

22.1

B-53

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ВІСНИК

ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА. ХІМІЯ.

ВИПУСК 2



Івано-Франківськ
1999

3
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА. ХІМІЯ.
ВИПУСК 2



НБ ПНУС



631212

ано-Франківськ
"ГЛАЙ"
1999

63 1212



631212

Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. 1999. Вип. 2.

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

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, physics, chemistry.

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, СТУПАРИК Б.М. – доктор педагогічних наук, ФРЕЙК Д.М. – доктор хімічних наук.

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

Адреса редакційної колегії:

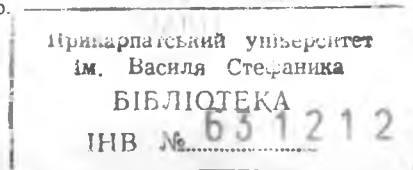
76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57,

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника.

© Видавництво "Плаї" Прикарпатського університету, 1999.

Тел.: 2-33-79

Видається з 1995 р.



МАТЕМАТИКА

Р.М.Тацій, М.І.Копач, В.В.Мазуренко

АНАЛІТИЧНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД ПАРАМЕТРА РОЗВ'ЯЗКІВ УЗАГАЛЬНЕНОГО КВАЗИДИФЕРЕНЦІАЛЬНОГО РІВНЯННЯ ДРУГОГО ПОРЯДКУ

У роботі досліджено властивості розв'язків узагальненого квазидиференціального рівняння другого порядку як функцій спектрального параметра. Встановлено порядок їх росту.

In this work the analytical peculiarities of the solutions of generalized quasidifferential equation of second order as functions of spectral parameter are researched. The order of their growth is determined.

У класичній літературі з теорії звичайних диференціальних рівнянь здебільшого вивчаються в плані побудови загальних розв'язків рівняння типу $y^{(n)} - \sum_{k=1}^n a_k(x)y^{(n-k)}(x) = f(x)$. Натомість в задачах прикладного характеру, як правило, трапляються так звані квазидиференціальні рівняння, які містять доданки вигляду $(a(x)y^{(m)})^{(n)}$. При недостатній гладкості коефіцієнта $a(x)$ виконання операції n -кратного диференціювання може призвести до диференціального виразу, коефіцієнти якого будуть узагальненими функціями високого порядку. В зв'язку з цим часто буває неможливо визначити загальний розв'язок такого рівняння в термінах звичайних похідних. Бажання створити для рівнянь подібних типів аналоги лінійних теорій і призвело до поняття квазіпохідних. Основний засіб при цьому – зведення згаданих рівнянь до еквівалентних узагальнених диференціальних систем першого порядку.

Досліджувана в статті проблема аналітичної залежності від (спектрального) параметра розв'язків узагальненого квазидиференціального рівняння другого порядку виникає в ряді прикладних задач (наприклад, в задачах на власні значення).

Нехай I – відкритий інтервал дійсної осі \mathbb{R} , $AC(I)$ – простір локально абсолютно неперервних на I функцій, $L_2(I)$ –

простір квадратично сумовних за Лебегом на I функцій, $BV_{loc}^+(I)$ – простір неперервних справа на I функцій локально обмеженої варіації.

Необхідні означення (аналітичної функції, міри, квазіпохідної і т.п.) можна знайти, наприклад, в [2], [4].

Розглянемо узагальнене квазидиференціальне рівняння другого порядку

$$L[y] = L_0[y] - \lambda m'(x)y = 0, \quad x \in I, \quad (1)$$

де λ – скалярний (комплексний) параметр, $m(x)$ – неспадна на I функція, $m'(x)$ – її узагальнена похідна (тобто міра), а квазидиференціальний вираз $L_0[y]$ задається таким чином:

$$L_0[y] = -(a_{00}(x)y)'+ a_{01}(x)y' - (a_{10}(x)y)' + a_{11}(x)y. \quad (2)$$

На коефіцієнти $a_{ij}(x)$, ($i, j = 0, 1$) накладаються наступні вимоги:

- 1) $a_{00}^{-1}(x)$ – локально обмежена і вимірна на I функція;
- 2) $a_{01}(x), a_{10}(x) \in L_2(I)$;
- 3) $a_{11}(x)$ – міра, тобто узагальнена похідна від (неперервної справа) функції локально обмеженої на I варіації ($a_{11}(x) = \alpha_{11}(x)$, $\alpha_{11}(x) \in BV_{loc}^+(I)$).

Крім того, $a_{ij}(x) \quad \forall i, j, m'(x), \alpha_{11}(x), m(x)$ вважатимемо комплекснозначними функціями дійсної змінної, визначеними на I .

Легко переконатися, що всякий розв'язок рівняння (1) є функцією параметра λ (його будемо позначати $y(x, \lambda)$).

Означення. Функцією Коші квазидиференціального рівняння (1) називатимемо функцію двох змінних $K(x, s)$, що по змінній x є розв'язком цього рівняння і в точці $x = s \in I$ задовольняє початкові умови

$$K(s, s) = 0, \quad K^{(1)}(s, s) = 1.$$

Поряд з рівнянням (1) розглянемо рівняння

$$L_0[y] = 0, \quad (3)$$

де квазидиференціальний вираз $L_0[y]$ визначається формулою (2).

Нехай $\varphi(x)$ – будь-який розв'язок рівняння (3), тоді відповідний йому розв'язок $y(x, \lambda)$ рівняння (1) є одночасно (і навпаки) розв'язком інтегрального рівняння

$$y(x, \lambda) = \varphi(x) + \lambda \int_0^x K(x, s)y(s, \lambda)dm(s) \quad (4)$$

(див. [3]).

У багатьох прикладних задачах (наприклад, в задачах на власні значення) розв'язок рівняння (4) вигідно шукати у вигляді ряду по параметру λ

$$y(x, \lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} y_k(x)\lambda^k, \quad (5)$$

що після підстановки в (4) призводить до рекурентних співвідношень:

$$y_0(x) = \varphi(x), \quad y_k(x) = \int_0^x K(x, s)y_{k-1}(s)dm(s), \quad k = 1, 2, \dots \quad (6)$$

Стандартною процедурою легко показати, що на I ряд (5) збігається при довільному λ , будучи таким чином при будь-якому фіксованому $x \in I$ цілою аналітичною функцією цього параметра.

Із рекурентних співвідношень (6) випливає рівність

$$y_k(x) = \int_0^x \left[\int_0^{s_k} \int_0^{s_{k-1}} \dots \int_0^{s_2} K(x, s_k) \cdot K(s_k, s_{k-1}) \dots K(s_2, s_1) dm(s_1) \dots \right] dm(s_{k-1}) dm(s_k). \quad (7)$$

Враховуючи, що

$$K(x, s) = \int_s^x K'_t(t, s) dt,$$

$$|K(x, s)| \leq c \int_s^x dt = c(x - s), \quad \text{де } c = \max_{s \in I} |K'_t(t, s)|,$$

можна стверджувати, що підінтегральна функція в (7) невід'ємна в області інтегрування ($s \leq x$) і не перевищує $\left(\frac{cx}{k}\right)^k$.

Далі

$$\int_0^x \left[\int_0^{s_k} \int_0^{s_{k-1}} \dots \int_0^{s_2} dm(s_1) \dots \right] dm(s_{k-1}) dm(s_k) \leq \frac{1}{k!} [m(x)]^k$$

Тому

$$|y_k(x)| \leq \frac{[cxm(x)]^k}{k^k \cdot k!} \leq \frac{[2cxm(x)]^k}{(2k)!} \quad (k = 0, 1, \dots),$$

і з (5) випливає, що

$$|y(x, \lambda)| \leq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{2cxm(x)|\lambda|})^{2k}}{(2k)!} = \text{ch}(\sqrt{2cxm(x)|\lambda|}).$$

Цим встановлено, що при фіксованому x ціла функція $y(x, \lambda)$ має порядок росту, що не перевищує $1/2$.

Таким чином, отримано наступний результат.

Теорема. Всі розв'язки квазідиференціального рівняння $L[y]=0$ є цілими аналітичними функціями параметра λ , порядок росту яких не вище $1/2$.

1. Аткинсон Ф. Дискретные и непрерывные граничные задачи: – М.: Мир, 1968. – 749 с.
2. Колмогоров А. М., Фомин С. В. Элементы теории функций и функционального анализа. – М.: Наука, 1968. – 496 с.
3. Стасюк М. Ф., Ташій Р. М. Про одну систему завантажених інтегро-диференціальних рівнянь типу Вольгерра // Вісник Львів. політехн. ін-ту: Диференціальні рівняння та їх застосування. – 1990. – №242. – С. 91-92.
4. Ташій Р. М. Дискретно-неперервні крайові задачі для диференціальних рівнянь з мірами: – Автореф. дис... докт. фіз.-мат. наук. – Львів, 1994. – с.37.

І.В.Федак, С.А.Бабчук

КРАЙОВА ЗАДАЧА ДЛЯ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНО-ОПЕРАТОРНОГО РІВНЯННЯ, ЗВ'ЯЗАНОГО З КОЛИВАННЯМИ СТРАТИФІКОВАНИХ РІДИН

У статті розглядається одна крайова задача для рівняння $\epsilon y^{IV}(t) + (A + E)y''(t) + Ay(t) = 0, t \in [0, T]$, де A -самоспряжений напівобмежений знизу оператор в гільбертовому просторі $H, \epsilon \geq 0$.

У випадку, якщо $H = L_2[a, b]$ і A -деяке самоспряжене розширення мінімального оператора, породженого виразом $-d^2/dx^2$, це рівняння є рівнянням динаміки стратифікованих рідин.

Одержано умови існування і представлення розв'язків для $\epsilon > 0$ та $\epsilon = 0, \lim_{\epsilon \rightarrow +0} y_\epsilon(t)$.

In this note we consider a boundary value problem for the equation $\epsilon y^{IV}(t) + (A + E)y''(t) + Ay(t) = 0, t \in [0, T]$ where A is a selfadjoint lower semibounded operator in a Hilbert space $H, \epsilon \geq 0$.

In the case where $H = L_2[a, b]$ and A is some selfadjoint extension- d^2/dx^2 , the equation in question is the equation of the dynamics of a stratified fluid.

We have received conditions of the existence and the representations of solutions for $\epsilon > 0$ and $\epsilon = 0, \lim_{\epsilon \rightarrow +0} y_\epsilon(t)$.

Розглянемо рівняння

$$\epsilon y^{IV}(t) + (A + E)y''(t) + Ay(t) = 0, \tag{1}$$

де A -самоспряжений напівобмежений знизу оператор в гільбертовому просторі H, E -тотожний в H оператор, число $\epsilon > 0, t \in [0, T]$.

