дефектів, адже класичні закони неорганічної хімії втрачають зміст для цих сполук. Цей метод дає можливість одержувати принципово нову інформацію про властивості порівняно з іншими методами [5].

Сполуки типу шпінелей широко застосовуються в хімічній технології, металургії, на їх основі виготовляються напівпровідникові, магнітні матеріали (ферити), які використовуються в електроніці, оптиці. Матеріали, які виготовлені з шпінелідів, можуть набувати вогнетривких, корозійностійких властивостей, ведуться дослідження щодо їх каталітичної здатності [3].

На сьогодні вважають, що оксидні шпінелі, не є іонними сполуками, оскільки мають значну долю валентного зв'язку ( $\approx 50\%$ ). Шпінельні оксиди – це складні координаційні сполуки із загальною формулою  $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$ . Їх найважливішими кристалохімічними характеристиками є:

- період елементарної комірки  $a$ ;
- тетраедрична відстань катіон-аніон  $\alpha$ ;
- октаедрична відстань катіон-аніон  $\beta$ ;
- кут хімічного зв'язку  $\vartheta$ ;
- аніонний параметр  $U$ ;
- ступінь оберненості  $I$ .

Важливими структурними характеристиками є іонно-атомні відстані (ІАВ). В кристалохімії вони зазвичай визначаються за допомогою якої-небудь системи іонних радіусів. Детальний аналіз існуючих систем іонних радіусів в ряді випадків показує їх протиріччя і непридатність для розрахунків. При описі кристалохімії сполук з проміжним характером зв'язку (оксиди металів, халькогеніди) жодна шкала іонних радіусів не придатна, оскільки хімічні елементи в цих сполуках точніше можна охарактеризувати за допомогою іонно-атомних станів, після чого з успіхом використовувати шкалу атомних радіусів [4].

Експериментально встановлено, що в системі твердих розчинів  $ZnAl_{2-y}Cr_yX_4$  ( $X = S, O$ ) при збільшенні  $y$  в оксидах період елементарної комірки прямолінійно збільшується, а в сульфідах – зменшується. Це суперечить концепції іонних радіусів. Аналогічне протиріччя спостерігається і при співставленні оксидів з фторидами. Однією з причин розходження даних в кристалохімічному прогнозуванні є використання різних систем іонних радіусів [1, 2].

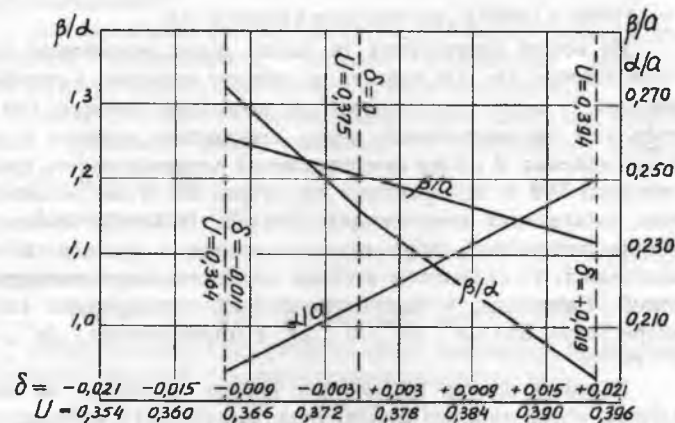


Рис. 1. Графічне визначення кристалохімічних параметрів за рівнянням Пуа.  $U$  – аніонний параметр;  $\delta$  – відхилення від ідеального;  $a$  – період решітки,  $\alpha$  – тетраедрична відстань;  $\beta$  – октаедрична відстань

Найбільш раціональним є підхід до цього питання А.С. Поварених, згідно якого в різних за природою хімічних сполуках атоми одного і того ж елемента повинні мати різні радіуси [7]. В роботі [7] наведені значення міжатомних відстаней для деяких оксидів та сульфідів. Нами зроблено графічний аналіз рівнянь Пуа, дані якого приведені на рис. 1. Згідно цієї концепції положення будь-якого катіона визначається постійною характеристичною (інваріантною) відстанню, яка залежить тільки від кисневого параметра  $U = \frac{3}{8} + \delta$ , де  $\delta$  – відхилення від ідеального значення. Тетраедрична відстань  $\alpha$  і октаедрична відстань  $\beta$  визначаються за рівняннями  $\alpha = a\sqrt{3}\left(\frac{1}{8} + \delta\right)$ ;  $\beta = a\left(\frac{1}{16} + 3\delta^2 - \frac{\delta}{2}\right)^{1/2}$ . Сумарний розв'язок цих рівнянь дає наступний вираз:  $a(A) = 2,0995\alpha + (5,8182\beta^2 - 1,4107\alpha^2)^{1/2}$ , де  $a$  – період решітки шпінелі. Якщо розкласти рівняння  $\beta = f(a, \delta)$  в ряд по малому значенню  $\delta$  і обмежитись його лінійним членом  $\beta = a(0,25 - \delta)$ , можна отримати спрощене рівняння  $a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta$ , що наведене в роботах [4].

На основі літературних та наших даних розраховані іонно-атомні відстані для всіх відомих до недавно оксидних і сульфідних шпінелей. З метою достовірності та необхідної точності ( $\pm 0,01\text{Å}$ ) результатів використовували метод стандартних катіонів і метод самоузгодження. В методі самоузгодження встановлювались графічні залежності ІАВ за електронними аналогіями або згідно закономірної зміни електронних енергетичних спектрів. В методі стандартних катіонів вибирались добре вивчені сполуки з вузькою областю гомогенності та схильністю катіонів до тієї чи іншої поліедричної позиції. Наприклад, в якості стандартних октаедричних катіонів використовувались  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Li^+$ , а тетраедричних –  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Виведені раніше математичні вирази, базуються на іонних радіусах, в ряді випадків можуть бути перетворені з використанням ІАВ. Наприклад, області існування різних структур з хімічною формулою  $AB_2X_4$  визначаються відношенням іонних радіусів  $\frac{r_A}{r_B}$  (одна координата) і силової константи  $K_{AB}$  – друга координата.

$$K_{AB} = \frac{X_A X_B}{(r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1,155(r_A + r_X)(r_B + r_X)}$$
 В цьому рівнянні  $X$  – електронегативності хімічних елементів  $A$  і  $B$ . Відношення  $\frac{r_A}{r_B}$  замінимо виразом  $\frac{\alpha - r_X}{\beta - r_X}$ ,  $r_X$  – для найщільнішої упаковки записується через  $a$  і потім замість  $a$  підставляється  $\alpha$  і  $\beta$ . В результаті одержуємо:  $\frac{r_A}{r_B} = \frac{1,4\alpha - \beta}{\beta - 0,6\alpha}$ ,  $K_{AB} = \frac{X_A X_B}{\alpha^2 + \beta^2 + 1,2\alpha\beta}$ .

На базі ІАВ розрахована діаграма кристалохімічних параметрів стійкості кисневих та сульфідних шпінелей, яка показує не тільки взаємний зв'язок  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a$  і  $U$ , але й дає можливість прогнозувати оксидні та сульфідні шпінеліди (рис. 2) [4].

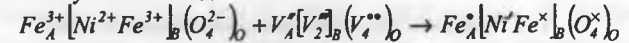
Тверді сполуки в кристалічному стані не можуть бути на 100% іонними сполуками, тобто певна доля зв'язків ковалентна, за рахунок чого заряди в сполуках не будуть цілочисельними, як описує кристалохімія. Отже, є потреба розгляду шпінелей з позиції кристалоквазіхімії.

Для визначення кристалоквазіхімічного складу шпінелей треба проводити суперпозицію, резонанс (суміщення) шпінельної антиструктури (з кристалохімічною структурою шпінелей).

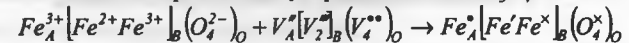
Антиструктуру для даного класу беруть одну для найбільш стійкої речовини (клас шпінелей – благородна шпінель).  $Mg_A^{2+} [Al_B^{3+} O_4^{2-}]_O$  [6].

Антиструктура –  $(V_A^*) [V_B^*] (V_4^*)_O$ .

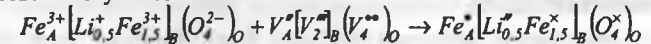
Наприклад, суперпозиція нікелевого фериту з антиструктурою буде мати наступний вигляд:



Кристалоквазіхімічні формули дають можливість прогнозувати властивості шпінелей. Проведемо суперпозицію для  $Fe_3O_4$ .



Літій має велику спорідненість до октаедричних позицій, і відповідно до цього кристалохімічна формула літійового фериту записується наступним чином:



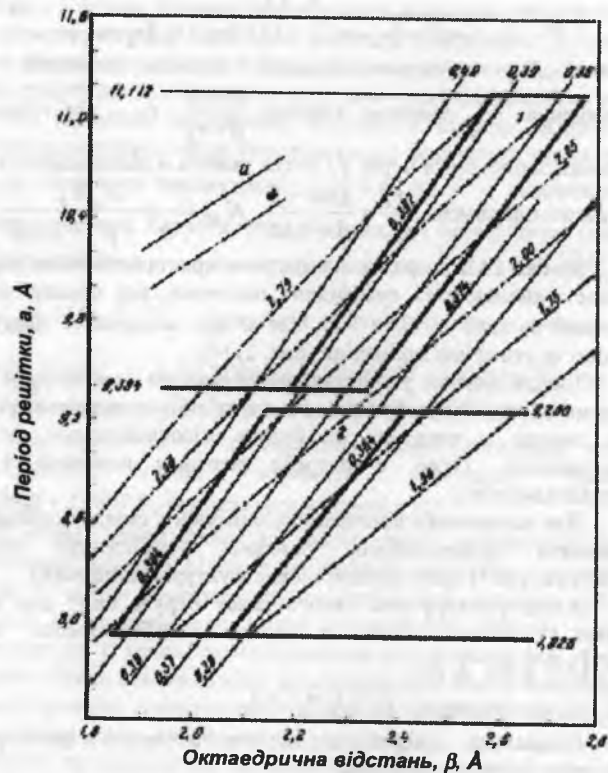
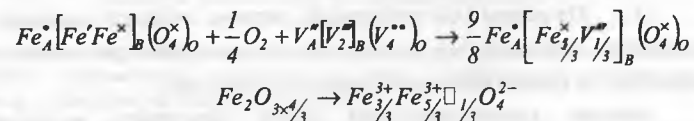


Рис. 2. Діаграма кристалохімічних параметрів областей стійкості шпінелітних структур.  
1, 2 – області стійкості сульфідних (1) та оксидних (2) шпінелітів;  
U – аніонний параметр; α – тетраедрична відстань.

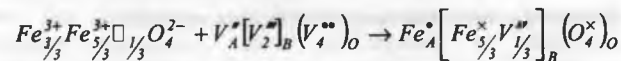
На октаедричній позиції літійу сконцентрований подвійний негативний заряд, тобто в даному випадку будуть посилені електродонорні властивості.

Розглянемо окислення  $Fe_3O_4$  до  $Fe_2O_3$ . Причому  $Fe_2O_3$  буває в двох модифікаціях: термодинамічно стійка фаза гематиту ( $\alpha Fe_2O_3$ ),

яка має структуру корунду (всі іони  $Fe^{3+}$  знаходяться в октаедричних позиціях) і утворюється за рахунок попередньої фази  $\gamma Fe_2O_3$ , яка має структуру шпінелі (частина іонів  $Fe^{3+}$  знаходиться в тетраедричних позиціях).



Експериментально встановлено, що для фази  $\gamma Fe_2O_3$  вакансії знаходяться в октаедричних позиціях.



Виходячи з кристалоквазіхімічної формули  $Fe_2O_3$ , ми можемо зробити висновки, до яких не призводять кристалохімічні дослідження. Газо-окисники ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ) будуть адсорбуватися на катіонних вакансіях, тобто стає відомою природа активних центрів, газо-відновники ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ) – на  $Fe_A^*$ , оскільки газо-відновники є донорами електронів.

В системі тверда речовина – рідина, в кислому середовищі процес буде починатись на катіонних вакансіях (взаємодія протонів з катіонними вакансіями);  $\gamma Fe_2O_3$  є амфотерною сполукою, тому при взаємодії з лугом процес буде починатись на  $Fe_A^*$ , за рахунок адсорбції іонів  $OH^-$ .

Електропровідність  $\gamma Fe_2O_3$  буде здійснюватись за рахунок непрямого обміну електронів катіонна вакансія – тетраедричне залізо  $Fe_A^*$ . Тоді відстань центр октаедра – центр тетраедра буде менша, ніж відстань центр октаедра – центр октаедра.

Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. За експериментальними даними та на основі аналізу літературних даних показано, що для кристалохімічних розрахунків та прогнозування не прийнятна ні одна з систем іонних радіусів. Замість

іонних радіусів в роботі запропоновано використовувати іонно-атомні відстані.

2. Розраховані ІАВ для всіх відомих оксидних та сульфідних шпінелідів.

3. На основі ІАВ побудована діаграма стійкості кисневих та сульфідних шпінелей, яка дає можливість визначати кристалохімічні параметри та прогнозувати нові шпінелідні сполуки.

Методи кристалоквазіхімії дають можливість встановити природу дефектів в кристалічних твердих тілах, а отже одержати нову інформацію про реакційну здатність, адсорбцію і каталіз, а також про ряд фізико-хімічних властивостей твердих кристалів.

*The object of investigation of this work is such kind of chemical compounds as spinelides. It is offered to use for accounts such structural characteristics as ion-atomic distances, instead of ion radiuses. It is determined with the help of crystal chemical parameters the areas of stability of oxygen and sulfide spineles. The results of a resonance of the crystal chemical formulas of the spineles with antistructures are given.*

- [1]. Безносиков Б.В., Александров К.С. – Кристаллография. – 1985. – Т.30. – №5. – С. 919-926.
- [2]. Воробьев В.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. – М.: Наука, 1983. – 288 с.
- [3]. Лютюк Л. М., Журавлѳв Г. И. Химия и технология ферритов. – Ленинград: Химия, 1983. – 256 с.
- [4]. Лисняк С.С. Ионно-атомные расстояния в шпинелидах, кристаллохимические расчеты и прогнозирование. // Доклады Академии наук СССР. – Физическая химия. – 1991. – Т.320. – №6. – С. 1405-1407.
- [5]. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхимическая модель исследования в химии твердого тела. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. – С. 1913-1917.
- [6]. Лисняк С.С., Немий С.М., Романко П.Д. Кристаллоквазіхімічні дослідження природи шпінелідних дефектів-вакансій. // Вопросы химии и химической технологии. – 2000. – №1. – С. 49-51.
- [7]. Повареных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. – Киев: Наук. думка, 1966. – 547 с.

О.В.Копасв, Б.М.Копасва  
Р.В.Льницький, М.О.Бакума

## ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ФІЛЬТРАЦІЇ ПРИ ОБРОБЦІ ДАНИХ ФІЗИЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

*Метод медіанної фільтрації застосований при згладжуванні залежності фізичних властивостей матеріалу від складу. Відображена ефективність методу і адекватність його результатів.*

При проведенні фізичних експериментів часто виникає необхідність згладжування залежності значень функціоналу  $Y(t)$  від  $t$  за умови, що аргумент  $t$  змінюється монотонно, а результат спостереження піддається явним відхиленням від визначеного статистично існуючого базового рівня. При цьому вид функціонального зв'язку невідомий, однак точно відомо, що такий зв'язок існує.

При значних відхиленнях експериментальних даних від базового рівня застосування регресивного аналізу не можна вважати ефективним, що пов'язано із піднесенням до квадрату відхилення величини від статистично середньої. Тому при великих одиничних відхиленнях (викидах) результуюча помилка методу різко зростає.

Відома процедура фільтрації часових рядів методом медіани ковзання. При цьому задається ряд даних  $y_i$ , отриманих через рівні проміжки часу, серед яких вибирається так зване «вікно», що складається з членів  $y_{k-l} \dots y_{k+l}$ , і потім знаходиться їх середнє чи медіана

$${}^m y_l = m \{y_{l-k} \dots y_l \dots y_{l+k}\}. \quad (1)$$

Множина отриманих значень медіан  $\{{}^m y_i\}$  є функціоналом, що залежить від аргументу, тобто часу. Доведено, що даний функціонал зберігає в певній мірі властивості вихідної послідовності, при тому, що вплив грубих похибок вимірювання при їх загальному випадковому розподілі помітно знижується [1].

Основна властивість членів даного ряду (аргументів) полягає у збереженні їхньої постійної густини при зростанні. При цьому безліч рефлексів (значень функціоналу), за визначенням, повинна змінюватися безперервно.

Такі властивості, на нашу думку, характерні не тільки для часових рядів, але і для тих послідовностей, в яких аргумент

змінюється з невеликим кроком, а рефлекс на всій послідовності завідомо не має ніяких аномалій. Тому викиди значень, що виникають, можуть бути тільки результатом грубих помилок чи несправності вимірювальної апаратури.

Виходячи з викладеного, аналогічний підхід був застосований нами для аналізу зміни відносної інтенсивності рефлексів рентгенівської дифракції полікристалів оксидної шпінелі при монотонному зростанні вмісту одного з катіонів – алюмінію, що характеризується сильно вираженою відмінністю в розсіювальній здатності, від металевих катіонів матриці – нікелю і заліза, а тому помітно впливає на інтенсивність.

На рентгенівському дифрактометрі були отримані два рентгенівські рефлекси, що відповідають кристалографічним площинам з індексами  $(hkl)$  (220) і (400) в кубічній гранецентрованій решітці. Експериментальне відношення інтенсивностей даних рефлексів,

$$y = \frac{I_{400}}{I_{220}}, \quad (2)$$

відповідно до методики розрахунку розподілу катіонів у вузлах кристалічних решіток, з високою точністю може бути зіставлене з обчисленим відношенням [2]. Для підвищення точності визначення катіонного розподілу необхідно знизити вплив на кінцевий результат похибок вимірювань відношення інтенсивностей рефлексів. Оскільки катіонний розподіл залежить від концентрації катіонів у досліджуваній хімічній сполуці, для згладжування кривої залежності  $y(t)$ , де  $t=0\dots 1,0$  – мольна концентрація вмісту алюмінію, що змінюється з постійним кроком  $\delta = 0,1$  ми використали метод медіанної фільтрації (рис. 1).

Задача сформульована нами так. Нехай отриманий ряд значень відносної інтенсивності  $\{y_i\}$ , що при збільшенні аргументу  $t$ , містить два компоненти – тренд  $\{f_i\}$  і похибку вимірювання  $\{e_i\}$ :

$$y_i = f_i + e_i. \quad (3)$$

Необхідно знайти ширину вікна медіанної фільтрації, щоб отримана послідовність оцінок  $\{^m y_i\}$  була б якнайближчою до послідовності  $\{f_i\}$ .

На рис. 1 показана крива, побудована за точками після медіанної фільтрації при ширині вікна  $2k+1=3$ . Як видно з графіка, точки, отримані в результаті медіанної фільтрації, добре лягають на

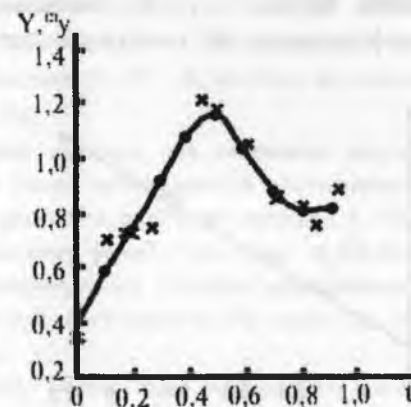


Рис. 1. Залежність експериментальних (x) і відфільтрованих (\*) значень відносних інтенсивностей від аргументу

монотонну криву. Це узгоджується із загальними уявленнями про фізику процесу зміни катіонного розподілу [3].

Для оцінки адекватності нового функціоналу, що складається з ряду  $\{^m y_i\}$ , скористаємося методом кореляційного аналізу [4].