У випадку, якщо $H = L_2[a, b]$, A -самоспряжене розширення мінімального оператора, породженого диференціальним виразом $-d^2/dx^2$, (1) є рівнянням динаміки стратифікованих рідин (див. [1], [2]). При $\epsilon = 0$ таке рівняння описує коливання ідеальної стратифікованої рідини (див. [3]). Задача Коші для рівняння (1) вивчалась у роботах [4], [5].

Вектор-функція $y(t)$ називається розв'язком рівняння (1), якщо вона чотири рази сильно неперервно диференційовна в $H, y(t) \in D(A), y'(t) \in D(A)$, де $D(A)$ - область визначення оператора A , і $y(t)$ задовільняє (1).

Задамо крайові умови у вигляді

$$y(0) = u_0, y'(0) = u_1, y(T) = v_0, y'(T) = v_1.$$

(2)

Нехай

$$\omega_{1,2}(\lambda, \varepsilon) = \frac{\lambda + 1 \pm \sqrt{(\lambda + 1)^2 - 4\varepsilon\lambda}}{2\varepsilon}, \quad \varepsilon > 0, \lambda \in \mathbb{R}$$

корені характеристичного рівняння $\varepsilon\omega^4 - (\lambda + 1)\omega^2 + \lambda = 0$, причому вітка квадратного кореня вибирається так, щоб його уявна частина була невід'ємною у верхній півплощині.

Легко переконатися, що $\omega_{1,2}(\lambda, \varepsilon)$ мають такі властивості:

1) для довільних $\lambda \in \mathbb{R}, \varepsilon > 0$

$$\omega_1(\lambda, \varepsilon) \cdot \omega_2(\lambda, \varepsilon) = \sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}}, \quad \omega_1^2(\lambda, \varepsilon) + \omega_2^2(\lambda, \varepsilon) = \frac{\lambda + 1}{\varepsilon},$$

2) при фіксованих $\varepsilon > 0$

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{\omega_1(\lambda, \varepsilon)}{\sqrt{\lambda}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \omega_2(\lambda, \varepsilon) = 1,$$

3) при фіксованих $\lambda > -1$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \sqrt{\varepsilon} \omega_1(\lambda, \varepsilon) = \sqrt{\lambda + 1}, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \omega_2(\lambda, \varepsilon) = \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda + 1}},$$

4) функції $\omega_{1,2}(\lambda, \varepsilon)$ неперервні по $\lambda \in \mathbb{R}$.

Позначимо

$$\cos \omega_1(\lambda, \varepsilon)T \cdot \cos \omega_2(\lambda, \varepsilon)T - 1 = \alpha(\lambda, \varepsilon),$$

$$\sin \omega_1(\lambda, \varepsilon)T \cdot \sin \omega_2(\lambda, \varepsilon)T = \beta(\lambda, \varepsilon),$$

і задамо

$$\Delta(\lambda, \varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{\varepsilon}} \alpha(\lambda, \varepsilon) + \frac{\lambda + 1}{\varepsilon} \beta(\lambda, \varepsilon),$$

та

$$\varphi(\lambda, \varepsilon, t) = \Delta^{-1}(\lambda, \varepsilon) \cdot \left\{ [\omega_2(\lambda, \varepsilon)\alpha(\lambda, \varepsilon) + \omega_1(\lambda, \varepsilon)\beta(\lambda, \varepsilon)] \sin \omega_1(\lambda, \varepsilon)t + [\omega_1(\lambda, \varepsilon)\alpha(\lambda, \varepsilon) + \omega_2(\lambda, \varepsilon)\beta(\lambda, \varepsilon)] \sin \omega_2(\lambda, \varepsilon)t \right\}$$

при $\Delta(\lambda, \varepsilon) \neq 0$.

Безпосередньою перевіркою встановимо, що функція $\varphi(\lambda, \varepsilon, t)$ нескінченне число разів диференційовна по t , причому для достатньо великих λ при фіксованих $\varepsilon > 0, t \in [0, T]$ виконуються нерівності

$$\left| \frac{d^m \varphi(\lambda, \varepsilon, t)}{dt^m} \right| \leq c_m(\varepsilon, t) \lambda^{m-\frac{1}{2}},$$

що випливає із властивостей функцій $\omega_{1,2}(\lambda, \varepsilon)$. Крім того,

$$\varphi(\lambda, \varepsilon, 0) = 0, \quad \left. \frac{d\varphi(\lambda, \varepsilon, t)}{dt} \right|_{t=0} = 1, \quad \left. \frac{d^2\varphi(\lambda, \varepsilon, t)}{dt^2} \right|_{t=0} = 0.$$

Визначимо тепер функції

$$\varphi_0(\lambda, \varepsilon, t) = \frac{d\varphi(\lambda, \varepsilon, t)}{dt}, \quad \varphi_1(\lambda, \varepsilon, t) = \varphi(\lambda, \varepsilon, t),$$

$$\psi_0(\lambda, \varepsilon, t) = \frac{d\varphi(\lambda, \varepsilon, T-t)}{dt}, \quad \psi_1(\lambda, \varepsilon, t) = -\varphi(\lambda, \varepsilon, T-t).$$

Як показує перевірка, кожна з них задовольняє рівняння $\varepsilon y^{IV}(t) + (\lambda + 1)y'' + \lambda y(t) = 0$.

Позначимо через B оператор $\Delta(A, \varepsilon)$, а через $\sigma(B)$ – його спектр.

Також будемо вважати, що

$$\gamma = \min \left\{ 0, \inf_{|f|=1} (Af, f) \right\}.$$

На основі одержаних властивостей функцій

$\varphi(\lambda, \varepsilon, t), \varphi_0(\lambda, \varepsilon, t), \varphi_1(\lambda, \varepsilon, t), \psi_0(\lambda, \varepsilon, t), \psi_1(\lambda, \varepsilon, t)$ та операційного числення самоспряжених операторів (див., наприклад, [6], [7]) переконуємося у справедливості наступного твердження.

Теорема 1. Якщо $0 \in \sigma(B)$, то для довільних

$$u_0 \in D(A^2), v_0 \in D(A^2), u_1 \in D\left((A - \gamma E)^{\frac{3}{2}}\right), v_1 \in D\left((A - \gamma E)^{\frac{3}{2}}\right)$$
 задача (1)-

(2) має єдиний розв'язок

$$y_\varepsilon(t) = \varphi_0(A, \varepsilon, t)u_0 + \varphi_1(A, \varepsilon, t)u_1 + \psi_0(A, \varepsilon, t)v_0 + \psi_1(A, \varepsilon, t)v_1.$$

Нехай тепер $\varepsilon = 0$. При цьому рівняння (1) набуває вигляду $(A + E)y''(t) + Ay(t), t \in [0, T]$. (3)

Під його розв'язком будемо розуміти таку двічі сильно диференційовну в N вектор-функцію $y(t)$, що $y(t) \in D(A), y''(t) \in D(A)$ і $y(t)$ задовольняє (3).

Крайові умови запишемо у вигляді

$$y(0) = u_0, y(T) = v_0. \quad (4)$$

Нехай $\omega(\lambda) = \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda + 1}}$, $\sin \omega(\lambda)T \neq 0$. Тоді позначимо

$$\overline{\varphi}_0(\lambda, t) = \frac{\sin \omega(\lambda)(T-t)}{\sin \omega(\lambda)T}, \quad \overline{\psi}_0(\lambda, t) = \frac{\sin \omega(\lambda)t}{\sin \omega(\lambda)T}.$$

При $\lambda \neq -1, \sin \omega(\lambda)T \neq 0$ функції $\overline{\varphi}_0(\lambda, t), \overline{\psi}_0(\lambda, t)$, нескінченне число раз диференційовні по t , задовольняють рівняння $(\lambda+1)y''(t)+\lambda y(t)=0$ та крайові умови $\overline{\varphi}_0(\lambda, 0)=\overline{\psi}_0(\lambda, T)=1, \overline{\varphi}_0(\lambda, T)=\overline{\psi}_0(\lambda, 0)=0$.

Крім того, якщо $\sin T \neq 0$, то для $\lambda \rightarrow +\infty$ всі похідні по t даних функцій є обмеженими як функції від λ .

Теорема 2. Якщо $-1 \notin \sigma(A), 0 \notin \sigma(\sin \omega(A)T)$, то для довільних $u_0 \in D(A), v_0 \in D(A)$ існує єдиний розв'язок задачі (3)-(4)

$$y_0(t) = \overline{\varphi}_0(A, t)u_0 + \overline{\psi}_0(A, t)v_0.$$

Враховуючи, що при $\lambda > -1$ справедливі співвідношення

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \sqrt{\varepsilon} \omega_1(\lambda, \varepsilon) = \sqrt{\lambda+1}, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \omega_2(\lambda, \varepsilon) = \omega(\lambda),$$

одержимо, що для $\lambda \in [\gamma, \infty), \gamma > -1, t \in [0, T]$

$$\max_{t, \lambda} |\overline{\varphi}_0(\lambda, \varepsilon, t) - \overline{\varphi}_0(\lambda, t)| \rightarrow 0, \quad \max_{t, \lambda} |\overline{\psi}_0(\lambda, \varepsilon, t) - \overline{\psi}_0(\lambda, t)| \rightarrow 0$$

$$\max_{t, \lambda} |\varphi_1(\lambda, \varepsilon, t)| \rightarrow 0, \quad \max_{t, \lambda} |\psi_1(\lambda, \varepsilon, t)| \rightarrow 0$$

при $\varepsilon \rightarrow +0$.

Теорема 3. Якщо $\sigma(A) \cap (-\infty, -1] = \emptyset, 0 \notin \sigma(B), 0 \notin \sigma(\sin w(A)T)$, то для довільних

$$u_0 \in D(A^2), v_0 \in D(A^2), u_1 \in D\left((A - \gamma E)^3\right), v_1 \in D\left((A - \gamma E)^3\right) \text{ при}$$

$$\varepsilon \rightarrow +0 \quad \max_{t \in [0, T]} \|y_\varepsilon(t) - y(t)\| \rightarrow 0.$$

1. Габов С.А. Явное решение и существование предельной амплитуды для одной задачи стратифицированной жидкости // Докл. Ан. СССР.-1984.-Т.277. - №5.-С.1039-1043.

2. Габов С. А. и др. Об одном эволюционном уравнении четвертого порядка, возникающем в гидроакустике стратифицированной жидкости // Дифференциальные уравнения. - 1986. - Т.22. - №1. - С.19-25.

3. Габов С. А., Оразов Б. Б. Об уравнении $\frac{\partial^2}{\partial t^2}[u_{xx} - u] + u_{xx} = 0$ и некоторых связанных с ним задачах // Журнал вычисл. математики и мат.физики.-1986. - Т.26. - №1. - С.92-102.

4. Горбачук М. Л., Федак И. В. Задача Коши для дифференциально-операторного уравнения, связанного с колебаниями стратифицированных жидкостей // Докл. Ан. СССР. - 1987. - Т.297. - №1 - С.14-17.

5. Горбачук М.Л., Федак И.В. Задача Коши для дифференциально-операторного уравнения четвертого порядка // Функциональные и численные методы математической физики. - К.: Наук. думка, 1988. - 280 с.

6. Березанский Ю. М. Разложение по собственным функциям самосопряженных операторов. - К.: Наук. думка, 1965. - 800 с.

7. Лионс Ж.Л., Мадженес Э. Неоднородные граничные задачи и их приложения. - М.: Мир. 1971. - 372 с.

Я.О.Баранецький, А.В.Копчук-Кашецький

НЕЛОКАЛЬНА БАГАТОТОЧКОВА ЗАДАЧА ДЛЯ БІГАРМОНІЧНОГО РІВНЯННЯ

Стаття розглядає нелокальну багатоточкову задачу для бігармонічного рівняння. Встановлено деякі властивості для оператора цієї задачі, знайдено систему власних функцій та її властивості.

This paper considers unlocal exercises for begarmonic equation. It is established some qualits for the operator of this exercises, founded system of properly functions and she's qualits.

Нехай $\Omega = \{(x_1, x_2) = x \in \mathbb{R}^2, 0 < x_1, x_2 < 1\}$

$\Gamma = \partial\Omega$ - границя області, $V_{x'}$ - зовнішня норма до Γ в т. x' .

Розглянемо незбурену задачу:

$$Zu = \frac{\partial^4 u}{\partial x_1^4} + \frac{\partial^4 u}{\partial x_2^4} = f(x) \quad (x \in \Omega) \quad (1)$$

$$\begin{cases} l_1^0 u \equiv u|_{\Gamma} = f_1(x') & (x' \in \Gamma) \\ l_2^0 u \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial \nu_{x'}^2} \Big|_{\Gamma} = f_2(x'). \end{cases} \quad (2)$$

Нехай L^0 - оператор: $L^0: W_2^4(\Omega) \rightarrow L_2(\Omega)$;

$L^0 u \equiv Zu$, коли $u \in D(L^0)$

$D(L^0) = \{u \in W_2^4(\Omega) : l_1^0 u = l_2^0 u = 0\}$.

Нехай \bar{L}^0 - повний оператор задачі (1), (2).

$\bar{L}^0: W_2^4(\Omega) \rightarrow H$;

$\bar{L}^0 u \equiv (Zu, l_1^0 u, l_2^0 u) \in H$.

Введемо тепер у розгляд нелокальну задачу

$$Zu = \frac{\partial^4 u}{\partial x_1^4} + \frac{\partial^4 u}{\partial x_2^4} = f(x) \quad (x \in \Omega) \quad (3)$$

$$l_{1,p} u \equiv \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_1^2} u|_{x_1=0} + \sum_{j=1}^m a_j(x_{1,j}, x_2) \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_1^2} u(x_{1,j}, x_2) = f_{1,p}(x_2),$$

$$l_{2,p} u \equiv \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_1^2} u|_{x_1=1} - \sum_{j=1}^m a_j(x_{1,j}, x_2) \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_1^2} u(x_{1,j}, x_2) = f_{2,p}(x_2),$$

$$l_{3,p} \equiv \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_2^2} u|_{x_2=0} + \sum_{j=1}^m a_j(x_1, x_{2,j}) \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_2^2} u(x_1, x_{2,j}) = f_{3,p}(x_1),$$

$$l_{4,p} \equiv \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_2^2} u|_{x_2=1} - \sum_{j=1}^m a_j(x_1, x_{2,j}) \frac{\partial^{2p-2}}{\partial x_2^2} u(x_1, x_{2,j}) = f_{4,p}(x_1),$$

де $0 < x_{1,j} < x_{1,2} < \dots < x_{1,m} < 1, 0 < x_{2,1} < x_{2,2} < \dots < x_{2,m} < 1$,

$a_j(x_1, x_2)$ - задані функції, неперервні в $\bar{\Omega} = \Omega \cup \Gamma$.

Причому

$$x_{1,s} = x_{1,m-s+1}, x_{2,s} = x_{2,m-s+1}, s = \overline{1, n},$$

$$a_j(x_1, 1-x_2) \equiv a_j(1-x_1, x_2) \equiv a_j(x_1, x_2) \quad (j = \overline{1, m}).$$

Нехай $L: W_2^4(\Omega) \rightarrow L_2(\Omega)$ - оператор задачі (3)

$Lu = Zu, u \in D(L)$,

$D(L) = \{v \in W_2^4(\Omega), l_i v = 0, i = \overline{1, 2}\}$,

$Lu = (Zu, l_1 u, l_2 u)$.

Оператори L^0 та L назвемо майже подібними, якщо:

а) множини власних значень L^0 та L співпадають,

б) існує оператор $Q: D(L^0) \rightarrow D(L)$,

$Q: L_2(\Omega) \rightarrow L_2(\Omega)$ такий, що $L = QL^0Q^{-1}$.

Майже подібні оператори L^0 та L називаються подібними, якщо Ql_iQ^{-1} - неперервні оператори в $L_2(\Omega)$.

Методом відокремлення змінних можна показати, що оператор L^0 має наступні властивості:

Лема 1. 1) точковий спектр L^0 складається з чисел виду

$$\lambda_{n,k} = \pi^4(n^4 + k^4), (n, k = \overline{1, 2});$$

2) система власних функцій оператора L^0

$$V(L^0) = \{2 \sin \pi k x_1 \sin \pi n x_2, n, k = \overline{1, 2}, \dots\}$$

утворює ортонормовану базу в $L_2(\Omega)$.

Нехай

$$\begin{aligned} J_1 u(x_1, x_2) &\equiv u(1-x_1, x_2); \\ J_2 u(x_1, x_2) &\equiv u(x_1, 1-x_2); \end{aligned} \quad (4)$$

$$\pi_i^1 = \frac{1+(-1)^i J_1}{2};$$

$$\pi_j^2 = \frac{1+(-1)^j J_2}{2};$$

$\pi_{i,j} = \pi_i^1 \cdot \pi_j^2$ - ортопроектори в $L_2(\Omega)$.

Тоді одиничний оператор E подамо у вигляді суми

$$E = \pi_1 + \pi_{21} + \pi_{12} + \pi_{22},$$

а простір $L_2(\Omega)$ - у вигляді ортогональної суми

$$L_2(\Omega) = H_{11} \oplus H_{12} \oplus H_{21} \oplus H_{22}, \quad H_{ij} \equiv \pi_{ij} L_2(\Omega).$$

Лема 2. Простори H_{ij} є інваріантними для оператора L^0 ($i,j=1,2$).

Тепер покажемо як розщеплюється оператор L^0 :

$$L^0 : D(L^0) \cap H_{ij} \rightarrow H_{ij}$$

$$\sigma(L^0) = \sigma_{11} \cup \sigma_{12} \cup \sigma_{21} \cup \sigma_{22}; \quad (5)$$

$$V(L^0) = V_{11} \cup V_{12} \cup V_{21} \cup V_{22}; \quad (6)$$

де $\sigma(L^0)$ - точковий спектр оператора L^0 , $V(L^0)$ - система власних функцій оператора L^0 .

V_{ij} - множина власних функцій L^0 з $H_{ij}(\Omega)$, ($i,j=1,2$).

Теорема 1: Оператор L^0 є ізоморфізмом $W^4(\Omega) \rightarrow H$.

Теорема 2: 1) $\sigma(L) = \sigma(L^0)$.

2) Власні функції оператора L мають вигляд $V_{k,m} = V_{k,m}^0 + \Delta V_{k,m}$, де

$V_{k,m}^0$ - система власних функцій відповідної незбуреної задачі

$V_{k,m}^0 = 2 \sin \pi k x_1 \cdot \sin \pi k x_2$, а $\Delta V_{k,m}$ визначається формулою:

$$a) \Delta V_{k,m} = 0, \text{ якщо } \lambda_{k,m} \in \sigma_{11}(L^0)$$

$$(m = 2S; k = 2p; s, p \in N);$$

$$b) \Delta V_{k,m}(L) = \sum_{q=1}^{\infty} \varphi_q^{k,m}(x_1) \sqrt{2} \sin 2\pi q x_2, \text{ якщо}$$

$$\lambda_{k,m} \in \sigma_{21}(L^0) \quad (k = 2p-1; m = 2S; S, p \in N),$$

де $\varphi_q^{k,m}$ є розв'язком рівняння $(\frac{d^4}{dx_1^4} + \lambda_{0,q} - \lambda_{k,m}) \varphi_q^{k,m}(x_1) = 0$.

$$в) \Delta V_{k,m}(x) = \sum_{r=1}^{\infty} \chi_r^{k,m}(x_2) \sqrt{2} \sin 2\pi r x_1, \text{ якщо}$$

$$\lambda_{k,m} \in \sigma_{21}(L^0), (k = 2p; m = 2s-1; s, p \in N),$$

де $\chi_r^{k,m}(x_2)$ є розв'язком рівняння $(\frac{d^4}{dx_2^4} + \lambda_{r,0} - \lambda_{k,m}) \chi_r^{k,m}(x_2) = 0$.

$$г) \Delta V_{k,m}(L) = \Delta_{k,m}^1 + \Delta_{k,m}^2 + \Delta_{k,m}^3 + \Delta_{k,m}^4, \text{ якщо}$$

$$\lambda_{k,m} \in \sigma_{2,2}(L^0) \quad (k = 2r-1; m = 2s-1; r, s \in N)$$

$$\text{, де } \Delta_{k,m}^1 = \sum_{s=1}^{\infty} \gamma_s^{k,m}(x_2) \sqrt{2} \sin \pi(2s-1)x_1,$$

$$\Delta_{k,m}^2 = \sum_{t=1}^{\infty} \alpha_t^{k,m}(x_1) \sqrt{2} \sin \pi(2t-1)x_2,$$

$$\Delta_{k,m}^3 = \sum_{e=1}^{\infty} \beta_e^{k,m}(x_1) \sqrt{2} \sin 2\pi e x_2,$$

$$\Delta_{k,m}^4 = \sum_{f=1}^{\infty} \bar{\beta}_f^{k,m}(x_2) \sqrt{2} \sin 2\pi f x_1,$$

і $\gamma_s^{k,m}(x_2), \alpha_t^{k,m}(x_1), \beta_e^{k,m}(x_1), \bar{\beta}_f^{k,m}(x_2)$ визначається рівняннями:

$$\left(\frac{d^4}{dx_2^4} + \lambda_{0,s} - \lambda_{k,m}\right) \gamma_s^{k,m}(x_2) = 0, \quad \left(\frac{d^4}{dx_1^4} + \lambda_{0,t} - \lambda_{k,m}\right) \alpha_t^{k,m}(x_1) = 0,$$

$$\left(\frac{d^4}{dx_1^4} + \lambda_{0,e} - \lambda_{k,m}\right) \beta_e^{k,m}(x_1) = 0, \quad \left(\frac{d^4}{dx_2^4} + \lambda_{0,f} - \lambda_{k,m}\right) \bar{\beta}_f^{k,m}(x_2) = 0.$$

3) Система $V(L)$ повна і мінімальна в $L_2(\Omega)$.