Допустимо, що між показником  $J$  (в нашому випадку відфільтрована величина  $\{^m y_i\}$ ) і фактором  $Y$  (в нашому випадку потокова інтенсивність  $y$ ) існує лінійний стохастичний зв'язок. Необхідно в декартовій системі координат знайти згладжуючу пряму, яка б найкращим чином проходила через задану безліч точок. Цей зв'язок запишемо у вигляді

$$Y = \alpha + \beta X + e, \quad (3)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – невідомі константи,  $e$  – випадкова змінна.

При великому числі значень показника і фактора величина

$$S = \alpha + \beta X, \quad (4)$$

буде істинною. А оскільки кількість значень у нас обмежена, то можна знайти оцінки значень  $\alpha$  і  $\beta$ . Обчислення методом регресивного аналізу [4] показали, що:  $\alpha = 0.18$ ;  $\beta = 0.782$ , коефіцієнт

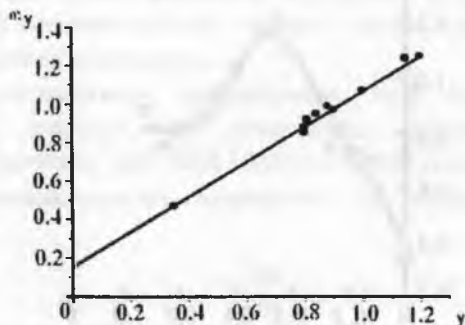


Рис. 2. Кореляційний зв'язок між значеннями показника та фактора і лінія регресії

лінійної регресії кореляції  $r = 0.92$ . Чим більший коефіцієнт кореляції, тим сильніший зв'язок між фактором і показником. Кореляційний зв'язок між значенням показника  $\{m y\}$  і фактора  $\{y\}$  графічно зображена на рис. 2.

Важливим питанням є оцінка помилки при проведенні фільтрації. Для вимірювання цього скористаємося  $F$  - критерієм чи критерієм Фішера, що передбачає виконання наступних етапів:

На першому етапі розрахуємо величину  $F$ -відношення:

$$F(1, n - 2) = r^2 \cdot (n - 2) = 0,92^2 \cdot (11 - 2) = 7,62. \quad (5)$$

На другому етапі задаємо рівень значимості. Вибираємо рівень значимості 97,5%. Це означає, що ми можемо помилитися не більш, ніж на 2,5%, а в 97,5% наші висновки будуть правильними.

На третьому етапі за відповідними таблицями  $F$  - розподілу Фішера з  $(1, n - 2)$  ступенями вільності обчислимо критичне значення критерію  $F^*$ . Якщо розраховане нами значення більше табличного, то побудована модель адекватна реальній дійсності з ризиком помилитися не більше, ніж на 2,5%. У конкретному нашому випадку  $F^* = 7,32$ . Оскільки  $F > F^*$ , то похибка, яку вносить фільтрація, не перевищує 2,5%.

Перевірка показала, що виконання операцій фільтрації на відношеннях інших інтенсивностей рентгенівської дифракції дало можливість визначити катіонний розподіл в еталонному зразку - чистому нікелевому фериті. Відповідно до обчислень, концентрація катіонів у тетраедричних позиціях кристалічних ґраток виявилася рівною  $0,00 \pm 0,01$ , що з точністю 1% відповідає дійсному катіонному розподілу[3].

В даній роботі був розроблений алгоритм розв'язання поставленої задачі. Зокрема показано, що інваріантна послідовність при оптимальному "вікні" може бути отримана досить швидко. Адекватність розробленого опису показана на порівнянні відносної інтенсивності, обчисленої з теорії розсіювання рентгенівських променів, з модифікованою описаним способом експериментальною інтенсивністю, отриманої на еталонному зразку.

*The method of a median filtering is applied at flattening dependence of physical properties of a material from a composition. The method efficiency and adequacy of its results are shown.*

- [1]. Кендэл М. Временные ряды. Пер. с англ. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 199 с.
- [2]. Ерастова А.П., Саксонов Ю.Г. Определение катионного распределения и кислородного параметра в системе  $MgFe_{2-y}Cr_yO_4$  // Ферриты и бесконтактные элементы. – Минск: Изд. АН БССР, 1963. – С. 163-175.
- [3]. Бляссе Ж. Кристаллохимия ферошпинелей. – М.: Металлургия, 1968. – 184 с.
- [4]. Лукьяненко І., Красникова Л. Економетрика. – К.: Знання, 1998. – 494 с.



Яремій І.П.

### КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПЛІВОК ЗІГ РІЗНОЇ ТОВЩИНИ

В роботі проведено аналіз трансформації кристалічної структури епітаксійних плівок ЗІГ різної товщини. Показано, що елементарна комірка плівок ЗІГ є ромбедрично деформована, а ступінь деформації суттєво залежить від товщини плівки.

Епітаксійні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) використовуються у техніці надвисоких частот та для створення сенсорних пристроїв візуалізації просторового розподілу неоднорідних магнітних полів [1]. На значну залежність магнітних характеристик гранатових плівок від їх структурної досконалості вказується в [2]. В роботі [3] показано, що плівки ЗІГ володіють великою структурною досконалістю, однак в них все ж існують мікронапруги, які виникають за рахунок різниці в сталих ґратки плівки і підкладки, а також за рахунок різниці в їх термічних коефіцієнтах. Крім того, вирощені плівки в повній мірі відтворюють дефекти, які існували на поверхні підкладки [4]. Із вказаних причин відбувається підвищення потенціальної енергії гетероструктури, що сприяє погіршенню структурної досконалості епітаксійних плівок, а перевага одного з механізмів виникнення механічних напруг при певній товщині плівки призводить до різної структурної досконалості та магнітних характеристик плівок з різною товщиною навіть при вирощуванні в однакових умовах. Тому метою даної роботи було вивчення трансформації кристалічної ґратки епітаксійних плівок ЗІГ різної товщини.

Для дослідження використовувалися плівки ЗІГ товщинами 0,49; 2,9; 10,3 та 30 мкм, вирощені на підкладках галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) з площиною зрізу <111>. Дослідження проводилися на двокристальному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 в  $Cu_{K\alpha 1}$  випромінюванні. В якості монохроматора використовувався досконалий монокристал ГГГ. Міжплощинна відстань визначалася методом Бонда для відбивань (444), (888) та (880).

При вирощуванні епітаксійних структур, при ненульовій різниці в сталих ґратки плівки і підкладки, плівки отримуються деформованими таким чином, що трансляція її ґратки в площині плівки повторює трансляцію структури підкладки. Враховуючи співвідношення товщин підкладки і плівки, останню можна

І.П. Яремій. Кристалічна структура плівок ЗІГ різної товщини

розглядати як деформовану в напрямку, перпендикулярному площині росту (рис. 1).

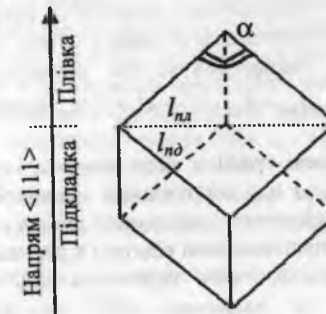


Рис. 1. Елементарний ромбедр.

В роботі [5] показано, що плівки ЗІГ, вирощені на площині зрізу <111> мають ромбедричну структуру, а для характеристики ступеня ромбедризації введений параметр  $\delta$ :  $\delta = 1 - \frac{d_{111}^2}{d_{nd}^2}$ . Крім того, було запропоновано критерій існування дислокацій невідповідності за рахунок різниці в сталих ґратки плівка-підкладка: дислокації відсутні

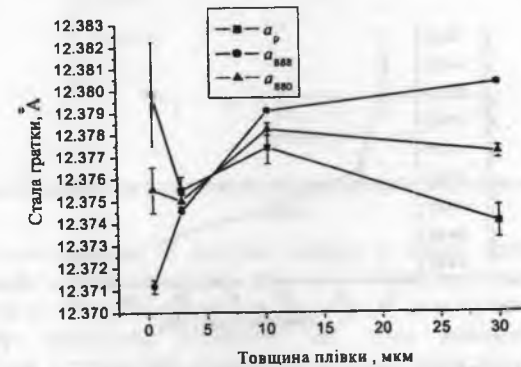


Рис. 2. Залежність експериментально визначених параметрів ґратки від товщини плівки.

при  $\delta = \cos(\alpha)$  (\*), де  $\alpha$  – кут при вершині ромбоєдра; дислокації існують при порушенні цієї рівності.

Для порівняння та інтерпретації одержаних результатів, крім параметрів ґратки ромбоєдрично-деформованої плівки  $a_p$  та кута при вершині ромбоєдра  $\alpha$ , використовувалися обчислені параметри псевдокубичної ґратки  $a_{MI} = d_{MI} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  у припущенні, що деформація відсутня.

На рис. 2 представлені графіки експериментально визначених параметрів ґратки  $a_p$ ,  $a_{888}$  та  $a_{880}$  від товщини зразка. Як бачимо, на відміну від монотонно зростаючого з товщиною плівки параметра  $a_{888}$ , який характеризує зміну міжплощинної відстані в перпендикулярному до площини зрізу напрямку, зміна параметра  $a_{880}$  (характеризує міжплощинну відстань в напрямку  $\approx 35^\circ$  до нормалі) має немонотонний характер. Монотонна зміна параметра  $a_{888}$  пов'язана з тим, що в напрямку  $\langle 111 \rangle$  в процесі росту для зміщення атомів перешкод немає. При охолодженні вирощених плівок, в них, крім напруг викликаних розходженням сталих ґраток плівки і підкладки, виникають напруги пов'язані різницею в їх термічних коефіцієнтах. Дані напруги, в основному, приводять до зміщення атомів в напрямку, перпендикулярному поверхні плівки. Характер зміни параметра  $a_{880}$ , імовірно, пов'язаний зі зміною співвідношень у вкладах вище вказаних причин виникнення деформації для плівок різної товщини. Залежність кута при вершині ромбоєдра від товщини плівки представлена на рис.3.

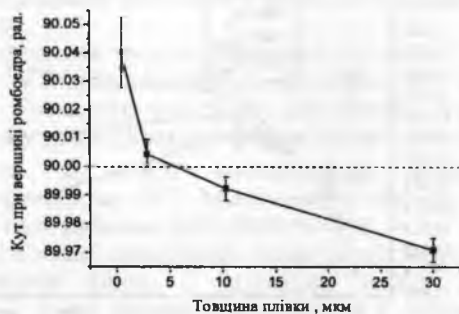


Рис. 3. Залежність кута при вершині ромбоєдра від товщини плівки.

Проведемо аналіз трансформації кристалічної ґратки кожної з плівок.

З рис. 2 і 3 бачимо, що у плівки товщиною 0,49 мкм стала ґратки зростає до значень, не характерних для чистого ЗІГ (12,3760 Å [4]), а кут при вершині ромба суттєво перевищує  $90^\circ$ . З критерієм (\*) випливає, що в даній плівці дислокацій невідповідності немає, тобто плівка, зважаючи на її малу товщину, є розтягнутою в площині росту до повного співпадання параметрів  $l_{ns}$  і  $l_{nd}$  для плівки і підкладки відповідно.

При товщині плівки 2,9 мкм кристалічна ґратка набуває характерних для монокристалів ЗІГ розмірів і форми ( $a \approx 12,376 \text{ Å}$ ,  $\alpha \approx 90^\circ$ ). Оцінюючи за допомогою співвідношення [5]  $\sigma = \frac{(l_{nd} - l_{ns})^2}{(l_{nd} l_{ns})^2}$  густину дислокацій невідповідності ( $l_{nd} = a_{ns} \sqrt{2}$ ,  $l_{ns} = 2a_p \sin(\alpha/2)$ ), з рис. 4 бачимо, що при переході до даної товщини відбувається зростання їх кількості.

Імовірно, при цій товщині відбувається деяка мінімізація енергії

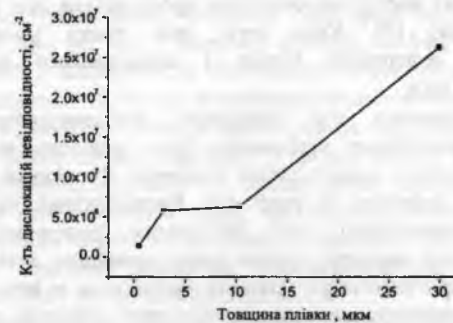


Рис. 4. Залежність кількості дислокацій невідповідності від товщини плівки

плівки, пов'язана як зі зняттям напруг у плівці через утворення дислокацій невідповідності, так і з особливостями розподілу елементів по товщині плівки. За даними [3], при вивченні розподілу заліза по підґратках заміщених ЗІГ, було виявлено зростання відношення інтегральної інтенсивності підспектрів в  $a$ - і  $d$ -позиціях на глибині 2,2 мкм, яке зв'язане з перерозподілом іонів заліза за

кристалографічними позиціями. У випадку плівки ЗІГ, подібні зміни могли відбуватися як за рахунок перерозподілу іонів заліза між окта- та тетра-підгратками, так і за рахунок входження технологічних домішок, що в загальному випадку приводить до змін параметрів, які характеризують кристалічну структуру.

При подальшому зростанні товщини плівки відбувається зростання сталої ґратки з одночасним зменшенням кута при вершині ромбоедра. Величина  $l_{111}$ , а отже і кількість дислокацій невідповідності, залишається майже без змін, що очевидно, пов'язане з тим, що при даній товщині існуючих в плівці напругах енергетично вигідніша деформація кристалічної ґратки плівки, ніж утворення дислокацій невідповідності. Така ситуація зберігається до товщин плівок ~15 мкм, при яких, за даними [6], гетероструктура володіє найбільшою енергією. Подальше зростання товщини плівки приводить до релаксації накопичених напруг, що відображається в різкому зростанні кількості дислокацій невідповідності при товщині плівки 30 мкм. Спотворення елементарних комірок ЗІГ у вигляді ромбоєдрів, витягнутих вздовж нормалі до площини плівки, та зменшення сталої ґратки плівки, очевидно, є наслідком зміни складу шихти в процесі росту (що особливо проявляється при вирощуванні товстих плівок) [7]. Крім того, при даних умовах зйомки одержувалася інформація тільки з поверхневого шару плівки товщиною ~10 мкм.

За одержаними при визначенні міжплощинних відстаней кривими дифракційного відбивання було зроблено якісну оцінку ступеня дефектності плівок різної товщини. Як відомо, наявність в монокристалі дефектів II роду (за Кривоглазом) приводить до уширення дифракційної лінії (фізичного уширення) [8]. Для конкретного типу дефектів ступінь цього уширення, в залежності від кута падіння рентгенівського променя, змінюється за певним законом. Крім того, можливість впливу певного типу дефектів на уширення дифракційної лінії залежить від типу зйомки. Зважаючи на те, що в досліджуваних плівках ЗІГ структурна недосконалість є незначною, і в деяких випадках параметри, які характеризують цю недосконалість, наближаються до меж чутливості методу, для характеристики дефектності структури плівок використовувалася інтегральна ширина брегівського піка відбивання від плівки. Розділення фізичного уширення на складові, пов'язані з різними механізмами уширення рентгенівської лінії, та визначення їх числових характеристик у цій

роботі не проводилось. Метод  $\omega$ -сканування з широкою щілиною, який використовувався при зйомці кривих дифракційного відбивання, дає можливість здійснювати сканування одночасно вздовж і впоперек вузла оберненої ґратки [8], тобто одержані головні брегівські піки плівки несуть інформацію про всі дефекти структури, які реєструються рентгенівськими методами.

Як видно з рис. 5, залежність інтегральної ширини брегівського піка плівки від її товщини має характер, подібний до графіків  $a(h)$ ,  $a_{888}(h)$ ,  $a_{880}(h)$ . Найменшим фізичним уширенням, і, відповідно, найбільшою структурною досконалістю характеризуються плівки ЗІГ з товщиною 2,9 мкм. Одержані результати корелюють з результатами роботи [9], де методом резерфордівського зворотнього розсіювання досліджувався вплив товщини плівки ЗІГ на процеси дефектоутворення при іонній імплантації. Залежність параметра дефектоутворення, а також величини максимальної відносної деформації від товщини плівки, має вигляд аналогічний вигляду кривої представленої на рис. 5 (мінімум – при  $h=2,14$  мкм). Очевидно, що зменшення радіаційних пошкоджень при імплантації плівки товщиною 2,14 мкм пов'язане з відсутністю факторів, які стимулюють ріст кількості радіаційних дефектів. Цей факт підтверджує наші припущення про те, що в інтервалі товщин  $\sim 2-3$  мкм потенціальна енергія плівки є мінімальною. Погіршення структурної досконалісті плівки з товщиною  $\sim 0,49$  мкм викликане наявністю в ній мікронапруг, пов'язаних з різницею в сталих ґратки плівка-підкладка та наявністю перехідних шарів плівка-підкладка та плівка-повітря [10]. Зростання параметра дефектоутворення для плівки даної товщини підтверджує існування в них значних напруг, що відображається у пониженні енергії утворення дефектів і, відповідно, сприянні їх появи при іонній імплантації. Причини уширення дифракційної лінії при великих товщинах плівок ( $\sim 10-30$  мкм) вказані вище.

За результатами даної роботи можна зробити наступні висновки.

- Епітаксійні плівки ЗІГ мають ромбоєдричну кристалічну структуру. Ступінь ромбоєдризації залежить від товщини плівки.
- Субмікронні плівки ЗІГ деформуються у площині плівки до повного співпадання параметрів  $l$  плівки і підкладки, а елементарні ромбоєдри розтягнуті в площині плівки.
- В плівках, товщини яких перевищують 3 мкм, елементарні ромбоєдри розтягнуті в напрямку, перпендикулярному площині плівки. При цьому, в інтервалі товщин 3-10 мкм параметр  $l_{111}$

залишається сталим при зростанні сталої ґратки, а при більших товщинах  $l_{gr}$  і стала ґратки зменшуються за рахунок зростання кількості дислокацій невідповідності. Така поведінка пояснюється зняттям напруг, максимум яких припадає на товщину 15 мкм.

• Структурна досконалість плівок ЗІГ залежить від товщини плівки. Найбільшою структурною досконалістю володіють плівки, товщина яких лежить в межах 2-3 мкм, що пов'язано з мінімумом потенціальної енергії плівки при даних товщинах.

*The crystal structure of epitaxial ferrite garnet films with the different thickness has been studied. The rhomboedrical deformation of garnet films unit cell and depending strain on the garnet films thickness was obtained.*

- [1]. Ubizskii S.B. Orientation states of magnetisation in epitaxial (111)-oriented iron garnet films// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 195. – P. 575-582.
- [2]. Ющук С.І., Юр'єв С.О., Ніколайчук В.Й., Осипшин Л.І. Вплив орієнтації та якості обробки підкладок на резонансні властивості епітаксійних плівок залізо-ітрієвого граната // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Електроніка. – 2001. – № 430. – С. 17-21.
- [3]. Федорив В.Д. Влияние ионной имплантации и отжига на формирование кристаллической и магнитной структуры феррит-гранатовых пленок, содержащих ЦМД. Диссертация на соиск. кандидата физ.-мат. наук. Киев, И-тут металлофизики. – 1990. – 172 с.
- [4]. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах. Справочник. Под ред. Евтихеева Н.Н., Наумова Б.Н., М.: Радио и связь, – 1987. – 488 с.
- [5]. Руткин О.Г., Агеев А.Н., Духовская Е.Л., Саксонов Ю.Г., Шер Н.С. Деформация кристаллической решетки эпитаксиальных пленок итрий-железного граната, выращенных на плоскости (111) подложки из гадолиний-галиевого граната // Письма в ЖТФ. – 1982. – Т. 52. – № 12. – С. 82-86.
- [6]. Родриг Г.П. Этапы развития ферритовой аппаратуры диапазона СВЧ // ТИИЭР. – 1988. – Т. 76. – № 2. – С. 29-50.
- [7]. Конаков С.П., Ткалич А.К., Шупегин М.Л. Структурные неоднородности эпитаксиальных магнитных гранатов, содержащих ионы висмута // Межвузовский сборник: Материалы электронной техники. – Москва, 1989. – С. 83-88.
- Структура и физические свойства твердого тела. Под ред. Палатника Л.С. М.: Вища школа, 1983. – 264 с.
- [8]. Остафийчук Б.К., Олейник В.А., Пыльпип В.М., Семен Б.Т., Смеркю Л.М., Яворский Б. И., Кравец В. И., Коваль И. В. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железо-иттриевого граната. – К.: 1991. – 70 с. (Препр. /АН Украины. Институт металлофизики; 1.91).
- [9]. Ющук С.И. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 12. – С. 62-64.