1. Каленюк П.И. и др. Обобщенный метод разделения переменных. - К.: Наук. думка, 1993. - 227 с.

2. Баранський Я.О. Нелокальна багаточоткова задача для диференціальних рівнянь в частинних похідних другого порядку // Укр. мат. журн. - 1990. - Т.44. - №9 - С.1174-1181.

Т.П.Гой

НЕЛОКАЛЬНА КРАЙОВА ЗАДАЧА ДЛЯ ГІПЕРБОЛІЧНОГО ФАКТОРИЗОВАНОГО ОПЕРАТОРА ЗІ СТАЛИМИ КОЕФІЦІЄНТАМИ, ЗБУРЕНОГО НЕЛІНІЙНИМ ДОДАНОМ

Досліджена задача з нелокальними двоточковими умовами за часовою координатою та умовами періодичності за просторовою змінною для слабконелінійних гіперболічних рівнянь високого порядку зі сталими коефіцієнтами у лінійній частині оператора. Для майже всіх (відносно міри Лебєга) параметрів задачі встановлено умови існування єдиного класичного розв'язку задачі.

We study problem for weakly nonlinear hyperbolic high-order equations with constant coefficients in linear part of the operator with nonlocal two-point conditions in time and periodic conditions in space variables. 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. Задачі з нелокальними крайовими умовами за часовою координатою для гіперболічних рівнянь і систем рівнянь почали досліджуватись порівняно недавно (див., наприклад, [1-12] і бібліографію в них). Однією з причин цього були, очевидно, труднощі, пов'язані з малими знаменниками, що виникають при дослідженні таких задач. Вказані задачі для нелінійних гіперболічних рівнянь вивчались, головним чином, для рівнянь і систем рівнянь першого та другого порядків [1,2,4,5,7-9].

У цій статті, яка є розвитком робіт [10-12], досліджено задачу з нелокальними двоточковими умовами за часом для слабконелінійних нестрого гіперболічних рівнянь зі сталими коефіцієнтами в головній частині оператора у класі 2π-періодичних за просторовою змінною функцій.

2. В області $V = \{(t, x) : t \in (0, T), x \in Q\}$, де Q – коло одиничного радіуса, розглядаємо задачу

$$Pu(t, x) \equiv \prod_{j=1}^n \left(\frac{\partial}{\partial t} - a_j \frac{\partial}{\partial x} - b_j \right) u(t, x) = \varepsilon f(t, x, u(t, x)), \quad (1)$$

$$\sum_{\substack{j+s \leq n \\ j < n}} d_{j,s} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^s \left(\frac{\partial^j u(t, x)}{\partial t^j} \Big|_{t=0} - \mu \frac{\partial^j u(t, x)}{\partial t^j} \Big|_{t=T} \right) = 0, \quad l=1, \dots, n, \quad (2)$$

де

$$a_j \in \mathbf{R}, \quad j=1, \dots, n, \quad d_{l,j,s} \in \mathbf{C}, \quad l=1, \dots, n, \quad j+s \leq n, \quad j < n, \quad \varepsilon, \mu \in \mathbf{C} \setminus \{0\}, \\ b_l \in \mathbf{C}, \quad \operatorname{Re} b_l \neq \operatorname{Re} b_l, \quad j, l=1, \dots, n, \quad j \neq l. \\ (3)$$

Вигляд області V накладає умови 2π-періодичності за змінною x на функції u(t, x) та f(t, x, u(t, x)). Припустимо, що функція f(t, x, z) визначена, неперервна за t і досить гладка за змінними x, z в області $V_1 = \{(t, x, z) : (t, x) \in V, |z| \leq r < \infty\}$.

3. Розглянемо спочатку лінійну задачу з умовами (2) для рівняння

$$Pu(t, x) = 0. \quad (1')$$

Її розв'язок зображається у вигляді ряду

$$u^0(t, x) = \sum_{|k| \geq 0} u_k^0(t) \exp(ikx). \quad (4)$$

Кожна з функцій $u_k^0(t)$, $k \in \mathbf{Z}$, є розв'язком відповідної задачі з нелокальними умовами для звичайного диференціального рівняння:

$$\prod_{j=1}^n \left(\frac{d}{dt} - \gamma_j(k) \right) u_k(t) = 0, \quad (5)$$

$$\sum_{\substack{j+s \leq n \\ j < n}} d_{j,s}(ik)^s \left(u_k^{(j)}(0) - \mu u_k^{(j)}(T) \right) = 0, \quad l=1, \dots, n, \quad (6)$$

де

$$\gamma_j(k) = \operatorname{Re} b_j + i(a_j k + \operatorname{Im} b_j), \quad j=1, \dots, n. \quad (7)$$

Рівняння (5) має таку фундаментальну систему розв'язків:

$$u_{k_j}(t) = \exp(\gamma_j(k)t), \quad j=1, \dots, n, \quad (8)$$

а характеристичний визначник Δ(k) задачі (5),(6) обчислюється за формулою

$$\Delta(k) = D(k) \prod_{j=1}^n (1 - \mu \exp(\gamma_j(k)T)) \prod_{1 \leq p < q \leq n} (\gamma_q(k) - \gamma_p(k)), \quad (9)$$

де

$$D(k) = \det \left\| \sum_{s=0}^{n-1-j} d_{l,j-1,s}(ik)^s \right\|_{l,j=1}^n. \quad (10)$$

Із формул (7),(9),(10) та умови 3 випливає, що Δ(k) ≠ 0 тоді і тільки тоді, коли для всіх $k \in \mathbf{Z}$ виконуються умови:

$$1 - \mu \exp(\gamma_j(k)T) \neq 0, \quad j=1, \dots, n; \quad D(k) \neq 0. \quad (11)$$

Прикарпатський університет
ім. Василя Стефаника
БІБЛІОТЕКА
ІНВ. № 631212

Позначимо через W оператор, породжений задачею (1'),(2). Надалі вважатимемо, що для всіх $k \in Z$ умови (11) виконуються. Тоді існує обернений до W оператор W^{-1} , який визначається формулою

$$W^{-1}v(t, x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{|k| \geq 0} \int_0^T G_k(t, \tau) \left(\int_0^{2\pi} v(\tau, \xi) \exp(-ik\xi) d\xi \right) dt \exp(ikx),$$

де $v(t, x)$ – 2π -періодична за змінною x функція з простору $C(\bar{B})$, а $G_k(t, \tau)$, $k \in Z$, – функція Гріна відповідної задачі (5), (6).

Припустимо, що ряд

$$(2\pi)^{-1} \sum_{|k| \geq 0} G_k(t, \tau) \exp(ik(x - \xi)) \quad (12)$$

рівномірно збігається в області $\bar{B} \times \bar{B}$ і позначимо через $K(t, x, \tau, \xi)$ його суму. Тоді

$$W^{-1}v(t, x) = \int_B K(t, x, \tau, \xi) v(\tau, \xi) dt d\xi$$

і задача (1),(2) зводиться до еквівалентного їй нелінійного інтегрального рівняння

$$u(t, x) = \int_B K(t, x, \tau, \xi) f(\tau, \xi, u(\tau, \xi)) dt d\xi. \quad (13)$$

У квадраті K_T , за винятком сторін $\tau=0$ і $\tau=T$, функції $G_k(t, \tau)$, $k \in Z$, визначаються формулами

$$G_k(t, \tau) = 2^{-1} \sum_{j=1}^n \exp(\gamma_j(k)(t - \tau)) \prod_{\substack{s=1 \\ s \neq j}}^n (\gamma_j(k) - \gamma_s(k))^{-1} \times \\ \times \left(\operatorname{sgn}(t - \tau) + \frac{1 + \mu \exp(\gamma_j(k)T)}{1 - \mu \exp(\gamma_j(k)T)} \right), \quad k \in Z. \quad (14)$$

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

4. Збіжність ряду (12) взагалі пов'язана з проблемою малих знаменників, бо відмінні від нуля вирази

$$1 - \mu \exp(\gamma_j(k)T), \quad j=1, \dots, n,$$

що входять знаменниками у формулу (14), можуть бути як завгодно малими за модулем для нескінченного числа $k \in Z$.

Якщо

$$\ln|\mu| + \operatorname{Re} b_j T \neq 0, \quad j=1, \dots, n, \quad (15)$$

то малі знаменники відсутні, бо

$$(\forall k \in Z) \quad |1 - \mu \exp(\gamma_j(k)T)| \geq \quad (16)$$

$$\geq |1 - |\mu| \exp(\operatorname{Re} b_j T)| = C_j > 0, \quad j=1, \dots, n.$$

Якщо ж для деякого $j=j_0$, $1 \leq j_0 \leq n$,

$$\ln|\mu| + \operatorname{Re} b_{j_0} T = 0, \quad (17)$$

то на основі формули (14) та оцінок (16) одержуємо

$$\max_{0 \leq t \leq T} \left| \frac{\partial^l}{\partial t^l} \int_0^T G_k(t, \tau) dt \right| \leq \begin{cases} H_1 (1 + |k|)^l + \delta_{nq}, & \ln|\mu| + \operatorname{Re} b_j T \neq 0, \quad j=1, \dots, n, \\ (1 + |k|)^l \left(H_2 + \frac{H_3}{|1 - \exp(i(a_{j_0} k + \operatorname{Im} b_{j_0})T)|} \right) + \delta_{nq}, & \ln|\mu| + \operatorname{Re} b_{j_0} T = 0, \end{cases} \quad (18)$$

де $l=0, 1, \dots, n$, $k \in Z$, δ_{nl} – символ Кронекера,

$$H_1 = T \sum_{j=1}^n V(j) C_j^{-1} (1 + |\mu| \exp(\operatorname{Re} b_j T)),$$

$$H_2 = T \sum_{j=1}^n V(j) C_j^{-1} (1 + |\mu| \exp(\operatorname{Re} b_j T)),$$

$$H_3 = 2TV(j_0),$$

$$V(q) = \alpha_q \exp(\operatorname{Re} b_q T) \prod_{\substack{s=1 \\ s \neq q}}^n |\gamma_s(k) - \gamma_q(k)|^{-1}, \quad q=1, \dots, n,$$

$$\alpha_q = \max(|b_q|^2, a_q^2, |a_q| |\operatorname{Im} b_q|), \quad q=1, \dots, n,$$

а штрих при сумі означає, що пропущено підсумовування по $j=j_0$.

Ми вважаємо, що оператор P нестрого гіперболічний за Петровським, тобто деякі з коефіцієнтів a_j , $j=1, \dots, n$, можуть збігатися.

Позначимо через φ_j кратність характеристики a_j оператора P , $j=1, \dots, n$;

$$n = \max_{j=1, \dots, n} \{\varphi_j\}.$$

З формули (7) знаходимо наступні оцінки

$$\prod_{\substack{s=1 \\ s \neq j}}^n |\gamma_j(k) - \gamma_s(k)|^{-1} \leq \begin{cases} C F_j^{-\varphi_j} |k|^{-n+\varphi_j}, & k \neq 0, \\ F_j^{-n}, & k = 0, \end{cases} \quad j=1, \dots, n, \quad (19)$$

$$F_j = \min_{\substack{s=1, \dots, n \\ s \neq j}} |b_j - b_s|, \quad j=1, \dots, n, \quad \tilde{C} = \tilde{C}(\text{Im } b_j, a_j, \varphi_j).$$

Якщо виконується умова (17), то збіжність ряду (12) пов'язана з проблемою малих знаменників. З наступної лєми, доведення якої проводиться за схемою доведення лєми з [11], та оцінок (18) випливає, що малі знаменники лише незначною мірою погіршують збіжність ряду (12).

Лема. Нехай виконується умова (17). Тоді для майже всіх (відносно міри Лебєга в \mathbf{R}) чисел $a_{j_0}, 1 \leq j_0 \leq n$, ряд

$$\sum_{|k|>0} \frac{1}{|k|^{n-\omega} |1 - \exp(i(a_{j_0} k + \text{Im } b_{j_0})T)|}$$

збігається, якщо $n-\omega \geq 2$.

5. Розглянемо питання про існування розв'язку інтегрального рівняння (13) з простору $C^n(\mathbf{B})$. Справедлива наступна теорема.

Теорема 5.2. Нехай $n-\omega \geq 2$, функція $f(t, x, z)$ неперервна за t і має обмежені похідні за змінними x, z до порядку $\omega+3$ включно в області B_1 . Тоді, якщо виконується умова (17), то для майже всіх (відносно міри Лебєга в \mathbf{R}) чисел $a_{j_0}, 1 \leq j_0 \leq n$, і для всіх $\epsilon, \epsilon_1 < \epsilon_1$, а якщо виконуються нерівності (15), то для довільних фіксованих $a_j, j=1, \dots, n$, і для всіх $\epsilon, \epsilon_1 < \epsilon_2$, існує єдиний розв'язок інтегрального рівняння (13), який належить кулі $\bar{S}(\epsilon) \subset C^n(\mathbf{B})$, де

$$\epsilon_1 = \min \left(\frac{\epsilon}{\Phi_1(1+\epsilon)}, \frac{\epsilon_1}{\Phi_1(2+\epsilon)} \right),$$

$$\epsilon_2 = \min \left(\frac{\epsilon}{\Phi_2(1+\epsilon)}, \frac{\epsilon_1}{\Phi_2(2+\epsilon)} \right),$$

$$\Phi_1(\epsilon) = 2^n \tilde{f} \Gamma(n+2)(n+1)(1+|\mu| \exp(\sigma T))(1+\epsilon)^{2+\omega} \times \left(1 + \exp(\sigma T) \sum_{j=1}^n \alpha_j F_j^{1-n} \left(|\sin(\text{Im } b_{j_0} T)|^{-1} + F_j^{n-\varphi_j} \right) \right),$$

$$\Phi_2(\epsilon) = 2^{n-1} \tilde{f} \Gamma(n+2)(n+1)(1+|\mu| \exp(\sigma T))(1+\epsilon)^{2+\omega} \times \left(2 + \exp(\sigma T) \sum_{j=1}^n \alpha_j C_j^{-1} F_j^{1-n} (1 + \tilde{C} F_j^{n-\varphi_j}) \right),$$

$$\bar{S}(\epsilon) = \{u \in C^n(\mathbf{B}) : \|u\|_{C^n(\mathbf{B})} \leq \epsilon\}$$

$$\alpha_q = \sum_{|k|>0} |k|^{-q}, \quad q > 1,$$

$$\sigma = \max_{j=1, \dots, n} |\text{Re } b_j|, \quad \rho = \max_{\substack{j=1, \dots, n \\ j \neq j_0}} (1, C_j^{-1}),$$

$$\tilde{f} = \max_{0 \leq |s| \leq \omega+3} \max_{B_1} \left| \frac{\partial^{s_1+s_2} f(t, x, z)}{\partial x^{s_1} \partial z^{s_2}} \right|.$$

Доведення теореми проведемо для випадку, коли виконується умова (17). Рівняння (13) запишемо у вигляді

$$u(t, x) = Au(t, x), \tag{20}$$

де A – нелінійний інтегральний оператор

$$Au(t, x) = \epsilon \int_{\mathbf{B}} K(t, x, \tau, \xi) f(\tau, \xi, u(\tau, \xi)) d\tau d\xi, \tag{21}$$

визначений у кулі $\bar{S}(\epsilon)$, і покажемо, що для майже всіх (відносно міри Лебєга) чисел $a_{j_0}, 1 \leq j_0 \leq n$, оператор A переводить кулю $\bar{S}(\epsilon)$ у себе.

Якщо функція $u(t, x)$ зображається рядом вигляду (5) та належить кулі $\bar{S}(\epsilon)$, справедливі оцінки

$$\max_{0 \leq t \leq T} |f_k(t, \{u_m(t)\})| \leq |k|^{-\beta} \max_{\mathbf{B}} \left| \frac{\partial^\beta f(t, x, u(t, x))}{\partial x^\beta} \right|, \quad \beta = 0, 1, \dots, \omega+2, \tag{22}$$

де

$$|f_k(t, \{u_m(t)\})| = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} f(t, x, \sum_{m \geq 0} u_m(t) \exp(imx)) \exp(-ikx) dx, \quad k, m \in \mathbf{Z}.$$

Користуючись правилом диференціювання складної функції, знаходимо

$$\max_{\mathbf{B}} \left| \frac{\partial^\beta f(t, x, u(t, x))}{\partial x^\beta} \right| \leq \tilde{f} (1 + \|u\|_{C^n(\mathbf{B})})^\beta \leq \tilde{f} (1+\epsilon)^\beta, \quad \beta = 0, 1, \dots, \omega+2. \tag{23}$$

На підставі формули (20), враховуючи оцінки (18), (22) та (23), одержуємо

$$\begin{aligned} \|Au(t, x)\|_{C^n(\mathbf{B})} &\leq \\ &\leq \epsilon | (2\pi)^{-1} \sum_{|k| \geq 0} \sum_{j+s \leq n} \max_{(t, x) \in \mathbf{B}} \frac{\partial^{j+s}}{\partial t^j \partial x^s} \int_0^T G_k(t, \tau) \int_0^{2\pi} f(\tau, \xi, u(\tau, \xi)) \exp(ik(x - \xi)) d\tau d\xi | \leq \\ &\leq \epsilon | \sum_{|k| > 0} \sum_{j+s \leq n} \max_{(t, x) \in \mathbf{B}} \frac{\partial^{j+s}}{\partial t^j \partial x^s} \int_0^T G_k(t, \tau) f_k(\tau, \{u_m(\tau)\}) d\tau \exp(ikx) | \leq \\ &\leq 2^n \tilde{f} \Gamma(n+2)(n+1)(1+|\mu| \exp(\sigma T))(1+\epsilon)^{\omega+2} \times \end{aligned}$$

$$\times \left(1 + \exp(\sigma T) \sum_{j=1}^n \alpha_j F_j^{-n} \left(\left| \sin(\text{Im} b_{j_0} T) \right|^{-1} + F_j^{n-\varphi_j} \right) \right) \leq |\varepsilon| \Phi_1(1+r) < r.$$

Покажемо тепер, що оператор A для майже всіх (відносно міри Лебега) чисел $a_{j_0}, 1 \leq j_0 \leq n$, є оператором стиску. Нехай $u_1, u_2 \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$. Із формули (21), враховуючи лему, оцінки (14),(15),(32) та формулу Лагранжа про скінченні прирости, одержуємо, що для майже кожного числа $a_{j_0}, 1 \leq j_0 \leq n$, справджується оцінка

$$\begin{aligned} & \|Au_1 - Au_2\|_{C^n(\overline{B})} \leq |\varepsilon| (2\pi)^{-1} \times \\ & \times \left\| \int_{\overline{B}} \sum_{|k| \geq 0} G_k(t, \tau) (f(t, \xi, u_1(\tau, \xi)) - f(t, \xi, u_2(\tau, \xi))) \exp(i(x - \xi)) dt d\xi \right\|_{C^n(\overline{B})} \leq \\ & \leq |\varepsilon| \|\tilde{f}\|_{u_2 - u_1} \|u_2 - u_1\|_{C^n(\overline{B})} \times \\ & \times 2^n \tilde{f} \Gamma_p(n+2)(n+1)(1+|\mu| \exp(\sigma T))(2+r)^{\omega+2} \times \\ & \times \left(1 + \exp(\sigma T) \sum_{j=1}^n \alpha_j F_j^{-n} \left(\left| \sin(\text{Im} b_{j_0} T) \right|^{-1} + F_j^{n-\varphi_j} \right) \right) \leq \\ & \leq |\varepsilon| \Phi_1(2+r) \|u_2 - u_1\|_{C^n(\overline{B})}. \end{aligned}$$

Отже, якщо $|\varepsilon| \Phi_1(2+r) < 1$, то оператор A , визначений формулою (23), є оператором стиску для майже всіх (відносно міри Лебега) чисел $a_{j_0}, 1 \leq j_0 \leq n$.

Таким чином, інтегральне рівняння (13), а отже і задача (1), (2), має єдиний розв'язок. У випадку, коли виконуються нерівності (15), доведення теореми проводиться за тією ж схемою. Теорему доведено.

Зауваження. Розв'язок задачі (1),(2) можна шукати як границю послідовності $\{u_s(t,x)\}$, де u_0 – довільна функція з кулі $\overline{S}(r)$,

$$u_{s+1}(t,x) = Au_s(t,x), s \in \mathbb{N},$$

A – інтегральний оператор, визначений формулою (23).

1. Артемьев Н.А. Периодические решения одного класса уравнений в частных производных // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1937. – №1. – С.15-50.

2. Vejvoda O., Hartmann L., Lovicar V. et al. Partial differential equations: Time-periodic solutions // Alphen aan den Rijn-Sijthoff: Noordhoff. – 1981. – 358+ХІІІр.

3. Пташник Б.И. Некорректные граничные задачи для дифференциальных уравнений с частными производными. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.