**В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Л.С. Яблонь, Б.І. Яворський**

## **ВПЛИВ ПРОЖАРЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЇ ПІРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМУ**

*Методами диференціального термічного аналізу (ДТА) та термогравіметрії (ТГ) досліджено особливості гідратного покриття пірогенних кремнеземів з різною вільною питомою поверхнею. Показано, що для всіх зразків існують температурні інтервали, пов'язані з дегідратацією трьох різних за енергією зв'язку форм молекул води. Встановлено, що кількість сорбованої на поверхні пірогенного кремнезему води залежить від технологічних умов його отримання.*

На протязі останніх десятиліть накопичено достатньо експериментального матеріалу про будову і властивості поверхні  $SiO_2$ . Встановлено, що різні модифікації діоксиду кремнію містять на своїй поверхні структурні гідроксильні групи, хімічно зв'язані з поверхневими атомами кремнію, а також сорбовану воду [1-4]. Наявність зв'язаної на поверхні пірогенного кремнезему води, який сьогодні використовується в якості катодного матеріалу для літєвих джерел живлення [5, 6], може суттєво впливати на технологічні параметри вказаних пристроїв. Відомо, що кількість сорбованої на поверхні пірогенного кремнезему води, отриманого методом пірогенного гідролізу тетрахлорсилану, залежить від ступеня дисперсності порошоків, тобто грубодисперсні частинки є більш гідратованими, ніж високодисперсні. Тому метою нашої роботи є дослідження особливостей гідратного покриття діоксидів кремнію, одержаних за допомогою пірогенного синтезу метилтрихлор – і диметилдихлорсилану, в процесі їх дегідратації в атмосфері повітря при прожарюванні до 1000°C. В якості об'єктів дослідження були вибрані пірогенні кремнеземи (аеросили) марки МТХС1, МТХС2, ДМДХС3, ДМДХС4 виробництва дослідно – експериментального заводу ІХП НАНУ. Вільна питома поверхня зразків становила 254, 220, 187 та 129 м<sup>2</sup>/г відповідно. Зразки МТХС2 і ДМДХС4 в процесі синтезу були модифіковані вуглецем. Дослідження проводились методами ДТА і ТГ на дериватографі системи Паулік – Паулік – Ердей, швидкість нагрівання становила 10°C/хв.

Аналіз отриманих результатів показав, що одночасно із зменшенням маси зразків внаслідок видалення сорбованих форм води (рис. 1 (а - г), крива 1), на ДТ - кривих спостерігаються екзотермічні ефекти (рис. 1 (а - г), крива 2), які для всіх досліджуваних матеріалів

лежать в інтервалі температур 45–200°C, 210 – 320°C та 400 – 800°C, причому значення температур, при якому ефект є максимальним, в межах похибки експерименту співпадають (табл. 1).

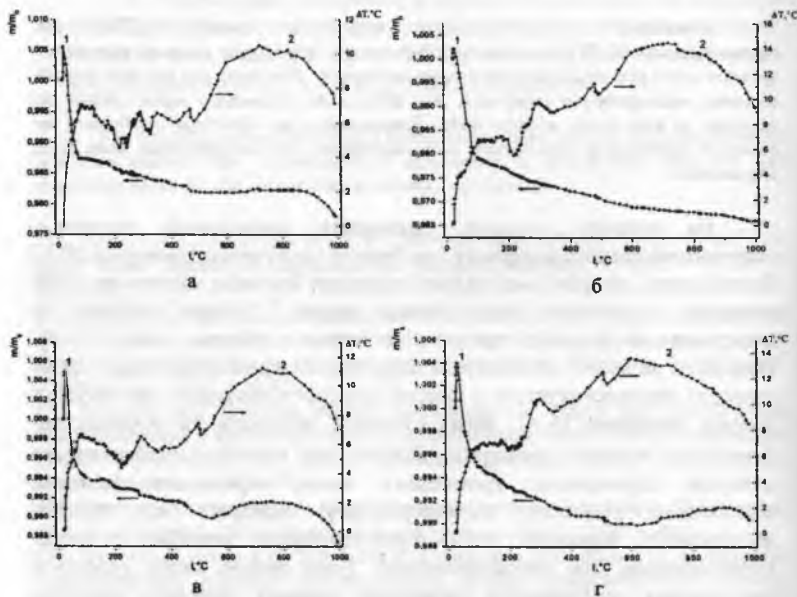


Рис. 1. Втрати в масі при прожарюванні (крива – 1) та криві ДТА (крива – 2) для зразків МТХС1 (а), МТХС2 (б), ДМДХС3 (в) і ДМДХС4 (г).

Враховуючи результати ІЧ-спектроскопічних та адсорбційних досліджень [7] і твердження про існування двох різних за енергіями зв'язку форм координаційно-зв'язаних молекул води [8], можна зробити висновок про те, що температурні інтервали 210 – 320°C та 400 – 800°C пов'язані з дегідратацією вище вказаних форм води. Слід зазначити, що фізично сорбована вода видаляється при прожарюванні до 125°C. В роботі [7] методом малокутового рентгенівського розсіювання показано, що процес дегідратації пірогенного діоксиду кремнію супроводжується зменшенням розмірів частинок аеросилу за рахунок видалення з поверхні певної кількості сильно зв'язаної води. Тому виділення теплової енергії (екзотермічні ефекти на рис. 1, крива - 2) можна пов'язати із збільшенням густини частинок у

вказаних вище температурних інтервалах внаслідок релаксації структури SiO<sub>2</sub>.

Таблиця 1.

Температурні значення максимуму екзотермічного ефекту

Зразок	МТХС1	МТХС2	ДМДХС3	ДМДХС4
пік А, °С	112	116	108	112
пік Б, °С	292	294	293	300
пік В, °С	736	720	728	700
середня похибка експерименту становить 2,64 %				

В табл. 2 подано кількісні характеристики процесу видалення води в різних температурних інтервалах прожарювання. З отриманих результатів слідує, що кількість фізично сорбованої і структурно зв'язаної на поверхні кремнезему води залежить від умов отримання матеріалів. Для обидвох типів зразків спостерігається антибатна (обернено пропорційна) залежність фізично сорбованої води від питомої поверхні у випадку прожарювання до 125°C. Хоча зразки марки МТХС володіють більшою питомою поверхнею і повинні бути, як очікувалося, менш гідратованими за зразки марки ДМДХС, вміст сорбованої води в 3 і відповідно 3,8 рази перевищує дані значення для зразків, отриманих із диметилдихлорсилану. В інтервалі прожарювання 125 – 910°C згадувана залежність (на відміну від зразків МТХС1 і МТХС2) для зразків марки ДМДХС не виконується. Крім того, для цих зразків вище 550°C спостерігається незначне (~ 0,14 та 0,06 % відповідно) зростання в масі (рис. 1 (в, г), крива 1). Даний ефект методом ДТА нам пояснити не вдалося; для пояснення цього результату можна використати ІЧ-спектроскопію або метод малокутового рентгенівського розсіювання.

Слід зауважити, що для всіх досліджуваних матеріалів на ТГ-кривих (рис. 1) на початковій стадії прожарювання (20 – 40°C) спостерігається збільшення маси зразків (~ 0,5 %), що пов'язано з процесами сорбції поверхнею кремнезему водяної пари в нагрівальній печі. Для усунення цього ефекту зразки перед прожарюванням потрібно деякий час витримати на повітрі.

Відомо, що відтворення гідратного покриву пірогенного кремнезему можливе тільки в зразках, дегідратованих при температурі не вище 400°C [8]. Тому, щоб з'ясувати вплив прожарювання на процес регідратації пірогенного кремнезему, ми провели повторний ТГА вже прожарених і витриманих на протязі 24 год в атмосфері повітря зразків. Відсутнє на ТГ-кривих зменшення

Таблиця 2.  
Втрати в масі при прожарюванні

Температурний інтервал прожарювання	МТХС1	МТХС2	ДМДХС3	ДМДХС4
20 – 125°C, %	1,29	2,14	0,43	0,56
125 – 910°C, %	0,59	1,12	0,43	0,44

маси зразків дає можливість стверджувати, що сорбція води пірогенним кремнеземом, прожареним до високої температури, на протязі вказаного часу не спостерігається.

*The peculiarities of fumed silica hydrational coat with different free specific area are investigated by the methods of differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). Is shown that the temperature intervals connected with dehydration of third different for the binding energy form of water molecule exist for all samples. Is established that amount of sorpted on the fumed silica surface water depends on technological conditions its obtaining.*

- [1]. А.В. Киселев, В.И. Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука. – 1972. – 459 с.
- [2]. В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука. – 1979. – 265 с.
- [3]. В.В. Стрелко. О механизме дегидратации и регидратации поверхности кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1974. – №2. – С. 65–76.
- [4]. Л. Литтл. Инфракрасные спектры адсорбционных молекул. – М.: Мир. – 1969. – 514 с.
- [5]. І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак, Л.С. Яблонь. Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій діоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №4. – С. 721–727.
- [6]. І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літійових джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №4. – С. 735–741.
- [7]. И.Ф. Миронюк. Синтез дисперсных форм SiO<sub>2</sub> и получение на их основе аэрогелей и стекла // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К. – 1988. – 183 с.
- [8]. А.А. Чуйко, В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.А. Соболева. Спектральные и гравиметрические исследования регидратации поверхности прокаленного кремнезема // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – №3. – С. 69–73.

Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів, І.М. Будзуляк, Б.І. Яворський

## РОЗРАХУНОК СЕРЕДНЬОКВАДРАТИЧНОГО ТЕПЛОГОГО ЗМІЩЕННЯ АТОМІВ ФЕРИТ-ГРАНАТОВИХ ПЛІВОК ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

*За даними рентгенодифракційних досліджень Ві-заміщених ферит-гранатових плівок із врахуванням розподілу інтенсивності рентгенівського випромінювання внаслідок теплового руху атомів, розраховано фактор Дебая-Валера середньоквадратичне теплове зміщення атомів, власну частоту коливань атомів і здійснено теоретичне обґрунтування експериментальних результатів.*

При дослідженні плівкових ферит-гранатів, які широко використовуються в сучасних мікроелектронних пристроях і різноманітних магнітооптичних системах [1-3], важливе місце має визначення їх магнітних і структурних властивостей для подальшого керування ними з метою покращення характеристик працюючих об'єктів та виявлення нових сфер і можливостей майбутнього практичного застосування.

Основні методи вивчення структурних властивостей ферит-гранатових плівок ґрунтуються на використанні ефекту Месбауера та дифракції рентгенівських променів. При аналізі результатів рентгенодифрактометричних досліджень важливим є врахування фактору Дебая-Валера, за яким можна судити про структурну досконалість досліджуваних об'єктів, а також про середньоквадратичне теплове зміщення атомів. В літературних джерелах, наприклад [4], висвітлено методики визначення фактору Дебая-Валера та середньоквадратичного теплового зміщення атомів для твердих розчинів і зовсім не відображено розрахунків для монокристалічних ферит-гранатових плівок.

Метою даної роботи є розрахунок середньоквадратичного зміщення атомів у монокристалічних епітаксійних ферит-гранатових плівках, головна ідея якого полягає в тому, що тепловий рух атомів не розширює дифракційну лінію, а тільки зменшує її інтенсивність, причому початкова інтенсивність перерозподіляється між самою лінією та її бічними "напливами" [5].

Об'єктами дослідження були монокристалічні плівки номінального складу  $(YSmCaBi)_3(FeGeSi)_5O_{12}$ , вирощені на площині {111} підкладки ГГГ ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) методом рідкофазної епітаксії. Товщина плівки, стала ґратки плівки і підкладки за даними

рентгенодифрактометрії такі:  $h = 0,49$  мкм,  $a_{pl} = 12,349 \text{ \AA}$ ,  $a_{pd} = 12,382 \text{ \AA}$ .

Розрахунок середньоквадратичного теплового зміщення атомів здійснювався за кривими дифракційного відбивання, отриманими методом  $\omega$ -сканування на двокристалному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0. Експериментальні зйомки проводилися для двох порядків рефлексів (444) і (888), виміряних в однакових геометріях (n, -n). Згідно [5], фактор Дебая-Валера  $e^{-2M}$  для кубічної ґратки задається рівнянням:

$$I = I_0 \exp(-2M) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3}Q^2 \langle \bar{u}^2 \rangle\right), \quad (1)$$

де  $\langle \bar{u}^2 \rangle$  - середньоквадратичне теплове зміщення;  $Q$  - довжина дифракційного вектора,  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ;  $\lambda$  - довжина хвилі;  $\theta$  - брегівський кут;  $I_0$  - інтенсивність відбитих променів, обчислених без врахування впливу теплових коливань [6];  $I$  - істинна інтенсивність.

В нашому випадку за  $I$  взято інтегральну інтенсивність гаусіани, якою апроксимувались експериментальні криві (рис. 1).

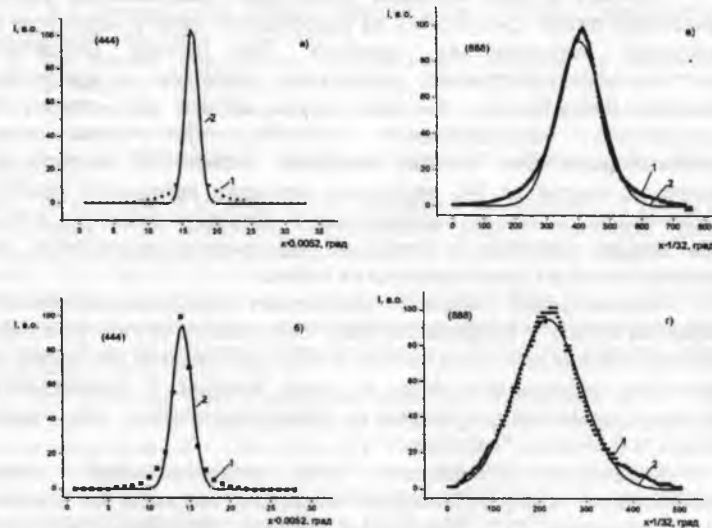


Рис. 1. Криві дифракційного відбивання (рефлекси (444) і (888)), експеримент. – 1, апроксимовані гаусіанами – 2: а) і в) – плівка; б) і г) – підкладка.

При гармонічному наближенні фактор послаблення амплітуди краще всього обчислювати, враховуючи, що розподіл ймовірності теплового зміщення  $\bar{u}$ , а з врахуванням хвильового вектора скалярний добуток  $\bar{Q}\bar{u}$  [5], підпорядковується гаусівському розподілу:

$$\Omega(\bar{Q}\bar{u}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle (\bar{Q}\bar{u})^2 \rangle}} \exp\left[-\frac{(\bar{Q}\bar{u})^2}{2 \langle (\bar{Q}\bar{u})^2 \rangle}\right]. \quad (2)$$

З іншої сторони, для кубічного кристалу

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{kTQ^2}{m\omega^2}\right), \quad (3)$$

де  $\omega$  - власна частота коливань атомів,  $m$  - маса атомів,  $T$  - температура зйомки.

Розраховані експериментальні дані подані в таблиці 1.

Таблиця 1.

Порядок рефлексу	Досліджув. об'єкт	$e^{-2M}$	$\sin \theta_B$	$\omega \times 10^{14}, \text{ c}^{-1}$	$\langle \bar{u}^2 \rangle \times 10^{-17}, \text{ см}^2$
(444)	Плівка	0,84	0,4321	0,3	0,30
	Підкладка	0,90	0,4309	0,3	0,31
(888)	Плівка	0,94	0,8643	0,8	0,04
	Підкладка	0,94	0,8619	0,8	0,04

Амплітуда  $\bar{u}$  теплових коливань атомів залежить від температури, сорту атомів, напрямку в кристалі [7]. Розташування атомів кристалу ГТГ в залежності від напрямку подано на рис.2, виконаному за допомогою програми "Powercell", яка за введеними координатами атомів ґратки дає можливість наочно бачити структуру в заданому напрямі.

Знаючи максимальну частоту власних коливань атомів  $\omega_{\text{max}}$ , можна обчислити температуру Дебая:

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_{\text{max}}}{k}, \quad (4)$$

Взявши за  $\omega_{\text{max}} = \omega_{(888)} = 0,8 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ , отримано  $\theta_D \approx 600 \text{ K}$ , що знаходиться в межах похибки і узгоджується з експериментальними

даними [8], в яких для заміщених ферит-гранатів температура Дебая становила  $585 \pm 25 \text{ K}$ .

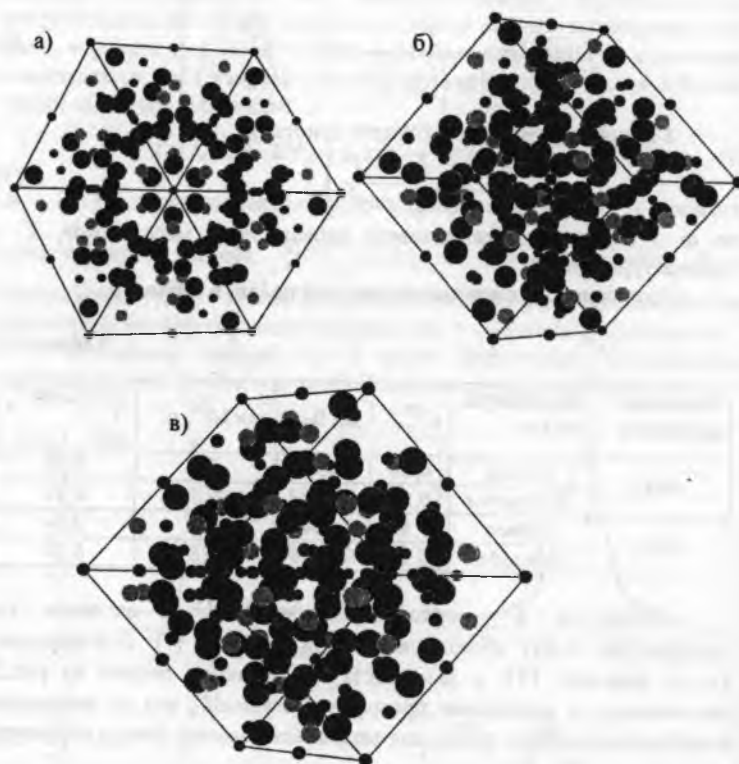


Рис. 2. Вигляд кристалічної структури ГГГ (маленькі кульки – галій, середні – гадоліній, великі – кисень): а) площина (111); б) під кутом  $\theta_s(444) = 25,530^\circ$ ; в) під кутом  $\theta_s(888) = 59,538^\circ$ .

**Висновки.** Враховуючи, що початкова інтенсивність  $I_0$  рентгенівського випромінювання перерозподіляється між самою лінією та бічними “напливами”, за  $I_0$  було вибрано площу під

експериментальною кривою від рефлексів (444) і (888), а за  $I$  – площу під гаусіаною, якою була апроксимована експериментальна крива.

За співвідношенням  $\frac{I}{I_0}$  було знайдено фактор Дебая-Валера  $\epsilon^{2M}$ , середньоквадратичне теплове зміщення  $\langle u^2 \rangle$  та частоту власних коливань атомів  $\omega$ .

Взявши  $\omega_{(888)}$  за максимальне, розраховано температуру Дебая, що дає задовільні результати в порівнянні із месбауерівськими дослідженнями.