4. Sinestrari Eugenio, Webb G.F. Nonlinear hyperbolic systems with nonlocal boundary conditions // J. Math. Anal. and Appl. – 1987. – V.121. – №2, – P.449-464.

5. 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.

6. Маринец В.В. О некоторых задачах для систем нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с нелокальными краевыми условиями // Дифференц. уравнения. – 1988. – Т.24. – №8. – С.1393-1397.

7. Митропольский Ю.А., Урманчева Л.Б. О двухточечной задаче для систем гиперболических уравнений // Укр. мат. журн. – 1990. – Т.42. – №2. – С.1657-1663.

8. Byszewski L. Existence and uniqueness of solutions of nonlocal problems for hyperbolic equation $u_{xx} = F(x,t,u,u_x)$ // J. Appl. Math. and Stochastic Anal. – 1990. – V.3. – №3. – P.163-168.

9. 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.

10. Гой Т.П., Пташник Б.Й. Задача з нелокальними умовами для слабко нелінійного гіперболічного рівняння зі сталими коефіцієнтами // Нелинейные краевые задачи математической физики и их приложения. – К.: Ин-т математики НАН Украины, 1996. – С.74-76.

11. Гой Т.П., Пташник Б.Й. Задача з нелокальними умовами для слабконелінійних гіперболічних рівнянь // Укр. мат. журн. – 1997. – Т.49. – №2. – С.186-195.

12. Гой Т.П. Задача з нелокальними двоточковими умовами для слабко нелінійних рівнянь // Волин. матем. вісник. – 1997. – Вип.4. – С.42-45.

Б.В.Васишин, Я.І.Войціховський, М.І.Копац

ІТЕРАЦІЙНІ АЛГОРИТМИ З ОДНОСТОРОННЬО-ЛІПШИЦІЄВИМИ ОПЕРАТОРАМИ

Досліджується загальна схема побудови двосторонніх наближень до розв'язку рівняння $x = Tx$ у випадку, коли оператор T задовольняє одностороннім умовам Ліпшиця. Показано, зокрема, що ліва одностороння умова Ліпшиця забезпечує монотонну апроксимацію розв'язку рівняння, а для гарантування єдиності розв'язку використовується права одностороння умова Ліпшиця.

General scheme of two-side approximation structures is researched in the solution of the $x = Tx$ equation when T operator satisfies one-side Lipschitz condition. It is that left one-way Lipschitz condition provides monotonous approximation of the equation solution. Right one-way Lipschitz condition is used for the guarantee of the solution unity.

При застосуванні двосторонніх ітераційних процесів для наближеного розв'язування рівнянь вигляду

$$x = Tx \tag{1}$$

часто виникають труднощі, пов'язані з тим, що оператор T не має властивості монотонності чи опуклості. У зв'язку з цим доцільно досліджувати такі монотонні ітераційні процеси, які можна застосовувати і тоді, коли оператор T не є монотонним або опуклим (див., напр. [1, 2, 3]). У такому випадку вводять деякі допоміжні оператори, певним чином пов'язані з вихідним оператором T , з допомогою яких одержують послідовності двосторонніх наближень.

З іншого боку, при практичній реалізації як методу Чаплигіна, так і багатьох двосторонніх методів виникають труднощі, пов'язані із тим, що не завжди розв'язок лінеаризованих рівнянь чи їх систем можна подати в явному вигляді через відомі функції.

Дана стаття присвячена дослідженню способу побудови двосторонніх наближень до розв'язку рівняння (1), з допомогою якого вдається обійти згадані вище труднощі, зберігаючи при цьому основні переваги двосторонніх методів.

Вважатимемо, що $T: [y_0, z_0] \rightarrow E$, де E – напіворядкований простір, T – неперервний немонотонний оператор в E , $[y_0, z_0]$ – відрізок в E .

Нехай: А) існує неперервний за y, z, w , лінійний щодо w , додатний оператор $A_1(y, z)w$, при $w \in [\theta, z_0 - y_0]$, де θ – нульовий елемент в E , $y, z \in [y_0, z_0]$, для якого з нерівності $y \leq z$ випливає нерівність

$$-A_1(z, y)(z - y) \leq Tz - Ty. \tag{2}$$

Одностороння умова Ліпшиця (2) за своєю суттю близька до $L_1(L_2)$ -умови М.Азбелева [4], яка в [4] використана для доведення деяких теорем про інтегральні нерівності. Зазначимо, що $L_1(L_2)$ -умову М. Азбелева іноді називають W -умовою В.Вальтера [5], яку В.Вальтер використовує у теорії інтегральних нерівностей, хоча й дещо пізніше за М. Азбелева.

Будуватимемо послідовності $\{y_n\}$ нижніх та $\{z_n\}$ верхніх наближень до розв'язків рівняння (1) за допомогою формул

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= -A_1(z_n, y_n)(z_n - y_n) + Ty_n, \\ z_{n+1} &= A_1(z_n, y_n)(z_n - y_n) + Tz_n, n = 0, 1, \dots \end{aligned} \tag{3}$$

Теорема 1. Нехай: Б) оператор $A_1(y, z)w$, що задовольняє умову А), не спадає за y і не зростає за z при $w \in [\theta, z_0 - y_0]$; В) для деякого розв'язку x рівняння (1) виконується нерівність

$$y_0 \leq y_1 \leq x \leq z_1 \leq z_0, \tag{4}$$

де y_1, z_1 знаходяться за допомогою (3).

Тоді для послідовних наближень, побудованих за формулами (3), справедливі співвідношення

$$y_n \leq y_{n+1} \leq x \leq z_{n+1} \leq z_n, n = 0, 1, \dots \tag{5}$$

Доведення. Нехай для $n = k - 1$ нерівності (5) виконуються. Віднімемо, наприклад, першу з рівностей (3) при $n = k - 1$ від тієї ж рівності при $n = k$. Використовуючи при цьому (2) та умови А), Б) одержимо:

$$\begin{aligned} y_{k+1} - y_k &= -A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) + Ty_k + \\ &+ A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_{k-1} - y_{k-1}) - Ty_{k-1} \geq \\ &\geq A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_{k-1} - y_{k-1}) - A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - \\ &- A_1(y_k, y_{k-1})(y_k - y_{k-1}) \geq \\ &\geq A_1(z_k, y_{k-1})(z_{k-1} - y_{k-1}) - A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_k - y_k) - \\ &- A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(y_k - y_{k-1}) \geq \\ &\geq A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_{k-1} - z_k) \geq \theta. \end{aligned}$$

Подібним чином віднімаючи другу з рівностей (3) при $n = k - 1$ від тієї ж рівності при $n = k$ і використовуючи при цьому (2) та умови А) і Б), одержимо

$$\begin{aligned} z_{k+1} - z_k &= A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_{k-1} - y_{k-1}) - \\ &- A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) + Tz_{k-1} - Tz_k \geq \\ &\geq A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_{k-1} - y_{k-1}) - A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - \\ &- A_1(z_{k-1}, z_k)(z_{k-1} - z_k) \geq A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_{k-1} - y_{k-1}) - \\ &- A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(z_k - y_k) - A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(y_k - y_{k-1}) \geq \\ &\geq A_1(z_{k-1}, y_{k-1})(y_k - y_{k-1}) \geq \theta. \end{aligned}$$

Отже,

$$y_k \leq y_{k+1}, z_{k+1} \leq z_k. \quad (6)$$

З рівностей (1), (3) і умови (2) випливає також, що

$$\begin{aligned} x - y_{k+1} &= Tx + A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - Ty_k \geq \\ &\geq A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - A_1(x, y_k)(x - y_k) \geq \\ &\geq A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - A_1(z_k, y_k)(x - y_k) = A_1(z_k, y_k)(z_k - x) \geq \theta. \\ z_{k+1} - x &= A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) + Tz_k - Tx \geq \\ &\geq A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - A_1(z_k, x)(z_k - x) \geq \\ &\geq A_1(z_k, y_k)(z_k - y_k) - A_1(z_k, y_k)(z_k - x) = A_1(z_k, y_k)(x - y_k) \geq \theta. \end{aligned}$$

Це означає, що $y_{k+1} \leq x$, $x \leq z_{k+1}$. Поєднуючи ці нерівності з (6), маємо $y_k \leq y_{k+1} \leq x \leq z_{k+1} \leq z_k$.

Беручи до уваги (4) і спираючись на принцип математичної індукції, можемо вважати теорему доведеною.

Теорема 1 не дає, взагалі, підстави гарантувати існування принаймні одного розв'язку рівняння (1). Забезпечують існування розв'язку додаткові обмеження щодо простору E оператора T . До таких обмежень належить, зокрема, припущення про правильну напіворядкованість простору E .

Припустимо додатково, що виконана умова: Γ) існує оператор $A_2(z, y)w$, визначений і неперервний щодо $z, y \in [y_0, z_0]$, додатний, лінійний, неперервний щодо $w \in [\theta, z_0 - y_0]$, для якого з нерівності $y \leq z$ випливає

$$Tz - Ty \leq A_2(z, y)(z - y). \quad (7)$$

Теорема 2. Якщо справджуються умови Б)–Г) і E – напіворядкований банахів простір з нормою $\|\cdot\|$, узгодженою з

напіворядкованістю так, що при $\theta \leq y \leq z$ маємо $\|y\| \leq \|z\|$, і справджується припущення

$$\|H\| \leq q < 1,$$

де $H = 2A_1(z, y) + A_2(z, y)$ ($z, y \in [y_0, z_0]$), то існує єдиний розв'язок $x^* \in [y_0, z_0]$ рівняння (1), до якого збігаються монотонно не спадаючі послідовність $\{y_n\}$ і монотонно не зростаючі послідовність $\{z_n\}$, побудовані за допомогою рівностей (3).

Для доведення можна обмежитися посиланням на теорему 1 та принцип стиску й співвідношення

$$z_{n+1} - y_{n+1} \leq (2A_1(z_n, y_n) + A_2(z_n, y_n))(z_n - y_n) \quad (n = 0, 1, \dots),$$

які випливають з (3), (2), (4), (7).

Будуватимемо послідовні наближення до розв'язку рівняння (1) за допомогою формул

$$y_{n+1} = -A_2(z_n, y_n)(z_n - y_n) + Tz_n, \quad (8)$$

$$z_{n+1} = A_2(z_n, y_n)(z_n - y_n) + Ty_n, \quad n = 0, 1, \dots$$

Припустимо тепер, що: Д) існує оператор $A_2(z, y)w$, який задовольняє умову Γ), не спадає за z і не зростає за y ; Ж) для деякого розв'язку x рівняння (1) виконуються нерівності

$$y_0 \leq y_1 \leq x \leq z_1 \leq z_0, \quad (9)$$

де y_1, z_1 знаходяться за допомогою (8).

Теорема 3. Якщо виконуються умови Д), Ж), то для послідовних наближень, побудованих за формулами (8), справедливі співвідношення (9) для всякого розв'язку $x \in [y_0, z_0]$ рівняння (1).

Доведення проводиться за тією ж схемою, що й доведення теореми 1.

Теорема 4. Нехай справджуються умови А), Д), Ж). Якщо E – напіворядкований банахів простір з нормою $\|\cdot\|$, узгодженою з напіворядкованістю так, що при $\theta \leq y \leq z$ маємо $\|y\| \leq \|z\|$, і справджується припущення

$$\|H\| \leq q < 1,$$

де $H = 2A_1(z, y) + A_2(z, y)$ ($z, y \in [y_0, z_0]$), то існує єдиний розв'язок $x^* \in [y_0, z_0]$ рівняння (1), до якого збігаються монотонно не спадаючі послідовність $\{y_n\}$ і монотонно не зростаючі послідовність $\{z_n\}$, побудовані за допомогою рівностей (8).

Для доведення теореми можна скористатися тим, що виконані умови теореми 3, принципом стиску і співвідношеннями

$$z_{n+1} - y_{n+1} \leq (2A_2(z_n, y_n) + A_1(z_n, y_n))(z_n - y_n) \quad (n = 0, 1, \dots),$$

які випливають з (8), (9), (2), (7).

Зауважимо, що нерівності (4), (9) можна замінити іншими співвідношеннями. Зокрема можна припустити, що для всякого розв'язку x рівняння (1) замість (4) справджуються співвідношення

$$y_0 \leq x \leq z_0 \quad (10)$$

та

$$\begin{aligned} y_0 &\leq -A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) + Ty_0, \\ z_0 &\geq A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) + Tz_0. \end{aligned} \quad (11)$$

Для виконання нерівностей (11) для будь-яких $y_0, z_0 \in E$, $y_0 \leq z_0$ достатньо, щоб, крім накладених на нього вище умов, оператор $A_1(z, y)$ був підлінійним (див., напр., [3]) оператором.

З (11) та (3) маємо $y_0 \leq y_1$, $z_0 \geq z_1$. Покажемо, що

$$x \geq y_1, \quad x \leq z_1. \quad (12)$$

Дійсно, з (3), (1) та умови Б) одержуємо

$$\begin{aligned} x - y_1 &= Tx + A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) - Ty_0 \geq \\ &\geq A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) - A_1(x, y_0)(x - y_0) \geq \\ &\geq A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) - A_1(z_0, y_0)(x - y_0) = \\ &= A_1(z_0, y_0)(z_0 - x) \geq \theta. \\ z_1 - x &= A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) + Tz_0 - Tx \geq \\ &\geq A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) - A_1(z_0, x)(z_0 - x) \geq \\ &\geq A_1(z_0, y_0)(z_0 - y_0) - A_1(z_0, y_0)(z_0 - x) = \\ &= A_1(z_0, y_0)(x - y_0) \geq \theta. \end{aligned}$$

Таким чином, з (10)-(12) випливають нерівності (4).

Наведені міркування дають підставу стверджувати, що справедливе наступне твердження.

Теорема 5. Нехай справджується умова Б) та нерівності (10), (11). Тоді послідовні наближення, побудовані за допомогою формул (3) задовольняють співвідношення (5) для всякого розв'язку $x \in [y_0, z_0]$ рівняння (1).

Якщо замість співвідношень (9) вимагати виконання нерівностей

$$y_0 \leq x \leq z_0 \quad (13)$$

для всякого розв'язку x рівняння (1) та

$$\begin{aligned} y_0 &\leq -A_2(z_0, y_0)(z_0 - y_0) + Ty_0, \\ z_0 &\geq A_2(z_0, y_0)(z_0 - y_0) + Tz_0, \end{aligned} \quad (14)$$

іншим аналогічним міркувань прийдемо до того, що справедлива

Теорема 6. Нехай справджується умова Д) та нерівності (13), (14). Тоді для послідовних наближень, побудованих за формулами (8), виконуються співвідношення (5) для будь-якого розв'язку $x \in [y_0, z_0]$ рівняння (1).

Подібним чином можна прийти до аналогів теорем 2 і 4, якщо відносно умови В) замінити вимогою виконання нерівностей (10)-(11), а умову Ж) – вимогою виконання нерівностей (13)-(14).

Як видно з наведених вище міркувань, правосторонню й ліворозсторонню умови Ліпшиця для побудови двосторонніх наближень до розв'язку рівняння (1) в певному розумінні можна міняти ролями, причому вони відіграють не однакову роль. Наприклад, ліва одностороння умова Ліпшиця (2) забезпечує двосторонню монотонну апроксимацію розв'язку рівняння (1) за допомогою ітерацій (3). Для гарантування єдиності розв'язку доводиться використовувати додаткові умови, наприклад, праву односторонню умову Ліпшиця (7). Прикладом поєднання правої і лівої односторонніх умов Ліпшиця може служити теорема 2.

1. Коллатц Л. Функциональный анализ и вычислительная математика. – М.: Мир, 1969. – 447 с.
2. Приближенное решение операторных уравнений / Авт. коллектив: М.А.Красносельский, Г.М.Вайникко, П.П.Забрейко, В.Я.Стеценко, Б.Я.Рунтцкий. – М.: Наука, 1969. – 455 с.
3. Курпель Н. С., Шувар Б. А. Двусторонние операторные неравенства и их применение. – К.: Наук. думка, 1980. – 267 с.
4. Азбелев Н. В., Цалюк З. Б. Об интегральных неравенствах. 1. //Мат. сб. – 1962. – Т. 56. – №3. – С. 325-342.
5. Walter W. Differential and integral inequalities. – Berlin ets: Springer, 1970. – 355 p.

Н.І.Мельничук, О.Р.Никифорчин

СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ФОРМАЛЬНИХ ГРАМАТИК

Методи обернених спектрів застосовано до задачі перевірки, чи є рядок вивідним відносно даної контекстно-вільної граматики без е-правил. Доведено, що відповідь для граматики, розкладеної в обернений спектр з деякими природними властивостями, позитивна, якщо проєкції рядка на елементи спектра є вивідними відносно граматики в цих елементах.

Methods of inverse systems are applied to the problem of checking whether a string is a sequential form for a context-free grammar without e-rules. It is proved that for a grammar decomposed into an inverse system with some natural properties answer is positive if and only if projections of the string to elements of the inverse system are sequential forms for grammars in these elements.

Досліджуване в статті поняття множини з відношенням вивідності є аналогом поняття формальної граматики, точніше, контекстно-вільної граматики без е-правил, (див. [1]), яке має першочергове значення в теорії синтаксичного аналізу. Враховуючи плідність методу обернених спектрів у теорії множин, аналізі, загальній топології та ін., зроблено спробу перенести його на задачі аналізу формальних мов. Основним результатом статті є теорема, яка для розкладеної в спектр множини з відношенням вивідності зводить задачу про вивідність рядка з (нетермінального) символу до аналогічних задач у всіх елементах спектра.

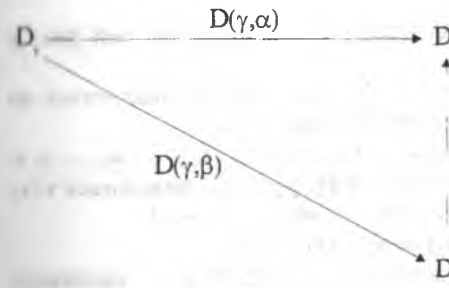
Необхідні означення (категорії, функтора, графа і т. п.) можна знайти в [3].

Нагадаємо, що для діаграми $D: G \rightarrow C$ в категорії C комутативним конусом $X \rightarrow D$ називаємо пару $(X, f_a, a \in \text{Ob } C)$, для якої з і: $a \rightarrow b$ в графі G випливає $D_i \circ f_a = f_b$.

Нехай (A, \leq) – довільна частково впорядкована множина, спрямована вгору, тобто така, що для довільних $\alpha, \beta \in A$ існує таке $\gamma \in A$, що $\gamma \geq \alpha$ і $\gamma \geq \beta$. Побудуємо граф G_A , об'єктами якого є елементи A , а стрілками - пари (α', α) , де $\alpha \leq \alpha'$.

Означення: Діаграма $D: G_A \rightarrow C$, де C – категорія, називається оберненим спектром, якщо:

- $\forall \alpha \in A, D(\alpha, \alpha) = I_{D\alpha}$;
- $\forall \alpha \leq \beta \leq \gamma, \alpha, \beta, \gamma \in A$:



$D(\beta, \alpha)$ – комутативна діаграма.

Об'єкти оберненого спектра називаються його елементами, а морфізми – проєкціями спектра. Елементи спектра позначають однією буквою, наприклад X , індексованою елементами $\alpha \in A$. При цьому $D(\alpha, \alpha')$ називають проєкцією з X_α в $X_{\alpha'}$ і позначають $\pi_\alpha^{\alpha'}$. Тоді спектр позначається:

$$S = \{X_\alpha, \pi_\alpha^{\alpha'}, A\}, \text{ де } \alpha, \beta \in A \text{ і } \beta \leq \alpha.$$

Означення: Об'єкт $X \in \text{Ob}(C)$ і сім'я морфізмів $\pi_\alpha: X \rightarrow X_\alpha, \alpha \in A$, називається границею спектра S в категорії C , якщо (X, π_α, A) – комутативний конус, тобто

$$\pi_\beta^{\alpha'} \circ \pi_\alpha = \pi_\beta \text{ для всіх } \alpha, \beta \in A, \beta \leq \alpha,$$

і для довільного комутативного конуса $Y \rightarrow S$ (сім'ї морфізмів $f_\alpha: Y \rightarrow X_\alpha$ з властивістю $\pi_\beta^{\alpha'} \circ f_\alpha = f_\beta$) існує такий єдиний морфізм $f: Y \rightarrow X$, що $f_\alpha = \pi_\alpha \circ f$ для всіх $\alpha \in A$.

Тоді $\pi_\alpha, \alpha \in A$ називають наскрізними проєкціями, а границю оберненого спектра позначають $\lim S = \{X, \pi_\alpha, A\}$.

Якщо $S = \{X_\alpha, \pi_\alpha^{\alpha'}, A\}$ – обернений спектр в категорії множин Set (тобто X_α - множини, $\pi_\alpha^{\alpha'}: X_{\alpha'} \rightarrow X_\alpha$ - відображення множин), то, як відомо, границею спектра S в Set є (X_0, π_α, A) , де

$$X_0 \subset \prod_{\alpha \in A} X_\alpha,$$

$$X_0 = \{ (x_\alpha) : \forall \alpha \leq \alpha' \pi_\alpha^{\alpha'}(x_{\alpha'}) = x_\alpha \},$$

$$\pi_\alpha: X_0 \rightarrow X_\alpha, \pi_\alpha = \text{pr}_\alpha / X_0.$$

Нехай X – довільна множина. Позначимо X^* вільну напівгрупу над X , тобто множину непорожніх рядків виду $(x_1 x_2 \dots x_n)$, де $n \in \mathbb{N}$, $x_1, x_2, \dots, x_n \in X$. Напівгрупова операція множення рядків означається як $(x_1 x_2 \dots x_n)(y_1 y_2 \dots y_m) = (x_1 x_2 \dots x_n y_1 y_2 \dots y_m)$, $n, m \in \mathbb{N}$, $x_1, x_2, \dots, x_n, y_1, y_2, \dots, y_m \in X$.