Знання власної частоти коливань атомів  $\omega$  можна використати для розрахунків режимів термічного і лазерного відпалів, а також при розв’язанні інших прикладних задач фізики твердого тіла.

*Debye-Valler's factor, the root thermal displacement square and own oscillation frequency of atoms have been calculated on the basis of X-ray diffractational investigations. The theoretical substantiation of experimental results has been made.*

- [1]. Рандошкин В.В., Червоненкіс А.Я. Прикладная магнитооптика. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 320 с.
- [2]. Балабашов А.М., Червоненкіс А.Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. – М.: Энергия, 1979.
- [3]. Дудоров В.Н., Рандошкин Б.В., Телесний Р.В. Синтез и физические свойства монокристаллических пленок редкоземельных ферритов-гранатов // УФН. – 1977. – Т. 122. – № 3. – С. 253-295.
- [4]. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
- [5]. Сидоренко С.І., Барабаш Р.І. Сучасний рентгеноструктурний аналіз реальних кристалів. – К.: Наукова думка, 1997. – 368 с.
- [6]. Уманський Я.С. Рентгенография металлов. – М.: Металлургиздат, 1960. – 448 с.
- [7]. Руководство по рентгеновому исследованию минералов. Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Ленинград: Недра, 1975. – 400 с.
- [8]. Николаев В.И., Русаков В.С. Магнитная аномалия интенсивности для ядер  $\text{Fe}^{57}$  в ферритах-гранатах // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 70. – № 5.



С.І. Вашкевич, Р.І. Мерена, О.П. Поплавський

### КАТОДОЛЮМІНІСЦЕНЦІЯ ПЛІВОК MgO

В статті проаналізовано спектральний склад катодолюмінесценції (КЛ) плівок MgO. Спостерігається декілька смуг КЛ в діапазоні довжин хвиль 350-550 нм, серед яких можна виділити смуги з максимумами при 400 нм, 440 нм, 520 нм. Смуги КЛ, що спостерігаються, пов'язані з  $F^{+}$ -,  $F^-$  і  $F_2^{+}$ -центрами. Електронне опромінення призводить до перерозподілу в інтенсивності смуг КЛ.

Відомо, що порушення стехіометрії кристалу MgO призводить до зміни спектру катодолюмінесценції (КЛ) [1]. Тому, аналізуючи спектральний склад КЛ плівок MgO і порівнюючи його зі спектрами монокристалів, можна оцінити наявність об'ємних дефектів і стехіометрію складу. Зміни спектрального складу КЛ в процесі електронного опромінення дозволяє спостерігати перетворення дефектів.

Спектри КЛ плівок і монокристалів MgO досліджували на стандартній установці при збудженні електронним пучком з енергією 6 кеВ і густиною струму  $6 \text{ A/m}^2$  у вакуумі  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па. Спектральний склад аналізувався за допомогою спектрометра СФ-4 в діапазоні довжин хвиль 300-750 нм. З метою порівняльного аналізу, паралельно досліджувався спектральний склад КЛ монокристалів MgO. На рис. 1 представлені спектри КЛ монокристалу MgO. Спектр КЛ монокристалу являє собою дві смуги з максимумами при 440 і 740 нм.

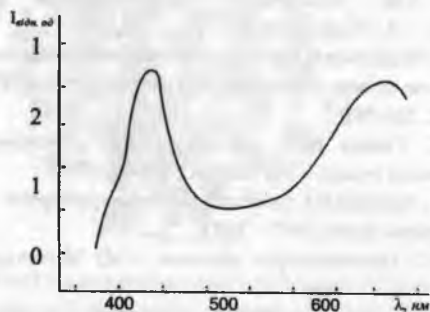


Рис. 1. Спектр катодолюмінесценції монокристалів MgO

Плівки MgO наносились ВЧ іонно-плазменним розпиленням, аерозольним методом і окисненням металічного магнію на повітрі [2]. Для плівок MgO, отриманих ВЧ іонно-плазменним розпиленням в середовищі аргону, спостерігається декілька смуг КЛ в діапазоні

довжин хвиль 350-550 нм (рис. 2), серед яких можна виділити смуги з максимумами при 400 нм, 440 нм, 520 нм, а також спостерігається максимум в довгохвильовій області.

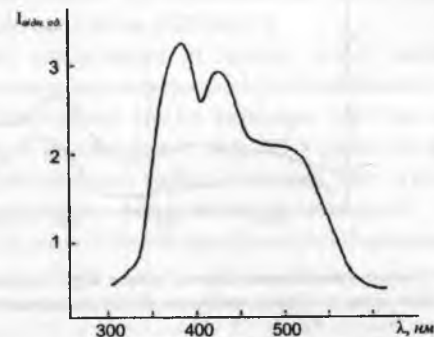


Рис. 2. Спектр катодолюмінесценції плівок MgO, отриманих ВЧ іонно-плазменним розпиленням

Для плівок, отриманих розпиленням в атмосфері аргону з киснем, спостерігається зменшення інтенсивності КЛ в діапазоні довжин хвиль 350-550 нм. Цей же ефект спостерігається при відпалі плівок MgO в атмосфері кисню при температурі 520 К. Електронне опромінення в режимі вимірювання на протязі п'яти хвилин призводить до збільшення інтенсивності піку 400 нм, інші піки майже не змінюються.

Для плівок MgO, отриманих аерозольним методом, спостерігається серія широких смуг з максимумами в області довжин хвиль 400 нм, 625 нм і в довгохвильовій області вище 700 нм (рис. 3, кр. I). Електронне опромінення в режимі вимірювання ( $E = 6 \text{ кеВ}$ ,  $j = 5 \text{ A/m}^2$ ) на протязі 5 хвилин призводить до зміни спектру КЛ (рис. 3, кр. II).

З'являються чіткі смуги КЛ з максимумами при 400 нм, 480 нм, а також збільшується інтенсивність смуги з максимумом при 625 нм. Максимум КЛ при 625 нм, обумовлений наявністю водню у вигляді OH, як це спостерігалось для плівок SiO<sub>2</sub> [3].

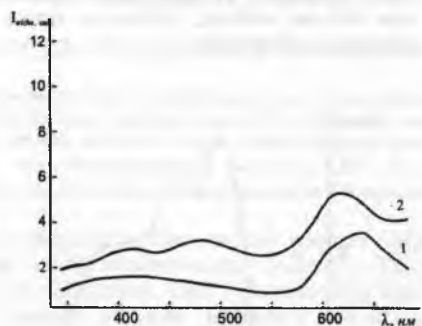


Рис. 3. Спектр катодолумінесценції плівок MgO, отриманих аерозольним методом: 1 – до опромінення, 2 – після опромінення

На спектрі КЛ плівок MgO, отриманих окисленням металічного магнію на повітрі, спостерігається широка смуга КЛ з максимумом при 360 нм, а також смуги 460, 620 і вище 700 нм (рис. 4). Після електронного опромінення на протяжці п'яти хвилин інтенсивність смуги 360 нм зменшується, а смуги 460 нм – збільшується, крім цих смуг з'являється смуга КЛ з максимумом при 625 нм.

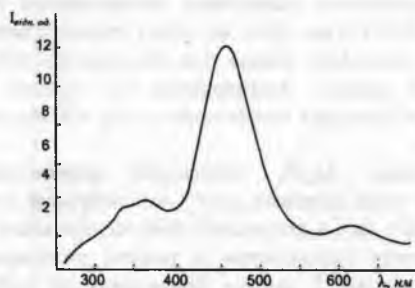


Рис. 4. Спектр катодолумінесценції плівок MgO, отриманих окисленням металічного магнію на повітрі

Смуга КЛ з максимумом 440 нм обумовлена  $F^+$ -центрами [5], а смуга з максимумом при 740-760 нм пов'язана з випромінювальними переходами в домішкових іонах заліза [6]. Порівнюючи смуги КЛ зі

спектрами фотолумінесценції монокристалів з F-подібними центрами забарвлення, можна зробити висновок, що смуги КЛ, що спостерігаються в діапазоні довжин хвиль 350-550 нм, пов'язані з  $F^+$ -, F- і  $F_2^+$ -центрами, смуги фотолумінесценції яких спостерігаються відповідно при 390 нм, 520 нм і 475 нм [7].

Електронне опромінення на протяжці п'яти хвилин і більше призводить в основному до перерозподілу в інтенсивності смуг КЛ.

Термообробка плівок MgO в кисні при 520 К на протяжці однієї години призводить до зменшення піків КЛ в діапазоні довжин хвиль 350-550 нм, а довгохвильові майже не змінюються. Отже, при такій термообробці зменшується кількість аніонних вакансій. А це означає, що смуги КЛ в діапазоні 350-550 нм обумовлені F-центрами.

*In article the spectral distribution of a cathodoluminescence (CL) of films MgO is parsed. Some strips CL in a wave band 350-550 nm are watched, among which one it is possible to bleed strips with maximums at 400 nm, 440 nm, 520 nm. The strips CL, which one are watched, bound with  $F^+$ -, F- and  $F_2^+$ -centres. The electronic irradiation gives in reallocating in intensity of strips CL.*

- [1]. Рожанский В.Н., Веледницкая М.А., Шрайбар И., Краснопецев В.В. Локальное нарушение стехиометрии кристалла MgO, возникающее в результате пластической деформации / Физ. тв. тела. – 1977. – Т. 19. – В. 7. – С. 1980-1982.
- [2]. Поплавський О.П. Структура пористих плівок MgO. / Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. Вип. 2, м. Івано-Франківськ, 1999р. – С. 47-51.
- [3]. Macho E., Lopis J., Remon A., Ballesteros C., Piqueras J. Optical study of defects in quenched MgO crystals / Phys. status solidi. – 1984. – V. A82. – N 1. – P. 111-117.
- [4]. Бохарис Ю.А. Катодолумінесценция нелегированных пленок двуокиси кремния / Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ.-тех. – 1979. – № 4. – С. 25-29.
- [5]. Ballesteros C., Piqueras J., Lopis J., Gonzalez R. Cathodoluminescence from MgO Single Crystals Containing a High Concentration of anion vacancies / Phys. Stat. Sol. – 1984. – V. 83. – N 2. – P. 645-650.
- [6]. Lopis J., Piqueras J., Ballesteros C. Influence of purity on cathodoluminescence from dislocations in MgO / Phys. status solidi. – 1982. – V. A70. – N 2. – P. 739-746.
- [7]. Bolton J.D., Hendrson B., O'Connel D.O. Photoluminescence of  $F^{2+}$  centers in addotively coloured magnesium oxide / Solid State Commun. – 1981. – V. 38. – N 4. – P. 287-290.

А.В. Копаев

## ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПАДА МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

*Исследован процесс перехода марганец-цинкового феррита в равновесное состояние при высокой температуре на воздухе. Показано, что перед выпадением второй фазы оксида железа феррит проходит через фазу спинодального распада. Этот факт, очевидно, свидетельствует о том, что в исходном состоянии в объеме образцов существуют флуктуации химического состава. Такие неоднородности могут являться причиной ухудшения магнитных свойств ферритов.*

Марганец-цинковые ферриты используются в качестве функциональных элементов в магнитных приборах, таких как высокочастотные преобразователи магнитных потоков высокой интенсивности. Основными показателями у них являются потери на перемагничивание в сильных переменных магнитных полях и магнитная проницаемость. Для того, чтобы контролировать технологический процесс необходимо знать возможные причины высоких потерь.

Наряду с примесями в сырье возможны и другие причины ухудшения магнитных параметров. В частности, было замечено, что малые превышения кислорода в атмосфере синтеза и, главное, охлаждения приводят к резкому увеличению величины потерь. При этом вторая фаза не наблюдается, и только рентгеноспектральный анализ показывает возрастание валентности марганца [1-2]. Мы допустили, что марганец в сильно окисленном состоянии приводит к росту эффективной анизотропии.

Как известно, анизотропный член в формуле подвижности доменных стенок включает в себя и микронапряжения, присутствующие в теле магнетика. Отчасти эти напряжения возникают за счет эффекта Яна-Теллера [3]. Однако возможен и другой источник микронапряжений – флуктуации химического состава, которые также способны отрицательно повлиять на подвижность доменных стенок. Речь идет о концентрационных неоднородностях за счет существования феррита в метастабильном состоянии.

Для образования марганцевого феррита с высокими магнитными свойствами в керамической технологии применяют охлаждение в среде с низким содержанием кислорода. Это вызвано, в

первую очередь, тем, что при низких температурах и атмосферном давлении кислорода ионы марганца в оксидных соединениях предпочитают находиться в состоянии с высокой степенью окисленности, главным образом  $Mn^{3+}$  [4]. Магнитные свойства такого материала весьма низкие – высокие потери на перемагничивание и низкая проницаемость. Материал, в котором марганец находится в состоянии низкой окисленности  $Mn^{2+}$ , напротив, отличается наивысшими из всех ферритов магнитными свойствами [5].

Таким образом синтезированные ферриты на основе марганца при эксплуатации в рабочем режиме находятся в метастабильном состоянии. Рентгеноструктурный анализ показывает, что феррит является однофазным материалом. С точки зрения термодинамики метастабильное состояние характеризуется избыточной свободной энергией  $\Delta G$ , и поэтому оно скорее всего находится в спинодальной области [6]. В этом случае малые флуктуации, если они существуют, не способны перевести материал в равновесное состояние. Для этого необходимо вызвать потоки восходящей диффузии. С этой целью был поставлен настоящий эксперимент.

Марганец-цинковый феррит, состоящий из одной фазы шпинели, выдерживался на воздухе при температуре 1000 °С. При этом происходило окисление марганца, которое контролировали по прибавлению веса на дериватографе. Процесс окисления замораживали закалкой в ледяной ванне через различные промежутки времени. На полученных образцах определяли микроструктуру на оптическом микроскопе на срезах, выполненных на различной глубине. Химический состав образцов с областями выделившейся новой фазы определяли микрорентгеноспектральным методом.

Согласно анализу полученных данных, картину окисления можно представить следующим образом. На поверхности феррита, которая находилась в контакте с кислородом воздуха, образуются ионы марганца с высокой степенью окисления (в основном  $Mn^{3+}$ ) в соответствии с теорией Вагнера. В результате обогащения диффузионной зоны ионами марганца возникают потоки восходящей диффузии. Ионы марганца с низкой степенью окисления  $Mn^{2+}$  занимают в кристаллической решетке феррита в основном тетраэдрические позиции. Перемещаясь в диффузионную зону, они обмениваются местами с тетраэдрическими ионами железа и цинка. Диффузия протекает по обычному механизму катионного обмена. Таким образом возникает два диффузионного потока – ионов марганца в зону окисления и обратный поток ионов железа и цинка.

Указанная восходящая диффузия приводит к росту градиента концентраций всех атомов. В местах флуктуаций химического состава велика вероятность, что она будет провоцировать рост вариаций состава. В итоге возникает самопроизвольное расслоение вещества на области с избытком и с недостатком марганца, иными словами – спинодальный распад. Об этом свидетельствует тот факт, что область, захваченная распадом во много раз превышает область окисления. Такие выводы позволяют сделать анализ выделений новой фазы  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , которая легко регистрируется с помощью рентгеновского дифрактометра.

Дело в том, что, как показали исследования процесса спинодального распада, вслед за ним часто происходит бинаодальный распад с выделением второй фазы [7]. В данном случае выделение новой фазы обусловлено прересыщением областей марганцем. Микроанализ показал, что вблизи фазы  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  концентрация марганца повышенная, а цинка пониженная. Наличие  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  легко регистрируется рентгеновским дифрактометром. Глубина залегания этой фазы не менее 100 микрометров, тогда как глубина окисленного слоя не превышает двух микрометров [8]. Это указывает на то, что процесс протекает самопроизвольно. Скорость образования новой фазы оказалась таковой, что ее нельзя было зарегистрировать. По крайней мере распад длился менее пяти минут, тогда как скорость окисления составила 2 микрометра за 1 час. Кроме того, форма кристаллов новой фазы дендритная, неравновесная, что указывает на высокую скорость её выпадения. Все эти факты указывают на протекание спинодального распада, они не характерны для распада по механизму зародышеобразования.

Дополнительно мы провели оценку теоретической возможности протекания спинодального распада в оксидных системах.

Рассмотрим кинетику спинодального распада твердого раствора ионов  $Mn^{n+}$  и  $Fe^{3+}$  в кислородной матрице. Обозначим

$$C_{Mn} \equiv C(C_{Mn} + C_{Fe} = 1)$$

Принимаем  $C(r, t)$  за параметр порядка. Рассмотрим диффузионные потоки между областями с отклонениями в концентрации ионов. Запишем уравнения Фика для восходящей диффузии:

$$j_{Fe} = -D_{Fe} \partial C / \partial x,$$

$$j_{Mn} = D_{Mn} \partial C / \partial x.$$

Скорость спинодального распада определяется величинами диффузионных потоков  $j_{Mn}$  и  $j_{Fe}$ . По Даркену, учитывая подвижность ионов марганца  $U_{Mn}$  и восходящий характер диффузии (знак «-»),

$$j_{Mn} = -CU_{Mn} \frac{\partial \mu_{Mn}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Градиент концентраций  $\partial C / \partial x$  в процессе расслоения увеличивается от нуля до максимума, то есть до химической спинодали,  $\partial \mu_{Mn} / \partial C$  внутри спинодали отрицательна.

Химический потенциал  $\mu_{Mn}$  представим из двух составляющих – из химической со значком *ch* и упругой *el*. Очевидно, как только будет выполняться условие

$$CU_{Mn} \frac{\partial \mu_{Mn}^{ch}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} > CU_{Mn} \frac{\partial \mu_{Mn}^{el}}{\partial x},$$

начнется процесс спонтанного зарождения новой фазы по всему объему в результате спинодального распада. Для твердого и хрупкого

материала – феррита величина  $\frac{\partial \mu_{Mn}^{el}}{\partial x}$  мала и следовательно условие,

приведенное выше выполняется с высокой степенью вероятности.

В заключение отметим, что спинодальный распад в оксидных системах наблюдался и ранее. В частности, было показано, что, метастабильный вюстит разлагается при повышенной температуре на воздухе на соединения обогатненное и обедненное железом [6]. Согласно наблюдениям, распад протекает также как и в нашем случае, кумулятивно в протяженных областях и, по мнению авторов, является подтверждением существования в таком соединении флуктуаций химического состава. Другие авторы [9] посвятили исследованиям явлений нестехиометрии вюстита монографию.

## Выводы

В данной работе смоделировано процесс завершения окисления феррита. Естественно, малое время охлаждения феррита в атмосфере с низкой концентрацией кислорода не приводят к распаду ни к спинодальному, ни тем более бинаодальному. Однако заложенная неравновесность процесса синтеза феррита в промышленных условиях и неизбежные отклонения концентрации кислорода в

атмосфере при охлаждении должны приводить, как показали данные исследования к микроколебаниям химического состава в объеме. В противном случае процесс окисления феррита, очевидно, должен был бы протекать совершенно по другой схеме.

*The process of transition of manganese - zinc ferrite in an equilibrium state is explored at a heat on air. It is shown, that before dropout of the second phase of an iron oxide the ferrite transits through a phase spinodal of decay. This fact, apparently, testifies that in a reset state in bulk model there are fluctuations of an elemental composition. Such inhomogeneities can be the parent of deterioration of magnetic properties of ferrites.*

- [1]. Копаєв О.В. Магнітні властивості в сильних змінних полях і валентний стан іонів у марганець-цинкових феритах // Вісник Прикарпатського університету. Сер. природничо-математичних наук. – 1996. – вип. 2. – С. 129-135.
- [2]. Kilbride I.P., Freer R. Effects of sintering enclosures and sintering parameters on the magnetic properties of a high permeability manganese-zinc ferrite// IEEE Trans. Magn. – 2000. – Vol.36. – No.1. – Part 2. – P.375-380.
- [3]. Kawai Y., Brabers V.A.M., Šimša Z. Elastic and magneto-elastic properties of Mn-rich manganese ferrites // JMMM, 1996. – 157/158. – P. 537-538.
- [4]. Ферриты. Под ред. Такэси Такэси. Пер. с яп. – Металлургия. – 1964. – 194 с.
- [5]. Sugimoto M. The past, present, and future of ferrites // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – No.2. – P. 269-280.
- [6]. Андерсон Дж.С. Термодинамика и теория нестехиометрических соединений / Сб. Проблемы нестехиометрии. Пер. англ. – М.: Металлургия. – 1975. – С. 11-96.
- [7]. Стефанович Л.І. Кореляційний аналіз динаміки розпаду та впорядкування твердотільних систем, що є далекими від термодинамічної рівноваги. Дис. ... докт. фіз.-мат. наук. Донецький фізико-технічний інститут. – Донецьк. – 1999. – 35 с.
- [8]. Копаєв О.В., Яцура М.М. Процес термічного згущення в ході твердофазових перетворень у марганцевому фериті // Матер. 5-й Міжнародної конф. з фізики і технології тонких плівок. 2 частина. – Івано-Франківськ. – 1995. – С. 355.
- [9]. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1987. – 230 с.

П.Б. Василюшин, Б.Й. Пташник, Л.П. Силюга

## БАГАТОТОЧКОВІ ЗАДАЧІ ДЛЯ БЕЗТИПНИХ СИСТЕМ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ ІЗ ЧАСТИННИМИ ПОХІДНИМИ ЗІ ЗМІННИМИ КОЕФІЦІЄНТАМИ

*Для безтипних систем диференціальних рівнянь зі змінними коефіцієнтами досліджено коректність задачі з багатоточковими умовами за виділеною змінною та умовами 2π-періодичності за всіма іншими координатами. Встановлено умови однозначної розв'язності та доведено метричні теореми про оцінки знизу малих знаменників, які виникають при побудові розв'язків задач.*

**1. Вступ.** Багатоточкові задачі для рівнянь із частинними похідними та диференціально-операторних рівнянь вивчалися у різних аспектах багатьма авторами (див., наприклад, [1-7,18,19]). Для систем лінійних та нелінійних рівнянь першого порядку (за змінною  $t$ ) такі задачі вивчалися у роботах [8-12], а задачі з локальними багатоточковими умовами для систем лінійних рівнянь високого порядку зі сталими коефіцієнтами вивчалися у працях [13-15]. У даній статті, яка є розвитком робіт [14,15], вперше досліджено коректність задач із багатоточковими умовами за виділеною змінною та умовами типу умов Діріхле за просторовими координатами для безтипних систем диференціальних рівнянь зі змінними за коефіцієнтами. Ці задачі є умовно коректними, а їх розв'язність пов'язана з проблемами малих знаменників, для вирішення яких використано метричний підхід.

Введемо позначення та функціональні простори, які використовуватимемо при дослідженні розглядуваних у роботі задач.

$D = \{(t, x) : t \in (0, T), x \in G\}$ , де  $G$  – обмежена однозв'язна область із  $\mathbb{R}^p$ .

$C^{q,\mu}(\bar{G})$  – клас функцій  $y(x)$ , що мають в області  $\bar{G}$  неперервні похідні до порядку  $q$  включно, причому похідні  $q$ -го порядку задовольняють умову Гельдера з показником  $\mu$ ,  $0 < \mu < 1$ .

$A^{q,\mu}$  – клас замкнених областей  $\bar{G} \subset \mathbb{R}^p$  таких, що функції, які задають у локальних координатах рівняння їх межових поверхонь, належать класу  $C^{q,\mu}$ .

$C^r(\bar{D})$  – банахів простір функцій  $u(t, x)$ , неперервних разом зі всіма похідними до порядку  $r$  включно в області  $\bar{D}$ ,

$$\|u\|_{C^r(\bar{D})} = \sum_{|\alpha| \leq r} \max_{(t,x) \in \bar{D}} \left| \frac{\partial^{|\alpha|} u(t,x)}{\partial t^{\alpha_0} \partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_p^{\alpha_p}} \right|,$$

$C^{(0,m)}(\bar{D})$  – банахів простір функцій  $g(t,x)$ , неперервних за змінною  $t$  та  $m$  разів неперервно диференційовних за змінними  $x_1, \dots, x_p$ ,

$$\|g\|_{C^{(0,m)}(\bar{D})} \equiv \sum_{|s| \leq m} \max_{(t,x) \in \bar{D}} \left| \frac{\partial^{|s|} g(t,x)}{\partial x_1^{s_1} \dots \partial x_p^{s_p}} \right|$$

$L$  – лінійний самоспряжений еліптичний диференціальний вираз з дійснозначними достатньо гладкими коефіцієнтами, заданий формулою

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

де  $h_{ij}(x) \geq h_0 > 0$ ,  $i, j = 1, \dots, p$ ,  $q(x) \geq 0$ ;

$\Lambda = \{\lambda_k, k \in \mathbb{N}\}$  – множина власних значень задачі

$$LX(x) = -\lambda X(x), \quad X(x)|_{\partial G} = 0, \quad (2)$$

які є дійсними і різними; за умов

$$\bar{G} \in A^{2\sigma+\nu}, \quad h_{ij}(x) \in C^{2\sigma-1+\nu}(\bar{G}), \quad i, j = 1, \dots, p, \quad q(x) \in C^{2\sigma-2+\nu}(\bar{G}),$$

$$\sigma \in \mathbb{N}, \quad 0 < \nu < 1,$$

власні функції  $X_k(x), k \in \mathbb{N}$ , задачі (2) належать простору  $C^{2\sigma}(\bar{G})$  і утворюють повну ортонормовану систему в просторі  $L_2(\bar{G})$ : при цьому справджуються такі асимптотичні оцінки [16,17]:

$$C_0 k^{2/p} \leq \lambda_k \leq C_1 k^{2/p}, \quad 0 < C_0 \leq C_1, \quad k \in \mathbb{N}, \quad (3)$$

$$\max_{x \in \bar{G}} \left| \frac{\partial^{|s|} X_k(x)}{\partial x_1^{s_1} \dots \partial x_p^{s_p}} \right| \leq C_2 \lambda_k^{p/4+|s|/2}, \quad C_2 = C_2(|s|), \quad |s| = 0, 1, \dots, 2\sigma. \quad (4)$$

$$B_\delta^\beta(\bar{G}) =$$

$$= \left\{ \varphi \in L_2(\bar{G}) : \varphi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k X_k(x), \quad \|\varphi\|_{B_\delta^\beta} \equiv \sum_{k=1}^{\infty} |\varphi_k| \exp(\delta \lambda_k^\beta) < \infty \right\}, \quad \delta, \beta > 0.$$

$C([0, T], B_\delta^\beta(\bar{G}))$  – простір функцій  $w(t,x)$ , визначених і неперервних в області  $\bar{D}$ , які для кожного фіксованого  $t \in [0, T]$  належать простору  $B_\delta^\beta(\bar{G})$ ,

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

де

$$w_k(t) = \int_G w(t,x) X_k(x) dx.$$

$\bar{C}(\bar{D}), \bar{C}^{(0,m)}(\bar{D}), \bar{B}_\delta^\beta(\bar{G}), \bar{C}([0, T], \bar{B}_\delta^\beta(\bar{G}))$  – відповідні простори вектор-функцій.

## 2. Системи рівнянь другого порядку.

В області  $D$  розглянемо задачу

$$Nu(t,x) \equiv \left( E \frac{\partial^2}{\partial t^2} - BL \right) u(t,x) = f(t,x), \quad (5)$$

$$u(t_1, x) = \varphi_1(x), \quad u(t_2, x) = \varphi_2(x), \quad 0 \leq t_1 < t_2 \leq T, \quad (6)$$

$$u(t,x)|_{\partial G} = 0, \quad (7)$$

де  $E$  – одинична матриця,  $B = \|b_{pq}\|_{p,q=1}^2$  – невідроджена матриця зі сталими комплексними елементами,

$$u(t,x) = \text{col}(u_1(t,x), u_2(t,x)), \quad f(t,x) = \text{col}(f_1(t,x), f_2(t,x)),$$

$$\varphi_j(x) = \text{col}(\varphi_{j1}(x), \varphi_{j2}(x)), \quad j = 1, 2.$$

Припустимо, що  $f_j(t,x) \in C([0, T], L_2(G))$ ,  $\varphi_{jq}(x) \in L_2(G), j, q = 1, 2$ .

Тоді справедливий розв'язок

$$f_j(t,x) = \sum_{k=1}^{\infty} f_{jk}(t) X_k(x), \quad \varphi_{jq}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_{jkq} X_k(x), \quad j, q = 1, 2, \quad (8)$$

де

$$f_{jq}(t) = \int_G f_j(t,x) X_k(x) dx, \quad j = 1, 2, \quad (9)$$

$$\varphi_{jkq}(t) = \int_G \varphi_{jq}(x) X_k(x) dx, \quad j, q = 1, 2. \quad (10)$$

Розв'язок задачі (5)-(7) шукаємо у вигляді векторного ряду

$$u(t,x) = \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) X_k(x), \quad (11)$$

в якому кожна з вектор-функцій  $u_k(t) = \text{col}(u_{k1}(t), u_{k2}(t)), k \in \mathbb{N}$ , буде розв'язком наступної двочоткової задачі для системи звичайних диференціальних рівнянь:

$$N(\lambda_k) u_k(t) \equiv \left( E \frac{d^2}{dt^2} + B \lambda_k \right) u_k(t) = f_k(t), \quad (12)$$

$$u_k(t_1) = \varphi_{k1}, \quad u_k(t_2) = \varphi_{k2}, \quad (13)$$

де

$$\varphi_{kj} = \text{col}(\varphi_{kj1}, \varphi_{kj2}), \quad j = 1, 2, \quad f_k(t) = \text{col}(f_{k1}(t), f_{k2}(t)).$$

Розв'язок задачі (12), (13) має вигляд

$$u_k(t) = w_k(t) + v_k(t), \quad k \in \mathbb{N}, \quad (14)$$

де вектор-функції  $w_k(t) = \text{col}(w_{k1}(t), w_{k2}(t)), v_k(t) = \text{col}(v_{k1}(t), v_{k2}(t))$  є розв'язками, відповідно, таких задач:

$$N(\lambda_k) w_k(t) = 0, \quad w_k(t_1) = \varphi_{k1}, \quad w_k(t_2) = \varphi_{k2}, \quad (15)$$

$$N(\lambda_k) v_k(t) = f_k(t), \quad v_k(t_1) = 0, \quad v_k(t_2) = 0. \quad (16)$$

Нехай  $\gamma_j \equiv \gamma_j^{(1)} + i\gamma_j^{(2)}, \gamma_j^{(1)}, \gamma_j^{(2)} \in \mathbb{R}, j = 1, 2$  – власні числа матриці  $B$ , які є відмінними від нуля і зображаються формулами

$$\gamma_1 = b_{11} + b_{22} + \sqrt{(b_{11} - b_{22})^2 + 4b_{12}b_{21}},$$

$$\gamma_2 = b_{11} + b_{22} - \sqrt{(b_{11} - b_{22})^2 + 4b_{12}b_{21}}.$$

Припустимо, що  $\gamma_1 \neq \gamma_2$ . Тоді фундаментальна система розв'язків рівняння  $N(\lambda_k) w_k(t) = 0$  визначається формулами

$$y_1(t) = \begin{pmatrix} g(\gamma_1) \exp(\mu_1 t) & g(\gamma_2) \exp(\mu_2 t) \\ \exp(\mu_1 t) & \exp(\mu_2 t) \end{pmatrix},$$

$$y_2(t) = \begin{pmatrix} g(\gamma_1) \exp(-\mu_1 t) & g(\gamma_2) \exp(-\mu_2 t) \\ \exp(-\mu_1 t) & \exp(-\mu_2 t) \end{pmatrix}$$

де

$$g(\gamma) = (\gamma - b_{22} + b_{12}) / (\gamma - b_{11} + b_{21}),$$

$\pm \mu_j \equiv \pm \mu_j(\lambda_k), j = 1, 2,$  – корені характеристичного рівняння

$$\det \|E\mu^2 + B\lambda_k\| = 0,$$

$$\mu_j(\lambda_k) = i\sqrt{\lambda_k|\gamma_j|} (\cos(\theta_j/2) + i \sin(\theta_j/2)), \quad \theta_j = \arg \gamma_j, j = 1, 2. \quad (17)$$

Для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  компоненти розв'язку задачі (15) зображаються формулами

$$\left. \begin{aligned} w_{k1}(t) &= \sum_{j=1}^2 (C_{kj} g(\gamma_j) \exp(\mu_j t) + C_{k2+j} g(\gamma_j) \exp(-\mu_j t)), \\ w_{k2}(t) &= \sum_{j=1}^2 (C_{kj} \exp(\mu_j t) + C_{k2+j} \exp(-\mu_j t)), \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

де коефіцієнти  $C_{km}, m = 1, 2, 3, 4,$  визначаються зі системи рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^2 (C_{kj} g(\gamma_j) \exp(\mu_j t_q) + C_{k2+j} g(\gamma_j) \exp(-\mu_j t_q)) &= \varphi_{kq1}, q = 1, 2, \\ \sum_{j=1}^2 (C_{kj} \exp(\mu_j t_q) + C_{k2+j} \exp(-\mu_j t_q)) &= \varphi_{kq2}, q = 1, 2. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Визначник системи (19) обчислюється за формулою

$$\Delta(\lambda_k) = (g(\gamma_1) - g(\gamma_2))^2 \prod_{j=1}^2 (\exp(-\mu_j(t_2 - t_1)) - \exp(\mu_j(t_2 - t_1))).$$

Враховуючи формули для  $\gamma_1, \gamma_2, g(\gamma)$  маємо, що  $g(\gamma_1) - g(\gamma_2) \neq 0$ .

**Теорема 1.** Для єдиності розв'язку задачі (5)-(7) у просторі  $\bar{C}^2(\bar{D})$  необхідно та достатньо, щоб виконувались умови

$$(\forall \lambda_k \in \Lambda \quad \forall l \in \mathbf{Z}) \quad \gamma_j(t_2 - t_1)^2 \lambda_k \neq \pi^2 l^2, \quad j = 1, 2. \quad (20)$$

**Доведення Необхідність.** Якщо для деяких  $\lambda_k = \lambda_{k_0} \in \Lambda$  і  $l = l_0 \in \mathbf{Z}$  не виконується хоча б одна з умов (20), то  $\Delta(\lambda_{k_0}) = 0$  та існують нетривіальні розв'язки  $w_{k_0}(t)$  однорідної задачі, що відповідає задачі (15) при  $\lambda_k = \lambda_{k_0}$ , які зображаються формулами (18), де  $C_{k_0 m}, m = 1, 2, 3, 4,$  – розв'язок при  $\lambda_k = \lambda_{k_0}$  системи однорідних рівнянь, яка відповідає системі (19). Тоді відповідна до (5)-(7) однорідна задача має нетривіальні розв'язки вигляду  $u(t, x) = u_{k_0}(t) X_{k_0}(x)$ , а розв'язок неоднорідної задачі (5)-(7), якщо він існує, не буде єдиним.

**Достатність.** Припустимо, що існують два різні розв'язки  $u_1(t, x)$  і  $u_2(t, x)$  задачі (5)-(7) із простору  $\bar{C}^2(\bar{D})$ . Тоді вектор-функція  $\tilde{u}(t, x) = (u_1(t, x) - u_2(t, x)) \in \bar{C}^2(\bar{D})$  є розв'язком однорідної задачі, яка відповідає задачі (5)-(7) і розвивається в ряд вигляду (11) за системою функцій  $\{X_k(x)\}$ ; при цьому векторний ряд для  $N\tilde{u}(t, x)$  співпадає із

рядом, одержаним шляхом формального застосування оператора  $N$  до ряду для вектор-функції  $\tilde{u}(t, x)$ . Із рівностей Парсеваля для компонент вектор-функцій  $N\tilde{u}(t, x), \tilde{u}(t_1, x), \tilde{u}(t_2, x)$  випливає, що кожний з коефіцієнтів Фур'є  $\tilde{u}_k(t)$  вектор-функції  $\tilde{u}(t, x)$  є розв'язком однорідної задачі, яка відповідає задачі (15). Якщо виконуються умови (20), то для всіх  $k \in \mathbf{N}$   $\tilde{u}_k(t) \equiv 0$ . Тоді з рівностей Парсеваля для компонент вектор-функції  $\tilde{u}(t, x)$  та з їх неперервності випливає, що  $\tilde{u}(t, x) \equiv 0$ , тобто  $\tilde{u}_1(t, x) \equiv \tilde{u}_2(t, x)$ .

**Наслідок 1.** Якщо  $\gamma_j^{(2)} \neq 0, j = 1, 2,$  то для довільних чисел  $t_1, t_2$  задача (5)-(7) не може мати двох різних розв'язків із  $\bar{C}^2(\bar{D})$ .

**Наслідок 2.** При  $\gamma_j^{(2)} = 0, j = 1, 2,$  для єдиності розв'язку задачі (5)-(7) у просторі  $\bar{C}^2(\bar{D})$  достатньо, щоб числа  $\gamma_j^{(1)}(t_2 - t_1)^2 \lambda_k / \pi^2, j = 1, 2,$  не були натуральними.

Припустимо, що справджуються умови (20). Тоді для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  система рівнянь (19) має єдиний розв'язок, а отже, існує єдиний розв'язок задачі (15); крім того, існує єдина матриця Гріна  $\bar{G}_k(t, \tau)$  однорідної задачі, яка відповідає задачі (16). Для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  компоненти  $w_{k1}(t)$  та  $w_{k2}(t)$  розв'язку задачі (15) мають вигляд

$$w_{k1}(t) = (g(\gamma_1) - g(\gamma_2))^{-1} \times \\ \times ((g(\gamma_1)\Phi(\mu_1, t, t_2)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) - g(\gamma_2)\Phi(\mu_2, t, t_2)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k11} + \\ + g(\gamma_1)g(\gamma_2)(\Phi(\mu_1, t, t_2)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) + \Phi(\mu_2, t, t_2)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k12} + \\ + (g(\gamma_1)\Psi(\mu_1, t, t_1)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) + g(\gamma_2)\Psi(\mu_2, t, t_1)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k21} + \\ + g(\gamma_1)g(\gamma_2)(\Psi(\mu_1, t, t_1)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) + \Psi(\mu_2, t, t_1)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k22}). \quad (21)$$

$$w_{k2}(t) = (g(\gamma_1) - g(\gamma_2))^{-1} \times \\ \times ((\Phi(\mu_1, t, t_2)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) - \Phi(\mu_2, t, t_2)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k11} + \\ + (g(\gamma_2)\Phi(\mu_1, t, t_2)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) + g(\gamma_1)\Phi(\mu_2, t, t_2)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k12} + \\ + (\Psi(\mu_1, t, t_1)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) + \Psi(\mu_2, t, t_1)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k21} + \\ + (g(\gamma_2)\Psi(\mu_1, t, t_1)/\Phi(\mu_1, t_1, t_2) + g(\gamma_1)\Psi(\mu_2, t, t_1)/\Phi(\mu_2, t_1, t_2))\varphi_{k22}). \quad (22)$$

а розв'язок задачі (16) зображається формулою

$$v_k(t) = \int_0^T \bar{G}_k(t, \tau) f_k(\tau) d\tau, \quad (23)$$

$$\bar{G}_k(t, \tau) = \begin{cases} g_k(t, \tau) - Z(\lambda_k) \left( 4(g(\gamma_1) - g(\gamma_2)) \prod_{j=1}^2 \Phi(\mu_j, t_1, t_2) \right), & 0 < \tau < t_1, \\ g_k(t, \tau) - H(\lambda_k) \left( 4(g(\gamma_1) - g(\gamma_2)) \prod_{j=1}^2 \Phi(\mu_j, t_1, t_2) \right), & t_1 < \tau < t_2, \\ g_k(t, \tau) + H(\lambda_k) \left( 4(g(\gamma_1) - g(\gamma_2)) \prod_{j=1}^2 \Phi(\mu_j, t_1, t_2) \right), & t_2 < \tau < T, \end{cases} \quad (24)$$

$$g_k(t, \tau) = \frac{\operatorname{sgn}(t - \tau)}{4(g(\gamma_1) - g(\gamma_2))} \times$$

$$\times \left\| \begin{array}{cc} g(\gamma_1)\Psi(\mu_1, \tau, t) - g(\gamma_2)\Psi(\mu_2, \tau, t) & g(\gamma_1)g(\gamma_2)(\Psi(\mu_2, \tau, t) - \Psi(\mu_1, \tau, t)) \\ \Psi(\mu_1, \tau, t) - \Psi(\mu_2, \tau, t) & g(\gamma_1)\Psi(\mu_2, \tau, t) - g(\gamma_2)\Psi(\mu_1, \tau, t) \end{array} \right\|, \quad (25)$$

$$Z(\lambda_k) = \|z_{ij}(\lambda_k)\|_{i,j=1}^2 = \left\| \begin{array}{cc} g(\gamma_1)R(\lambda_k) - g(\gamma_2)S(\lambda_k) & g(\gamma_1)g(\gamma_2)(S(\lambda_k) - R(\lambda_k)) \\ R(\lambda_k) - S(\lambda_k) & g(\gamma_1)S(\lambda_k) - g(\gamma_2)R(\lambda_k) \end{array} \right\|, \quad (26)$$

$$H(\lambda_k) = \|h_{ij}(\lambda_k)\|_{i,j=1}^2 = \left\| \begin{array}{cc} g(\gamma_1)E(\lambda_k) - g(\gamma_2)P(\lambda_k) & g(\gamma_1)g(\gamma_2)(P(\lambda_k) - E(\lambda_k)) \\ E(\lambda_k) - P(\lambda_k) & g(\gamma_1)P(\lambda_k) - g(\gamma_2)E(\lambda_k) \end{array} \right\|, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} R(\lambda_k) &= \Phi(\mu_2, t_1, t_2)(\Phi(\mu_1, \tau + t_1, t + t_2) - \Phi(\mu_1, \tau + t_2, t + t_1)), \\ S(\lambda_k) &= \Phi(\mu_1, t_1, t_2)(\Phi(\mu_2, \tau + t_2, t + t_1) - \Phi(\mu_2, \tau + t_1, t + t_2)), \\ E(\lambda_k) &= \Phi(\mu_2, t_1, t_2)(\Phi(\mu_1, \tau + t_1, t + t_2) + \Phi(\mu_1, \tau + t_2, t + t_1) + \\ &\quad + 2\Phi(\mu_1, t_1 + t_2, t + \tau)), \\ P(\lambda_k) &= \Phi(\mu_1, t_1, t_2)(\Phi(\mu_2, \tau + t_2, t + t_1) + \Phi(\mu_2, \tau + t_1, t + t_2) + \\ &\quad + 2\Phi(\mu_2, t_1 + t_2, t + \tau)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(\mu, \xi, \eta) &= \exp(-\mu(\eta - \xi)) + \exp(\mu(\eta - \xi)), \\ \Phi(\mu, \xi, \eta) &= \exp(-\mu(\eta - \xi)) - \exp(\mu(\eta - \xi)). \end{aligned}$$

На підставі формул (11), (14) формальний розв'язок задачі (5)-(7) зображається рядом

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} (w_k(t) + v_k(t))X_k(x), \quad (28)$$

де  $w_k(t)$  і  $v_k(t)$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , визначаються, відповідно, формулами (21)-(23).

Ряд (28), взагалі, розбіжний, оскільки величини  $\Phi(\mu_j, t_1, t_2)$ ,  $j = 1, 2$ , які містяться в знаменниках виразів для функцій  $w_k(t)$ ,  $v_k(t)$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , будучи відмінними від нуля, можуть ставати як завгодно малими за модулем для нескінченного числа  $\lambda_k \in \Lambda$ . Тому питання про існування розв'язку розглядуваної задачі пов'язане з проблемою малих знаменників.

Введемо позначення:

$$\alpha_j = \sqrt{|\gamma_j^{(1)}|} (t_2 - t_1)/\pi, \quad \beta_j = \sqrt{|\gamma_j|} (t_2 - t_1) \sin(\theta_j/2), \quad j = 1, 2, \quad \beta = \max(\beta_1, \beta_2).$$

Якщо  $\gamma_j^{(2)} \neq 0$ ,  $j = 1, 2$ , то для всіх  $\lambda_k \in \Lambda$  справджуються нерівності

$$|\Phi(\mu_j, t_1, t_2)| \geq 2\beta_j(t_2 - t_1)\sqrt{\lambda_k} \exp(-\beta\sqrt{\lambda_k}), \quad j = 1, 2. \quad (29)$$

За умови, що  $\gamma_j \in \mathbb{R}$ ,  $j = 1, 2$ , на основі нерівності  $\sin x > 2x/\pi$ , яка виконується для всіх  $x \in (0, \pi/2)$ , одержуємо, що для довільного  $\lambda_k \in \Lambda$  справджуються оцінки

$$\begin{aligned} |\Phi(\mu_j, t_1, t_2)| &= 2 \left| \sin \left( \sqrt{|\gamma_j^{(1)}|} (t_2 - t_1) \sqrt{\lambda_k} \right) \right| = \\ &= 2 \left| \sin \left( \left( \sqrt{|\gamma_j^{(1)}|} (t_2 - t_1) \sqrt{\lambda_k} / \pi - m(k) \right) \pi \right) \right| \geq \\ &\geq 4a_j k^{1/p} \left| \frac{\sqrt{\lambda_k}}{k^{1/p}} - \frac{m(k)}{a_j k^{1/p}} \right|, \quad j = 1, 2, \end{aligned} \quad (30)$$

де  $m(k) \in \mathbb{Z}$  таке, що  $|a_j \sqrt{\lambda_k} - m(k)| < 1/2$ . Із леми [18] та оцінок (3) випливає, що для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $a_j, j = 1, 2$ , нерівності

$$\left| \frac{\sqrt{\lambda_k}}{k^{1/p}} - \frac{m(k)}{a_j k^{1/p}} \right| > \frac{1}{\lambda_k^{(p+1+\varepsilon)/2}}, \quad j = 1, 2, \quad 0 < \varepsilon < 1, \quad (31)$$

виконуються для всіх (крім скінченного числа) пар  $(\lambda_k, m)$ ,  $\lambda_k \in \Lambda, m \in \mathbb{Z}$ .

**Теорема 2.** Нехай  $\gamma_q^{(2)} \neq 0, q = 1, 2$ . Якщо  $f \in \tilde{C}([0, T], \tilde{B}_\delta^{1/2}(G))$ ,  $\varphi_j \in \tilde{B}_\delta^{1/2}(G), j = 1, 2, \delta > 3\beta$ , то для довільних чисел  $t_q \in [0, T], q = 1, 2$ , існує розв'язок задачі (5)-(7) із простору  $\tilde{C}^2(\tilde{D})$ , який неперервно залежить від вектор-функцій  $\varphi_1(x), \varphi_2(x)$  та  $f(t, x)$ .

**Доведення.** Із (26) і (27) випливає, що для довільного  $\lambda_k \in \Lambda$  справджуються нерівності

$$\left. \begin{aligned} |z_{ij}(\lambda_k)| &\leq c_1 \exp(2\beta\sqrt{\lambda_k}), \\ |h_{ij}(\lambda_k)| &\leq c_2 \exp(2\beta\sqrt{\lambda_k}), \end{aligned} \right\} \quad i, j = 1, 2, \quad c_1, c_2 > 0. \quad (32)$$

На підставі формул (4), (21)-(29), (32) та елементарної нерівності

$$\delta^\mu \leq A(\mu) \exp(\theta\delta), \quad A(\mu) > 0, \quad (33)$$

яка при  $0 < \delta < +\infty$  справедлива для довільних  $\mu \geq 0$  і  $\theta > 0$ , отримуємо оцінку

$$\begin{aligned} \|u\|_{\tilde{C}^2(\tilde{D})} &= \sum_{j=1}^2 \|u_j\|_{\tilde{C}^2(\tilde{D})} \leq \\ &\leq \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^2 c_3 |\varphi_{jk}| \lambda_k^{n/4+1/2} \exp(3\beta\sqrt{\lambda_k}) + \sum_{k=1}^{\infty} c_4 \tilde{f}_k \lambda_k^{n/4} \exp(3\beta\sqrt{\lambda_k}) \leq \\ &\leq \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^2 c_5 |\varphi_{jk}| \exp(\delta\sqrt{\lambda_k}) + \sum_{k=1}^{\infty} c_6 \tilde{f}_k \exp(\delta\sqrt{\lambda_k}) \leq \\ &\leq c_7 \left( \sum_{j=1}^2 \|\varphi_j\|_{\tilde{B}_\delta^{1/2}(G)} + \|f\|_{\tilde{C}([0, T], \tilde{B}_\delta^{1/2}(G))} \right), \end{aligned}$$

де

$$\tilde{f}_k = \max_{0 \leq t \leq T} |f_k(t)|, \quad k \in \mathbb{N},$$

$c_j, j = 3, 4, 5, 6, 7$ , – додатні сталі, що не залежать від  $\lambda_k$ . З останньої нерівності випливає твердження теореми.

**Теорема 3.** Нехай  $\gamma_1^{(2)} = 0, \gamma_2^{(2)} \neq 0$  (або  $\gamma_1^{(2)} \neq 0, \gamma_2^{(2)} = 0$ ). Якщо  $\varphi_j \in \tilde{B}_{\delta_1}^{1/2}(G), j = 1, 2, f \in \tilde{C}([0, T], \tilde{B}_{\delta_1}^{1/2}(G)), \delta_1 > 3\beta_2$  (або  $\varphi_j \in \tilde{B}_{\delta_2}^{1/2}(G), j =$



$= 1, 2, f \in C([0, T], \bar{B}_{\delta_2}^{1/2}(G)), \delta_2 > 3\beta_1)$ , то для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $a_1$  і довільного фіксованого  $\gamma_2$  (або для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $a_2$  і довільного фіксованого  $\gamma_1$ ) існує розв'язок задачі (5)-(7) із простору  $\bar{C}^2(\bar{D})$ , який неперервно залежить від вектор-функцій  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), f(t, x)$ .

**Доведення.** При  $\gamma_1^{(2)} = 0, \gamma_2^{(2)} \neq 0$  для всіх  $\lambda_k \in \Lambda$  виконуються нерівності

$$\left. \begin{aligned} |z_{ij}(\lambda_k)| &\leq h_1 \exp(2\beta_2 \sqrt{\lambda_k}), \\ |h_{ij}(\lambda_k)| &\leq h_2 \exp(2\beta_2 \sqrt{\lambda_k}), \end{aligned} \right\} \quad i, j = 1, 2, \quad h_1, h_2 > 0. \quad (34)$$

На основі нерівностей (30), (31) отримуємо, що для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $a_1$  і для всіх (крім скінченного числа)  $\lambda_k \in \Lambda$  справедлива оцінка

$$|\Phi(\mu_1, t_1, t_2)| > h_3 \lambda_k^{-\epsilon/(p+\epsilon)^2}, \quad 0 < \epsilon < 1, \quad h_3 > 0. \quad (35)$$

На підставі формул (21)-(28) та нерівностей (4), (33), (34), (35), одержуємо, що для майже всіх чисел  $\alpha_1$  справеджується нерівність

$$\|u\|_{C^2(\bar{D})} \leq h_4 \left( \sum_{j=1}^2 \|\varphi_j\|_{\bar{B}_{\delta_1}^{1/2}} + \|f\|_{C([0, T], \bar{B}_{\delta_1}^{1/2})} \right), \quad h_4 > 0,$$

з якої випливає твердження теореми при  $\gamma_1^{(2)} = 0, \gamma_2^{(2)} \neq 0$ . У випадку, коли  $\gamma_1^{(2)} \neq 0, \gamma_2^{(2)} = 0$ , доведення теореми проводиться аналогічно.

**Теорема 4.** Нехай  $\gamma_j \in \mathbb{R}, j = 1, 2$ . Якщо функції  $\varphi_j(x), j = 1, 2$ , і  $f(t, x)$  задовольняють умови

$$\varphi_j \in \bar{C}^{4p+2}(\bar{G}), \quad L^m \varphi_j(x)|_{\partial G} = 0, \quad j = 1, 2, \quad m = 0, 1, \dots, 2p, \quad (36)$$

$$f \in \bar{C}^{(0, 4p+2)}(\bar{D}), \quad L^m f(t, x)|_{\partial G} = 0, \quad j = 1, 2, \quad m = 0, 1, \dots, 2p, \quad (37)$$

то для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $a_j, j = 1, 2$ , існує розв'язок задачі (5)-(7) із простору  $\bar{C}^2(\bar{D})$ , який неперервно залежить від вектор-функцій  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), f(t, x)$ .

**Доведення.** Якщо функції  $\varphi_j(x), j = 1, 2$ , і  $f(t, x)$  задовольняють умови теореми, то на підставі формул (9), (10) одержуємо нерівності

$$|\varphi_{kj}| \leq M_1 \lambda_k^{-7p/4-1} \|\varphi_j\|_{C^{4p+2}(\bar{G})}, \quad j, q = 1, 2, \quad (38)$$

$$\max_{0 \leq k \leq T} |f_k(t)| \leq M_2 \lambda_k^{-7p/4-1} \|f\|_{C^{(0, 4p+2)}(\bar{D})}, \quad j = 1, 2. \quad (39)$$

Із формул (21)-(28) на основі оцінок (3), (4), (30), (31), (38), (39) отримуємо, що для майже всіх чисел  $a_j, j = 1, 2$ , справедлива нерівність

$$\|u\|_{C^2(\bar{D})} \leq M_3 \left( \|f\|_{C^{(0, 4p+2)}(\bar{D})} + \sum_{j=1}^2 \|\varphi_j\|_{C^{4p+2}(\bar{G})} \right) \sum_{k=1}^{\infty} k^{-1-(1-t)p},$$

де  $M_3$  – додатна стала, що не залежать від  $\lambda_k$ . Зі збіжності ряду в правій частині отриманої нерівності випливає твердження теореми.

### 3. Системи рівнянь високого порядку.

У цьому пункті результати п. 2 поширено на системи рівнянь довільного скінченного порядку.

#### 3.1. Випадок простих коренів характеристичного рівняння.

В області  $D$  розглянемо задачу

$$\sum_{q_0+2q_1 \leq n} A_q \left( \frac{\partial}{\partial t} \right)^{q_0} L^{q_1} u(t, x) = 0, \quad q = (q_0, q_1) \in \mathbb{Z}_+^2, \quad (40)$$

$$M_j u(t, x) \equiv \sum_{r=0}^{n-1} B_r \frac{\partial^r u(t_1, x)}{\partial t^r} = \varphi_j(x), \quad j = 1, \dots, n, \quad 0 \leq t_1 < \dots < t_n \leq T, \quad (41)$$

$$L^m u(t, x)|_{\partial G} = 0, \quad m = 0, 1, \dots, [n/2] - 1, \quad (42)$$

де

$$u(t, x) = \text{col}(u_1(t, x), \dots, u_n(t, x)),$$

$$\varphi_j(x) = \text{col}(\varphi_{j1}(x), \dots, \varphi_{jm}(x)), \quad j = 1, \dots, n,$$

$A_q = \|a_q^{\alpha\beta}\|_{\alpha, \beta=1}^m, B_r = \|b_r^{\alpha\beta}\|_{\alpha, \beta=1}^m$  – квадратні матриці зі сталими комплексними елементами,  $\det A_{(m, 0)} \neq 0$ . Припустимо, що

$$\bar{G} \in A^{2(n/2)+\mu}, \quad h_{ij}(x) \in C^{2(n/2-1)+\mu}(\bar{G}), \quad i, j = 1, \dots, p, \quad q(x) \in C^{2(n/2-2)+\mu}(\bar{G}).$$

Нехай  $\varphi_j(x) \in L_2(G), j = 1, \dots, n$ . Тоді

$$\varphi_j(x) = \sum_{k=1}^m \varphi_{kj} X_k(x), \quad \varphi_{kj} = \text{col}(\varphi_{kj1}, \dots, \varphi_{kjn}), \quad j = 1, \dots, n,$$

де

$$\varphi_{kj} = \int_G \varphi_{jq}(x) X_k(x) dx, \quad j = 1, \dots, n, \quad q = 1, \dots, m.$$

Розв'язок задачі (40)-(42) шукаємо у вигляді векторного ряду (11). Тоді кожна з вектор-функцій  $u_k(t) = \text{col}(u_{k1}(t), \dots, u_{kn}(t)), k \in \mathbb{N}$ , визначається відповідно як розв'язок такої багатоточкової задачі для системи звичайних диференціальних рівнянь:

$$\sum_{q_0+2q_1 \leq n} A_q (-\lambda_k)^{q_1} u_k^{(q_0)}(t) = 0, \quad (43)$$

$$M_j u_k(t) \equiv \sum_{r=0}^{n-1} B_r u_k^{(r)}(t) = \varphi_{kj}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (44)$$

Нехай для всіх  $\lambda_k \in \Lambda$  корені  $\mu_j = \mu_j(\lambda_k), j = 1, \dots, mn$ , характеристичного рівняння

$$\det P(\mu, \lambda_k) \equiv \det \left\| \sum_{q_0+2q_1 \leq n} A_q (-\lambda_k)^{q_1} \mu^{q_0} \right\| = 0 \quad (45)$$

є простими і не рівними нулеві. Тоді для кожного  $\mu, \text{rang } P(\mu_j, \lambda_k) = m - 1, j = 1, \dots, mn$ , тобто хоча б один із мінорів  $(m - 1)$ -го порядку визначника матриці  $P(\mu_j, \lambda_k)$  відмінний від нуля (вважатимемо, що це мінор одного із елементів рядка з номером  $l = l(j)$ ). Фундаментальна система розв'язків системи диференціальних рівнянь (43) має вигляд

$$Y_{kj} = h_l(\mu_j) \exp(\mu_j t), \quad j = 1, \dots, mn, \quad (46)$$

© Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 2001. Випуск 2.

де  $h_l(\mu_j) = \text{col}(h_{l1}(\mu_j), \dots, h_{lm}(\mu_j))$ , а  $h_{lr}(\mu_j), r=1, \dots, m$ , – мінори елементів рядка з номером  $l=l(j)$  визначника матриці  $P(\mu_j, \lambda_k)$ ; ці мінори обчислюються за формулами

$$h_{lr}(\mu_j) = \sum_{\substack{q_1 \leq n/2 \\ q_1 \leq n/2(m-1)}} F_q^{lr}(-\lambda_k)^{q_1} \mu_j^{q_0}, \quad r=1, \dots, m, \quad j=1, \dots, mn, \quad (47)$$

$$F_q^{lr} \equiv F_{q_0, q_1}^{lr} = \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq r}}^m \sigma_q(\beta) = q, \quad j=0, 1 \quad \det \| a_{\sigma_a(\beta), \sigma_1(\beta)}^{ab} \|_{\substack{a, \beta=1, \dots, m \\ \beta \neq r}}^m, \quad r=1, \dots, m, \quad (48)$$

де  $a_{\sigma_a(\beta), \sigma_1(\beta)}^{ab}$ ,  $a=1, \dots, m$ , – елементи  $\beta$ -го стовпця матриці  $A_q$ ,  $q = (\sigma_0(\beta), \sigma_1(\beta))$ .

Для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  розв'язок  $u_k(t)$  задачі (43), (44) зображається формулою

$$u_k(t) = \sum_{q=1}^{mn} C_{kq} h_l(\mu_q) \exp(\mu_q t), \quad (49)$$

де скалярні коефіцієнти  $C_{kq}$  визначаються зі системи рівнянь

$$\sum_{q=1}^{mn} \sum_{r=0}^{n-1} B_r \mu_q^r h_l(\mu_q) \exp(\mu_q t_j) C_{kq} = \varphi_{kj}, \quad j=1, \dots, n, \quad (50)$$

визначник якої має вигляд

$$\Delta(\lambda_k) = \det \left\| \sum_{r=0}^{n-1} \sum_{q=1}^m b_r^{dc} \mu_q^r h_{lc}(\mu_q) \exp(\mu_q t_j) \right\|, \quad (51)$$

$j=1, \dots, n, q=1, \dots, mn, d=1, \dots, m.$

**Теорема 5.** Для єдиності розв'язку задачі (40)-(42) у просторі  $C^n(\bar{D})$  необхідно та достатньо, щоб виконувалась умова  $(\forall \lambda_k \in \Lambda) \quad \Delta(\lambda_k) \neq 0. \quad (52)$

Доведення проводиться за схемою доведення теореми 1.

З'ясуємо умови розв'язності задачі (40)-(42). Нехай має місце єдиність розв'язку розглядуваної задачі. Тоді для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  коефіцієнти  $C_{kq}$ ,  $q=1, \dots, mn$ , однозначно визначаються зі системи рівнянь (50), а розв'язок задачі (40)-(42) формально зображається у вигляді ряду

$$u(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{mn} \sum_{j=1}^n \sum_{d=1}^m h_l(\mu_q) \varphi_{kj} \Delta_{dq}^j(\lambda_k) (\Delta(\lambda_k))^{-1} \exp(\mu_q t) X_k(x), \quad (53)$$

де  $\Delta_{dq}^j(\lambda_k)$  – алгебричне доповнення у визначнику (51) елемента

$$\sum_{r=0}^{n-1} \sum_{q=1}^m b_r^{dc} \mu_q^r h_{lc}(\mu_q) \exp(\mu_q t_j).$$

Зауважимо, що зі структури рівняння (45) випливають такі оцінки:

$$|\mu_j(\lambda_k)| \leq C \sqrt{\lambda_k}, \quad j=1, \dots, mn, \quad C > 0. \quad (54)$$

**Теорема 6.** Нехай справджується умова (52) і нехай існують сталі  $\xi > 0$  і  $Q \geq 0$  такі, що для всіх (крім скінченного числа)  $\lambda_k \in \Lambda$  виконується нерівність

$$|\Delta(\lambda_k)| \geq \lambda_k^{-\xi} \exp(-Q \sqrt{\lambda_k} T). \quad (55)$$

Якщо  $\varphi_j \in \bar{B}_\delta^{1/2}(G)$ ,  $j=1, \dots, n$ ,  $\delta > (Q + mnC)T$ , де  $C$  – стала з оцінок (54), то існує розв'язок задачі (40)-(42) з простору  $C^n(\bar{D})$ , який неперервно залежить від функцій  $\varphi_j(x)$ ,  $j=1, \dots, n$ .

Доведення. Враховуючи, що

$$|h_{lr}(\mu_q)| \leq M_1 (\sqrt{\lambda_k})^{[n/2](m-1)}, \quad r=1, \dots, m, \quad M_1 > 0,$$

отримуємо наступні нерівності

$$|\Delta_{dq}^j(\lambda_k)| \leq M_2 (\sqrt{\lambda_k})^{[n/2](m-1)(mn-1)} \exp((mn-1)C \sqrt{\lambda_k} T),$$

$j=1, \dots, n, d=1, \dots, m, q=1, \dots, mn, M_2 > 0.$

На підставі цих оцінок, формули (53) та нерівностей (4), (54), (55) одержуємо, що

$$\|u\|_{C^n(\bar{D})} \leq M_3 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^n \sum_{r=1}^m |\varphi_{kj}| (\sqrt{\lambda_k})^\omega \exp((Q + mnC) \sqrt{\lambda_k} T), \quad (56)$$

де  $\omega = [n/2](m-1)mn + n + p/2 + \xi$ ,  $M_3 = M_3(M_1, M_2, C, m, n) > 0$ .

Скориставшись нерівністю (33) при  $\theta = \delta - (Q + mnC)T$ , із (56) знайдемо, що

$$\|u\|_{C^n(\bar{D})} \leq M_4 \sum_{j=1}^n \|\varphi_j\|_{\bar{B}_\delta^{1/2}}, \quad M_4 = M_4(M_3, \omega) > 0,$$

звідки випливає твердження теореми.

### 3.2. Випадок кратних коренів характеристичного рівняння.

Результати п. 3.1 узагальнено на випадок, коли відповідне характеристичне рівняння має кратні корені. Покажемо це на прикладі такої задачі:

$$\left( E \frac{\partial^2}{\partial t^2} - BL \right) u(t, x) = 0, \quad (t, x) \in D, \quad (57)$$

$$u(t_j, x) = \varphi_j(x), \quad t_j = (j-1)t_0, \quad j=1, \dots, 6, \quad t_0 = T/5, \quad x \in \bar{G}, \quad (58)$$

$$L^m u(t, x)|_{\partial G} = 0, \quad m=0, 1, 2, \quad t \in [0, T], \quad (59)$$

де диференціальний вираз  $L$ , матриця  $B$  та її власні числа  $\gamma_j$ ,  $j=1, 2, \dots, 6$  – ті ж самі, що і в задачі (5)-(7),  $u(t, x) = \text{col}(u_1(t, x), u_2(t, x))$ ,  $\varphi_j(x) = \text{col}(\varphi_{j1}(x), \varphi_{j2}(x))$ ,  $j=1, \dots, 6$ .

Припустимо, що  $\varphi_{jq}(x) \in L_2(G)$ ,  $j=1, \dots, 6$ ,  $q=1, 2$ . Тоді справедливі розвинення

$$\varphi_{jq}(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_{kj} X_k(x), \quad \varphi_{kj} = \int_G \varphi_{jq}(x) X_k(x) dx, \quad j=1, \dots, 6, \quad q=1, 2.$$

Розв'язок розглядуваної тут задачі шукаємо у вигляді ряду (11), в якому кожна з вектор-функцій  $u_k(t) = \text{col}(u_{k1}(t), u_{k2}(t))$ ,  $k \in \mathbb{N}$ , визначається як розв'язок задачі

$$\left( E \frac{d^2}{dt^2} + B\lambda_k \right)^3 u_k(t) = 0, \quad (60)$$

$$u_k(t_j) = \varphi_{kj}, \quad t_j = (j-1)t_0, \quad j = 1, \dots, 6, \quad t_0 = T/5. \quad (61)$$

Характеристичне рівняння

$$\det \|(E\mu^2 + B\lambda_k)^3\| = 0,$$

яке відповідає рівнянню (60), для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  має чотири різні корені  $\pm\mu_j$ ,  $j = 1, 2$ , де  $\mu_j$  визначаються формулами (17); кратність кожного з цих коренів дорівнює 3.

Для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  компоненти розв'язку  $u_k(t)$  задачі (60), (61) зображаються формулами

$$\left. \begin{aligned} u_{k1}(t) &= \sum_{m=1}^2 \sum_{q=1}^3 (C_{m,q}(k) g(\gamma_m) \exp(\mu_m t) + C_{2+m,q}(k) g(\gamma_m) \exp(-\mu_m t)) t^{q-1}, \\ u_{k2}(t) &= \sum_{m=1}^2 \sum_{q=1}^3 (C_{m,q}(k) \exp(\mu_m t) + C_{2+m,q}(k) \exp(-\mu_m t)) t^{q-1}, \end{aligned} \right\} (62)$$

де

$$g(\gamma_m) = \frac{(b_{22} - \gamma_m)^3 + b_{11} b_{21}}{b_{12}(b_{11} + b_{22} - 3\gamma_m)}, \quad m = 1, 2,$$

а коефіцієнти  $C_{j,q}$ ,  $j = 1, 2, 3, 4$ ,  $q = 1, 2, 3$ , визначаються зі системи рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \sum_{m=1}^2 \sum_{q=1}^3 (C_{m,q}(k) g(\gamma_m) \exp(\mu_m t_j) + C_{2+m,q}(k) g(\gamma_m) \exp(-\mu_m t_j)) t_j^{q-1} &= \varphi_{k1j}, \\ \sum_{m=1}^2 \sum_{q=1}^3 (C_{m,q}(k) \exp(\mu_m t_j) + C_{2+m,q}(k) \exp(-\mu_m t_j)) t_j^{q-1} &= \varphi_{k2j}, \end{aligned} \right\} (63)$$

визначник якої обчислюється за формулою

$$\Delta(\lambda_k) = 16t_0^{12} (g(\gamma_2) - g(\gamma_1))^6 \prod_{m=1}^2 (\exp(-\mu_m t_0) - \exp(\mu_m t_0))^9.$$

**Теорема 7.** Для єдиності розв'язку задачі (57)-(59) у просторі  $C^6(\bar{D})$  необхідно та достатньо, щоб виконувались умови

$$(\forall \lambda_k \in \Lambda \quad \forall l \in \mathbf{Z}) \quad \gamma_j t_0^2 \lambda_k \neq \pi^2 l^2, \quad j = 1, 2. \quad (64)$$

Доведення проводиться за схемою доведення теореми 1.

**Наслідок 3.** Якщо  $\gamma_j^{(2)} \neq 0$ ,  $j = 1, 2$ , то для довільного фіксованого  $T$  задача (57)-(59) не може мати двох різних розв'язків із  $C^6(\bar{D})$ .

**Наслідок 4.** Якщо  $\gamma_j \in \mathbb{R}$ ,  $j = 1, 2$ , то для єдиності розв'язку задачі (57)-(59) у просторі  $C^6(\bar{D})$  достатньо, щоб числа  $\gamma_j^{(1)} t_0^2 \lambda_k / \pi^2$ ,  $j = 1, 2$ , не були натуральними.

Припустимо, що справджуються умови (64). Тоді для кожного  $\lambda_k \in \Lambda$  система рівнянь (63) має єдиний розв'язок, а компоненти розв'язку задачі (60), (61) зображаються формулами

П.Б. Василюшин, Б.Й. Пташник, Л.П. Сидюга. Багаточочкові задачі для безтиспінних систем ...

$$u_{k1}(t) = (g(\gamma_2) - g(\gamma_1))^{-1} \sum_{m=1}^2 \sum_{q=1}^3 \frac{g(\gamma_m) t^{q-1}}{t_0^{q-1} (\exp(-\mu_m t_0) - \exp(\mu_m t_0))^{6-q}} \times \\ \times (P_q(\mu_m, \varphi_{k11}, \dots, \varphi_{k61}) \exp(\mu_m t) - P_q(-\mu_m, \varphi_{k11}, \dots, \varphi_{k61}) \exp(-\mu_m t)). \quad (65)$$

$$u_{k2}(t) = (g(\gamma_2) - g(\gamma_1))^{-1} \sum_{m=1}^2 \sum_{q=1}^3 \frac{t^{q-1}}{t_0^{q-1} (\exp(-\mu_m t_0) - \exp(\mu_m t_0))^{6-q}} \times \\ \times (P_q(\mu_m, \varphi_{k12}, \dots, \varphi_{k62}) \exp(\mu_m t) - P_q(-\mu_m, \varphi_{k12}, \dots, \varphi_{k62}) \exp(-\mu_m t)). \quad (66)$$

де

$$\begin{aligned} P_1(\mu, \varphi_{k1m}, \dots, \varphi_{k6m}) &= \exp(-3\mu t_0) (\exp(-2\mu t_0) + 10 \exp(2\mu t_0) - 5) \varphi_{k1m} - \\ &- 60 \varphi_{k2m} + (\exp(-\mu t_0) - \exp(\mu t_0)) (30 \varphi_{k3m} + 15 \varphi_{k5m}) - 10 (\exp(-2\mu t_0) + \\ &+ \exp(2\mu t_0) + 4) \varphi_{k4m} - 6 \varphi_{k6m}; \\ P_2(\mu, \varphi_{k1m}, \dots, \varphi_{k6m}) &= -\exp(-3\mu t_0) (\exp(-\mu t_0) + 2 \exp(\mu t_0)) \varphi_{k1m} + \\ &+ 2 (\exp(-2\mu t_0) - 4 - 12 \exp(2\mu t_0)) \varphi_{k2m} + 18 (2 \exp(\mu t_0) + 3 \exp(-\mu t_0)) \varphi_{k3m} - \\ &- 2 \exp(\mu t_0) (3 \exp(-2\mu t_0) + 2 \exp(2\mu t_0) + 10) \varphi_{k4m} + (8 \exp(-\mu t_0) + \\ &+ 7 \exp(\mu t_0)) \varphi_{k5m} - 3 \varphi_{k6m}; \\ P_3(\mu, \varphi_{k1m}, \dots, \varphi_{k6m}) &= 1/2 \exp(-\mu t_0) \varphi_{k1m} - 2 \exp(-\mu t_0) (2 \exp(-\mu t_0) + \\ &+ 3 \exp(\mu t_0)) \varphi_{k2m} + 1/2 \exp(-\mu t_0) (\exp(-2\mu t_0) + 3 \exp(2\mu t_0) + 6) \varphi_{k3m} - \\ &- 1/2 (\exp(2\mu t_0) + 3 \exp(-2\mu t_0) + 6) \varphi_{k4m} + 1/2 (3 \exp(-\mu t_0) + \\ &+ 2 \exp(\mu t_0)) \varphi_{k5m} - 1/2 \varphi_{k6m}. \end{aligned}$$

Позначимо:

$$\alpha_j = \sqrt{|\gamma_j^{(1)}|} t_0 / \pi, \quad \beta_j = \sqrt{|\gamma_j|} \sin(\theta_j / 2), \quad j = 1, 2, \quad \beta = \max(\beta_1, \beta_2).$$

Якщо  $\gamma_j^{(2)} \neq 0$ ,  $j = 1, 2$ , то для всіх  $\lambda_k \in \Lambda$  і довільного фіксованого числа  $t_0$  справджуються нерівності

$$|\exp(-\mu_j t_0) - \exp(\mu_j t_0)| \geq 2\beta_j t_0 \sqrt{|\lambda_k|} \exp(-\beta \sqrt{|\lambda_k|} t_0), \quad j = 1, 2. \quad (67)$$

При  $\gamma_j^{(2)} = 0$ ,  $j = 1, 2$ , для довільного  $\lambda_k \in \Lambda$  справедливі оцінки

$$\begin{aligned} |\exp(-\mu_j t_0) - \exp(\mu_j t_0)| &= 2 \left| \sin \left( \sqrt{|\gamma_j^{(1)}|} t_0 \sqrt{|\lambda_k|} \right) \right| = \\ &= 2 \left| \sin \left( \left( \sqrt{|\gamma_j^{(1)}|} t_0 \sqrt{|\lambda_k|} / \pi - m(k) \right) \pi \right) \right| \geq \\ &\geq 4a_j k^l r \left| \frac{\sqrt{|\lambda_k|}}{k^{1/r}} - \frac{m(k)}{a_j k^{1/r}} \right|, \quad j = 1, 2, \end{aligned} \quad (68)$$

де  $m(k) \in \mathbf{Z}$  таке, що  $|a_j \sqrt{|\lambda_k|} - m(k)| < 1/2$ . Із нерівностей (68) та (31) випливає, що для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $a_j$ ,  $j = 1, 2$ , оцінки

$$|\exp(-\mu_j t_0) - \exp(\mu_j t_0)| > C_1 \lambda_k^{-1/r + \epsilon/\sqrt{2}}, \quad j = 1, 2, \quad C_1 > 0, \quad 0 < \epsilon < 1, \quad (69)$$

справджуються для всіх (крім скінченного числа)  $\lambda_k \in \Lambda$ .

**Теорема 8.** Нехай  $\gamma_j^{(2)} \neq 0$ ,  $q = 1, 2$ , і нехай  $\varphi_j \in \tilde{B}_j^{1,2}(G)$ ,  $j = 1, \dots, 6$ ,  $\bar{\delta} > 11\beta T$ . Тоді для довільного фіксованого числа  $T$  існує розв'язок

задачі (57)-(59) із простору  $C^6(\bar{D})$ , який неперервно залежить від вектор-функцій  $\varphi_j(x), j = 1, \dots, 6$ .

**Доведення.** Якщо  $\gamma_4^{(2)} \neq 0, q = 1, 2$ , то з формул (11), (65), (66) і нерівностей (4), (33), (67) отримуюмо оцінку

$$\|u\|_{C^q(\bar{D})} \leq \sum_{j=1}^2 \|u_j\|_{C^q(\bar{D})} \leq \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^6 C_2 |\varphi_{jk}| \lambda_k^{4-q} \exp(11\beta T \sqrt{\lambda_k}) \leq C_3 \sum_{j=1}^6 \|\varphi_j\|_{\delta_j^{1/2}}, \quad C_2, C_3 > 0,$$

з якої випливає твердження теореми.

**Теорема 9.** Нехай  $\gamma_1^{(2)} = 0, \gamma_2^{(2)} \neq 0$  (або  $\gamma_1^{(2)} \neq 0, \gamma_2^{(2)} = 0$ ) і нехай  $\varphi_j \in \bar{B}_{\delta_j}^{1/2}(G), j = 1, \dots, 6, \delta_j > 11\beta_2 T$  (або  $\varphi_j \in \bar{B}_{\delta_j}^{1/2}(G), j = 1, 2, \delta_j > 11\beta_1 T$ ). Тоді для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $\alpha_1$  і довільного фіксованого  $\gamma_2$  (або для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $\alpha_2$  і довільного фіксованого  $\gamma_1$ ) існує розв'язок задачі (57)-(59), який належить простору  $C^6(\bar{D})$  і неперервно залежить від вектор-функцій  $\varphi_j(x), j = 1, \dots, 6$ .

**Доведення.** Якщо  $\gamma_1^{(2)} = 0, \gamma_2^{(2)} \neq 0$ , то з формул (11), (65), (66) та нерівностей (4), (33), (67), (69) отримуємо, що для майже всіх чисел  $\alpha_1$  справджується така оцінка:

$$\|u\|_{C^q(\bar{D})} \leq \sum_{j=1}^2 \|u_j\|_{C^q(\bar{D})} \leq \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^6 C_4 |\varphi_{jk}| \lambda_k^{11\beta_2 T + 9 + 5\epsilon} \exp(11\beta_2 T \sqrt{\lambda_k}) \leq C_5 \sum_{j=1}^6 \|\varphi_j\|_{\delta_j^{1/2}(G)}, \quad C_4, C_5 > 0.$$

З останньої нерівності випливає твердження теореми при  $\gamma_1^{(2)} = 0, \gamma_2^{(2)} \neq 0$ . Якщо ж  $\gamma_1^{(2)} \neq 0, \gamma_2^{(2)} = 0$ , то доведення теореми проводиться аналогічно.

**Теорема 10.** Нехай  $\gamma_j \in \mathbb{R}, j = 1, 2$ . Якщо функції  $\varphi_j(x), j = 1, \dots, 6$  задовольняють умови

$$\varphi_j \in C^{2\sigma}(\bar{G}), \quad L^m \varphi_j(x)|_{\partial G} = 0, \quad j = 1, \dots, 6, \quad m = 0, 1, \dots, \sigma - 1, \quad (70)$$

де  $\sigma = [13(p+2)/4] + 1$ , то для майже всіх (стосовно міри Лебега в  $\mathbb{R}$ ) чисел  $\alpha_j, j = 1, 2$ , існує розв'язок задачі (57) - (59) із простору  $C^6(\bar{D})$ , який неперервно залежить від вектор-функцій  $\varphi_j(x), j = 1, \dots, 6$ .

**Доведення.** За умов (70) справджуються нерівності

$$|\varphi_{jq}| \leq C_6 \lambda_k^{2-\sigma} \|\varphi_j\|_{C^{2\sigma}(\bar{G})}, \quad j = 1, \dots, 6, \quad q = 1, 2, \quad C_6 > 0. \quad (71)$$

На підставі формул (11), (65), (66) та оцінок (3), (4), (69), (71) одержуємо, що для майже всіх чисел  $\alpha_j, j = 1, 2$ , виконується нерівність

$$\|u\|_{C^\sigma(\bar{D})} \leq C_7 \sum_{j=1}^2 \|\varphi_j\|_{C^{2\sigma}(\bar{G})} \sum_{k=1}^n k^{-1-2\epsilon(1-\{\sigma\}-\epsilon)j}. \quad C_7 > 0, \quad 0 < \epsilon < 1 - \{\sigma\}.$$

Зі збіжності ряду у правій частині цієї нерівності випливає твердження теореми.

*For the typeless systems of differential equations with coefficients we investigate the correctness of the problem with multipoint conditions on chosen variable and with conditions of  $2\pi$ -periodicity on all other coordinates. The conditions of univalent solvability are established and the metric theorems are proved for lower bounds of small denominators which appear when constructing solutions of the problems.*

- [1]. Пташник Б. И. Некорректные граничные задачи для дифференциальных уравнений с частными производными. - К.: Наукова думка, 1984.-264с.
- [2]. Абдо С. А., Юрчук Н. И. Многоточечные краевые задачи для некоторых дифференциально-операторных уравнений. I. Априорные оценки // Дифференц. уравнения.-1985.-21, №3.-С. 417-425.
- [3]. Абдо С. А., Юрчук Н. И. Многоточечные краевые задачи для некоторых дифференциально-операторных уравнений. II. Разрешимость и свойства решений // Дифференц. уравнения.-1985.-21, №5.- С. 806-815.
- [4]. Валицкий Ю. Н. О корректности многоточечной задачи для дифференциального уравнения с операторными коэффициентами // ДАН СССР.-1986.- 286, №5.-С. 1041-1043.
- [5]. Валицкий Ю. Н. Корректность многоточечной задачи для уравнения с операторными коэффициентами // Сиб. мат. журн.-1988.-29, №4.-С. 44-53.
- [6]. Валицкий Ю. Н. К вопросу об условной корректности многоточечной задачи // Сиб. мат. журн.-1989.-30, №4.-С. 40-43.
- [7]. Валицкий Ю. Н. Корректность задачи для дифференциального уравнения при заданных значениях функции и ее производных в нескольких точках // Сиб. мат. журн.-1996.-37, №2.-С. 251- 258.
- [8]. Антыпко И. И., Перельман М. А. О классах единственности решения нелокальной многоточечной краевой задачи в бесконечном слое // Теория функций, функциональный анализ и их прилож.-1972.-Вып. 16.- С. 98-109.
- [9]. Борок В. М., Перельман М. А. О классах единственности решения многоточечной краевой задачи в бесконечном слое // Известия вузов. Математика.-1973.- №8.- С. 29-34.

- [10]. Cesari L. A boundary value problem for quasilinear hyperbolic systems // Riv. math. Univ. Parma.-1974.-3, №2.- P. 107-131.
- [11]. Cesari L. A boundary value problem for quasilinear hyperbolic systems in Shauder's canonic form // Ann. Scuola norm. super. Pisa Cl. sci.-1974.-1, №4.- P. 311-358.
- [12]. Cesari L. Un problema ai limiti per sistemi di equazioni iperquasi lineari nella forma canonica di Shauder // Atti. Accad. naz. Lincei. Rend. cl. sci. fis., mat. e natur.-1974.-57, №5.- P. 303-307.
- [13]. Каленюк П. І., Нитребич З. М., Плешівський Я. М. Багатоточкова задача для однорідної полілінійної системи рівнянь із частинними похідними // Вісник держ. ун-ту "Львівська політехніка".-1999.-№364.- С. 223-227.
- [14]. Пташник Б. Й. Аналог  $n$ -точкової задачі для системи гіперболічних рівнянь із сталими коефіцієнтами // Допов. АН УРСР. Сер. А.- 1974.-№8.- С. 709-712.
- [15]. Пташник Б. Й., Силюга Л. П. Багатоточкова задача для безтипних систем диференціальних рівнянь зі сталими коефіцієнтами // Укр. мат. журн.-1997.- 49, №9.-С. 1236-1249.
- [16]. Ильин В. А., Шишмарев И. А. Равномерные в замкнутой области оценки для собственных функций эллиптического оператора и их производных // Известия АН СССР. Сер. мат.-1960.-24.-С.883-896.
- [17]. Михайлов В. П. Дифференциальные уравнения в частных производных.- М.: Наука,1983.- 424с.
- [18]. Василишин П. Б., Клюс І. С., Пташник Б. Й. Багатоточкова задача для гіперболічних рівнянь зі змінними коефіцієнтами // Укр. мат. журн.-1996.-48, №11.-С.1468-1476.
- [19]. Василишин П. Б., Пташник Б. Й. Багатоточкова задача для інтегродиференціальних рівнянь із частинними похідними // Укр. мат. журн.-1998.-50, №9.-С.1155-1168.

## ПЕРСОНАЛІЇ



**Собкович Роман Іванович**

Завідувач кафедри алгебри і геометрії  
Прикарпатського університету імені В.Стефаника,  
кандидат фізико-математичних наук, доцент.

*Вельмишановний Романе Івановичу!*

Щиро вітаємо Вас, відомого вченого, педагога, прекрасну людину з молодим ювілеєм – 50-літтям!

Зичимо Вам подальших творчих і життєвих успіхів, радості педагога, чоловіка, батька, дідуся!

Щастя Вам!

Редакційна колегія Вісника

**Роман Іванович Собкович**

Собкович Роман Іванович народився 28 жовтня 1951 року в селі Нова Липиця Галицького району у сім'ї вчителів. Середню освіту здобув у Задністрянській середній школі. У 1968 році поступив на перший курс Івано-Франківського державного педагогічного інституту імені В.Стефаника на фізико-математичний факультет, спеціальність "математика". З 1972 по 1974 рік працював вчителем у селі Ясень Рожнятівського району. Після служби в армії, у 1975 році почав роботу у вузі на кафедрі фізики. Так почав формуватися фізик у математика Романа Собковича.

В 1978 році поступив в аспірантурі Інституту математики АН України, яку закінчив у 1981 році. Кандидатську дисертацію на тему "Чисельно-аналітичний метод дослідження крайових задач з параметрами" захистив у 1983 році. Цю тематику дослідження продовжує і зараз. Відшукує розв'язки системи диференціальних рівнянь з параметрами, значення яких задовільняють певні додаткові умови. Його, як математика, цікавлять також випадки періодичних та багатоточкових крайових задач. Значний вклад вніс у розробку математичного планування багатофакторного експерименту і моделювання технології вирощування напівпровідникових плівок із наперед заданими властивостями – це вже для фізичної науки.

Працювати викладачем математики у рідному вузі розпочав з 1976 року. Був заступником декана фізико-математичного факультету (1982-1987рр.), а також завідувачем кафедри математики (пізніше алгебри та геометрії) (1987-2002 рр.).

Любить свою педагогічну роботу, поважає здібних студентів, молодих науковців-колег. Зумів сформувати колектив вчених-математиків університетського рівня.

У сьогоднішній він активно трудиться в науці і на педагогічному поприщі – у підготовці математиків і фізиків, молодих фахівців незалежної України.

Роман Іванович – всебічно розвинута, принципова і цікава людина, відданий товариш, шанований учнями і друзями, співробітниками університету.

Ми бажаємо Роману Івановичу здоров'я, оптимізму, творчого довголіття!

Друзі

**ЗМІСТ**

**МАТЕМАТИКА**

Р.І. Собкович. Двосторонні ітераційні алгоритми відшукування початкових значень періодичних розв'язків диференціальних рівнянь.	3
Л.Б. Петришин. Основи бінарної арифметики в кодах Галуа.	7
Т.П. Гой, І.Я. Чаплинська. Нелокальна крайова задача для слабконелінійних гіперболічних рівнянь зі змінними коефіцієнтами.	15
М.І. Коляч, Б.А. Шувар. Про єдиність та оцінки розв'язків звичайних диференціальних рівнянь.	23
А.В. Соломко, С.В. Шарин. Побудова $(C_0)$ -напівгруп операторів, що генеруються квадратними матрицями.	27
Б.В. Атаманюк. Гіперпростори нечітких множин.	34
<b>ФІЗИКА</b>	
Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський. Кінетика електронів у плівках телуриду свинцю під впливом низьких тисків кисню.	46
Я.П. Салій. Електротехнічна модель електропровідності тонких полікристалічних плівок PbTe.	53
Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, В.В. Нижникевич. Електрон-електронне розсіювання носіїв у кристалах халькогенідів свинцю p-типу.	56
Л.Р. Павлюк, А.М. Яцура, Г.Д. Матеїк, В.М. Бойчук. Кристалоквазіімичний і термодинамічний аналіз дефектної підсистеми телуриду свинцю, насиченого свинцем і легovanого талієм.	61
Л.Р. Павлюк. Дефектна підсистема кристалів PbTe<Pb>:Tl	70
І.М. Іваннішин, В.В. Борик. Дефекти у телуриді олова, легovanому галієм.	81

<b>Д.М. Фрейк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець, І.В. Горічок.</b> Термодинамічний p-p-перехід у кристалах телуриду кадмію, легуваних індієм.	<b>86</b>
<b>Л.Я. Межиловська, В.М. Бойчук.</b> Власні атомні дефекти кристалічної структури і фізико-хімічні властивості твердого розчину PbTe-GaTe.	<b>93</b>
<b>В.М. Клавічка, Р.Я. Михайлонка, В.М. Шперун.</b> Термоселективні властивості евтектичних сплавів на основі телуридів олова, германію, сурми і вісмуту.	<b>104</b>
<b>А.В. Бігнєва, О.Ю. Закржевський, С.С. Лісняк, М.П. Матківський, І.Й. Перкатиюк, І.М. Микитин.</b> Кристалоквазіхімічні розрахунки та прогнозування властивостей сполук типу шпінелей.	<b>114</b>
<b>О.В. Конаєв, Б.М. Конаєва, Р.В. Ільницький, М.О. Бакума.</b> Застосування методу фільтрації при обробці даних фізичного експерименту	<b>121</b>
<b>І.П. Яремій.</b> Кристалічна структура плівок ЗІГ різної товщини	<b>126</b>
<b>В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Л.С. Яблонь, Б.І. Яворський</b> Вплив прожарювання на процеси гідратації пірогенного кремнезему	<b>133</b>
<b>Я.Т. Соловко, В.М. Пилипів, І.М. Будзуляк, Б.І. Яворський.</b> Розрахунок середньоквадратичного теплового зміщення атомів ферит-гранатових плівок за даними рентгенодифракційних досліджень	<b>137</b>
<b>С.І. Вашкевич, Р.І. Мерсна, О.Н. Поплавський.</b> Катодолумінісценція плівок MgO	<b>142</b>
<b>А.В. Конаєв.</b> Исследование распада марганец-цинковых ферритов при окислении	<b>146</b>
<b>П.Б. Василюшин, Б.Я. Пташник, Л.П. Силюга.</b> Багаточислові задачі для безтипних систем диференціальних рівнянь із частинними похідними зі змінними коефіцієнтами.	<b>151</b>

## CONTENTS

### MATHEMATICS

<b>R.I. Sobkovich.</b> Bilateral iterative algorithms of search of initial values of the periodic solutions of the differential equations.	<b>3</b>
<b>L.B. Petryshyn.</b> Bases of binary arithmetics in codes Galua.	<b>7</b>
<b>T.B. Goi, I.Ya. Chaplynska.</b> A unlocal regional task for слабонелинейных of the hyperbolic equations with replaceable factors.	<b>15</b>
<b>M.I. Kopach, B.A. Shubar.</b> About unity and estimations of the solutions of the usual differential equations.	<b>23</b>
<b>A.V. Solomko, S.B. Sharyn.</b> Construction (With) -semigroup of the operators, which are generated by square matrixes.	<b>27</b>
<b>B.V. Atamanyuk.</b> Giperspace of indistinct sets.	<b>34</b>
<b>PHYSICS</b>	
<b>B.M. Ruvinskii, M.A. Ruvinskii.</b> The kinetics of electrons in Lead Telluride films under the influence of low pressures of Oxygen.	<b>46</b>
<b>Ya.P. Saliy.</b> Electrotechnical model of electroconductivity of PbTe thin polycrystalline films.	<b>53</b>
<b>D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.V. Nyzhnykevych.</b> Electron-electronic scattering in n-type Lead Chalkogenides crystals.	<b>56</b>
<b>L.P. Pavlyuk, A.M. Yatsura, G.D. Mateik, B.M. Bojchuk.</b> Crystalloquasichemical and thermodynamic analysis of a defective subsystem of lead Telluride, riched by lead and doped by Tallium.	<b>61</b>
<b>L.P. Pavlyuk.</b> A defective subsystem of crystals PbTe <Pb> :Tl.	<b>70</b>

<b>I.M. Ivanyshyn, V.V. Boryk.</b> Defects in Tin Telluride, doped by Gallium.	<b>81</b>
<b>D.M. Freik, V.V. Prokopiv, U.M. Ptsklynets, I.V. Gorichok.</b> Thermodynamic n-p-transition in Cadmium Telluride crystals, doped by Indium.	<b>86</b>
<b>L.I. Mezhylovska, B.M. Bojchuk.</b> Own atomic defects of crystal structure and physics-chemical properties of a solid solution PbTe-GaTe.	<b>93</b>
<b>V.M. Klanichka, R.Ya. Myhajlonka, V.M. Shperun.</b> Thermoelectric properties of eutectic alloys on a basis of Tin Telluride, Germanium, Antimony and Bithmus.	<b>104</b>
<b>A. Bitneva, O. Zakrzhevsky, S. Lisnyak, M. Matkivsky, I. Perkatyuk, I. Mikitin.</b> Crystalquasichemical accounts and forecasting of properties in the substances like spinelides.	<b>114</b>
<b>O.V. Kopajev, B.M. Kopajeva, R.V. Ilnytskyi, M.O. Bakuma.</b> The using of filtering method for processing of physical experiment data.	<b>121</b>
<b>I.P. Yaremij.</b> Crystal structure of Ferrite Garnet films with the different thickness.	<b>126</b>
<b>V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, L.S. Yablon, B.I. Yavorskij</b> The influence of annealing on processes of fumed Silica Hydration.	<b>133</b>
<b>Ya.T. Solovko, V.M. Pylypiv, I.M. Budzulyak, B.I. Yavorskij.</b> The calculation of root thermal displacement of Ferrite Garnet films atoms on the data of X-ray diffractational investigations.	<b>137</b>
<b>S.I. Vashkevich, R.I. Merena, O.P. Poplavskyj.</b> Cathode luminiscence of MgO films.	<b>142</b>
<b>A.V. Kopajev.</b> The mangaeese zinc ferrite investigation during oxidation.	<b>146</b>
<b>F.B. Vasulushun, B.J. Ptashnuk, L.P. Suluga.</b> Multipoint problems for the typeless systems of partial differential equations with variable coefficients.	<b>151</b>

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

У "Віснику Прикарпатського університету. Математика. Фізика" висвітлюються актуальні проблеми в галузі математики, фізики, матеріалознавства і техніки

Вісник Прикарпатського університету входить у перелік фахових видань, зареєстрованих ВАК України з напрямку фізика.

Вісник Прикарпатського університету видається українською мовою один раз на півроку.

**Рукопис** подається автором у двох примірниках. До рукопису додається дискета з повністю сформованим електронним варіантом статті. Малюнки, графіки, таблиці, схеми подаються окремим файлом в одному із вказаних нижче форматів.

**Загальний обсяг статті**, включаючи рисунки і таблиці, не повинен перевищувати 10 сторінок, оглядової статті – 30 сторінок. Сторінки повинні бути повністю заповнені (без вільного місця на останній).

**Електронна копія статті** повинна відповідати наступним вимогам:

1. Електронна копія матеріалу подається одночасно з твердою копією тексту та малюнків.
2. Для тексту припустимі наступні формати MS Word (\*.rtf, \*.doc)
3. Малюнки приймаються у форматах – TIFF, GIF, BMP, JPG, CDR. Малюнки, виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищевказані графічні формати.

**Рукописи повинні бути виконані згідно наступних вимог:**

**Текст** друкується шрифтом Times New Roman, 14 кеглем, через одиничний інтервал на папері формату А4 (поля: зверху, зліва і справа – по 3 см, знизу – 3,5 см; колонититули: верхній і нижній – по 2,1 см). Відступ першого рядка – 1,27 см.

**Ініціали та прізвище(а) автора(ів)** Шрифт напівжирний; вирівнювання по правому краю. Наступний рядок вільний.

**НАЗВА СТАТТІ.** Шрифт напівжирний; прописними літерами, вирівнювання по центру. Наступний рядок вільний.

**Резюме** об'ємом до 40 слів пишеться українською мовою перед основним текстом і англійською – після; стиль – курсив; 12 кегль; вирівнювання по ширині. Наступний рядок вільний.

**Формули** необхідно друкувати у редакторі MS Equation Editor. Параметри: стиль – курсив; розмір: Full – 14 pt, Subscript/ Superscript – 9 pt, Sub - Subscript/ Superscript – 7 pt. Нумерація формул подається в круглих дужках, вирівнювання по правому краю.



Всі одиниці вимірювання повинні бути у Міжнародній системі одиниць (СІ). Розрізняти в тексті дефіс і тире (-, –). Символи в тексті набирати курсивом. Між ініціалами і прізвищем, числовими значеннями і одиницями вимірювання, знаками логічних операцій ставити нерозривний пропуск.

**Таблиці** повинні бути виконані у табличних редакторах; центрування по горизонталі і по вертикалі; підписи до таблиць: **Таблиця 1** (шрифт напівжирний, вирівнювання по правому краю); назва таблиці: стиль – курсив, вирівнювання по центру; написи в таблиці 12 кеглем, стиль – курсив.

**Рисунки:** підписи до рисунків: 12 кегль, стиль – курсив, вирівнювання по центру; (наприклад, **Рис. 1.** *Концентраційні залежності параметра ґратки і носіїв заряду від вмісту індію в SnTe*)

**Посилання на літературу** повинні нумеруватись в квадратних дужках послідовно у порядку їх появи в тексті статті.

**Перелік посилань** подається в квадратних дужках: 12 кеглем.

Формати.

**Книги:** Автор(и) (прізвища, ініціали). Назва книги. – Місто: Видавництво, рік видання. – Кількість сторінок. При посиланні на главу книги, вказується назва глави (*курсивом*), назва книги, номери сторінок.

**Журнали (Часописи):** Автор(и) (прізвища, ініціали). Назва статті // назва журналу (використовуються аббревіатури тільки для відомих журналів). – Рік видання. – Том (Т.1). – Номер чи випуск (Вип.). – Сторінки (С.1362-1366).

**Приклади:**

- [1]. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . – М.: Наука, 1975. – 196 с.  
[2]. 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.

**Ілюстрації:** приймаються до друку тільки з роздільною здатністю не менше 300 dpi.

До рукопису додаються:

**Рекомендація** до друку одного з членів редакційної колегії журналу або список можливих рецензентів з їхніми адресами.

**Експертний висновок** комісії про можливість відкритої публікації даної роботи (для авторів з України і країн СНД).

**Відомості про авторів.** які включають у себе вчену ступінь та вчене звання, повні поштові та електронні адреси кожного з авторів. Вказати адрес для листування.

НБ ПНУС



648684

4.00

Міністерство освіти і науки України  
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника

МІК ТІМК

Прикарпатський університет

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА  
2001. Випуск 2

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.  
2001. Release 2.

Published since 1995

Publishers' address: 57, Shevchenko Str.,  
76000 Ivano-Frankivsk, tel. 59-60-51  
Precarpathian University  
named after Vasyl Stefanyk

Технічний редактор: О.П. Бойчук  
Коректура і комп'ютерна верстка: І.М. Іванишин

Друкується українською мовою.  
Реєстраційне свідоцтво КВ №435.

Здано до набору 1.09.2001. Підп. до друку 22.10.2001 р. Формат 60x84/16. Папір ксерокси.  
Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 10.0. Видав. арк. 10,87. Зам. 493. Тираж 300 прим.

Друкарня видавництва "Плай" Прикарпатського університету, 2001.  
76000 Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57. Тел. 59-60-51.

НБ ПНУС



648684