Відношенням вивідності на X називаємо довільне бінарне відношення " \rightarrow " $\subset X \times X^*$. Якщо $(x, (y_1 y_2 \dots y_n)) \in \rightarrow$, то кажемо,

що $(y_1 y_2 \dots y_n)$ вивідний з x відносно " \rightarrow " і записуємо цей факт у вигляді правила $x \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_n)$.

Кожне відношення " \rightarrow " $\subset X \times X^*$ природно продовжується до бінарного відношення на X^* , яке теж позначимо " \rightarrow ":

$(x_1 x_2 \dots x_n) \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_m) \Leftrightarrow (y_1 y_2 \dots y_m) = s_1 s_2 \dots s_n, s_1, s_2, \dots, s_n \in X^*, x_1 \rightarrow s_1, x_2 \rightarrow s_2, \dots, x_n \rightarrow s_n$ (кажемо, що $(y_1 y_2 \dots y_m)$ виводиться з $(x_1 x_2 \dots x_n)$ із застосуванням правил $x_1 \rightarrow s_1, x_2 \rightarrow s_2, \dots, x_n \rightarrow s_n$).

Очевидно $(x) \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_n) \Leftrightarrow x \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_n)$.

Означення: Відношення вивідності " \rightarrow " $\subset X \times X^*$ називаємо рефлексивним (транзитивним), якщо його продовження " \rightarrow " $\subset X^* \times X^*$ є рефлексивним (транзитивним).

Інакше кажучи, " \rightarrow " рефлексивне, якщо для кожного $x \in X$ маємо: $x \rightarrow (x)$. Відношення вивідності " \rightarrow " $\subset X \times X^*$ є транзитивним тоді і тільки тоді, коли з $x \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_n), y_1 \rightarrow s_1, y_2 \rightarrow s_2, \dots, y_n \rightarrow s_n, x, y_1, y_2, \dots, y_n \in X, s_1, s_2, \dots, s_n \in X^*$, випливає $x \rightarrow s_1 s_2 \dots s_n$.

Розглянемо тепер категорію C , об'єктами якої є множини із заданим на них рефлексивним відношенням вивідності, а стрілкою $f: (X, \rightarrow) \rightarrow (Y, \rightarrow)$ вважаємо довільне відображення множин $f: X \rightarrow Y$, для якого з того, що $x_0 \rightarrow (x_1 x_2 \dots x_n), x_0, x_1, x_2, \dots, x_n \in X, n \in \mathbb{N}$, випливає $f(x_0) \rightarrow (f(x_1)f(x_2) \dots f(x_n))$ в Y (надалі $(f(x_1)f(x_2) \dots f(x_n))$ позначимо $f(x_1 x_2 \dots x_n)$).

Твердження: Границею оберненого спектра $S = \{(X_\alpha, \rightarrow), \pi_\alpha^\alpha, A\}$ в категорії C є конус $((X_0, \rightarrow), \pi_\alpha, A)$, де

$$X_0 \subset \prod_{\alpha \in A} X_\alpha,$$

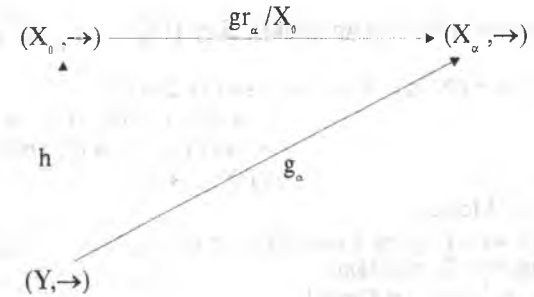
$$X_0 = \{ (x_\alpha) : \forall \alpha \leq \alpha' \pi_{\alpha'}^\alpha(x_{\alpha'}) = x_\alpha \},$$

$$(x_\alpha) \rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha})) \text{ в } (X_0, \rightarrow) \Leftrightarrow \forall \alpha \in A \ x_\alpha \rightarrow (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha}) \text{ в } (X_\alpha, \rightarrow),$$

$$\pi_\alpha : (X_0, \rightarrow) \rightarrow (X_\alpha, \rightarrow), \pi_\alpha = \text{pr}_\alpha / X_0.$$

Доведення:

Очевидно, що " \rightarrow " – рефлексивне відношення вивідності на X_0 , всі $\pi_\alpha : (X_0, \rightarrow) \rightarrow (X_\alpha, \rightarrow)$ – стрілки в C , і $((X_0, \rightarrow), \pi_\alpha, A)$ – комутативний конус. Нехай $((Y, \rightarrow), g_\alpha, A)$ – довільний комутативний конус в категорії C , де $g_\alpha : (Y, \rightarrow) \rightarrow (X_\alpha, \rightarrow)$. Покажемо, що (Y, \rightarrow) єдиним чином пропускається через (X_0, \rightarrow) .



Єдине відображення $h : (Y, \rightarrow) \rightarrow (X_0, \rightarrow)$, для якого $(\text{pr}_\alpha / X_0) \circ h = f_\alpha$ задається наступним чином: $\forall y \in Y \ h(y) = (g_\alpha(y))_1$. При такій побудові h отримаємо: якщо $y \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_k)$ в (Y, \rightarrow) , то $g_\alpha(y) \rightarrow (g_\alpha(y_1) g_\alpha(y_2) \dots g_\alpha(y_k))$ в (X_α, \rightarrow) . Звідси випливає $h(y) \rightarrow (h(y_1)h(y_2) \dots h(y_k))$ в (X_0, \rightarrow) . Таким чином, $h : (Y, \rightarrow) \rightarrow (X_0, \rightarrow)$ – стрілка в C , яка задовольняє вимогу $\pi_\alpha \circ h = g_\alpha$. Отже (X_0, π_α, A) – границя спектра S .

Доведено.

Нехай D – повна підкатегорія в C , об'єктами якої є множини з рефлексивним, транзитивним відношенням вивідності. З C в D діє функтор $F: F(X, \rightarrow) = (X, \Rightarrow)$, де " \Rightarrow " – найменше транзитивне рефлексивне відношення вивідності на X , яке містить " \rightarrow " (транзитивне замикання " \rightarrow ").

Для $F(X, \rightarrow)$ можливий явний опис:

$x \Rightarrow s, x \in X, s \in X^* \Leftrightarrow$ існують $s_0, s_1, s_2, \dots, s_k \in X^*, n \in \mathbb{N}, s_0 = (x), s_k = s, s_{i-1} \rightarrow s_i$ в $(X, \rightarrow), i \in \{1, \dots, k\}$. Тоді послідовність $s_0, s_1, s_2, \dots, s_k$ називають виведенням s з x і пишуть: $(x) = s_0 \rightarrow s_1 \rightarrow s_2 \rightarrow \dots \rightarrow s_k = s$.

Звідси випливає, що для $F(X, \rightarrow) = (X, \Rightarrow), F(Y, \rightarrow) = (Y, \Rightarrow), f: (X, \rightarrow) \rightarrow (Y, \rightarrow) \in \text{Ar } C$ маємо: $f: (X, \Rightarrow) \rightarrow (Y, \Rightarrow)$ – стрілка в D , що дає підставу вважати $Ff = f$.

Якщо $I: D \rightarrow C$ – вкладення підкатегорії, то $F \circ I = 1_D$, звідси F – ретракція C на D . Більше того, F – рефлексор [3].

Розглянемо $((X_0, \rightarrow), \pi_\alpha, A)$ – границю спектра $S = \{(X_\alpha, \rightarrow), \pi_\alpha^\alpha, A\}$ в категорії C . Подіявши на нього функтором F отримаємо комутативний конус $((X_0, \Rightarrow), \pi_\alpha, A)$ в спектр $FS = \{(X_\alpha, \Rightarrow), \pi_\alpha^\alpha, A\}$. Якщо цей конус є границею FS , то кажемо, що F зберігає границю спектра S .

Твердження: Функтор F зберігає границі не всіх обернених спектрів.

Доведення: Побудуємо спектр $S = \{(X_\alpha, \rightarrow), \pi_\alpha^\alpha, A\}$ таким чином:

$$X_\alpha = N, A = (N, \leq), \forall n \in N \quad 1 \rightarrow (1), 2 \rightarrow (2), \dots$$

$$1 \rightarrow (n), 1 \rightarrow (n+1), 1 \rightarrow (n+2) \dots$$

$$n \rightarrow (2), n+1 \rightarrow (2), n+2 \rightarrow (2) \dots$$

$$v \in (X_n, \rightarrow),$$

$\pi_n^m = 1_N$. Маємо:

$$(X_1, \rightarrow) \xleftarrow{\pi_1^2} (X_2, \rightarrow) \xleftarrow{\pi_2^3} (X_3, \rightarrow) \dots$$

S – спектр в C , оскільки:

$$1. \pi_n^m \circ \pi_m^k = \pi_n^k, \quad n \leq m \leq k$$

$$2. \pi_n^n = 1_{X_n};$$

$$3. \pi_n^m: (X_m, \rightarrow) \rightarrow (X_n, \rightarrow) \text{ – стрілка в категорії } C.$$

Границею такого спектра є конус $((X_0, \rightarrow), \pi_\alpha, A)$, де

$$X_0 = \{(x_n) : \pi_n^m(x_m) = x_n \quad \forall m \geq n\}.$$

Оскільки $\pi_n^m = 1_N$, то $\pi_n^m(x_m) = x_n \Leftrightarrow x_m = x_n$, тобто можемо записати:

$$X_0 = \{(x_n) : \exists x_0 \in N \quad \forall n \quad x_n = x_0\}.$$

Нехай $(x_n) \rightarrow ((y_n))$ в X_0 . Це означає, що: $\forall n : x_n \rightarrow (y_n)$, звідки існують такі $x_0, y_0 \in N$, що $\forall n \quad x_n = x_0; y_n = y_0; \forall n : x_0 \rightarrow (y_0)$ в (X_n, \rightarrow) . Отже, (X_0, \rightarrow) – з тривіальним відношенням вивідності. Звідси $F(X_0, \rightarrow) = (X_0, \rightarrow)$ – з тривіальним відношенням вивідності.

Подіємо тепер функтором F на (X_n, \rightarrow) : $F(X_n, \rightarrow) = (FX_n, \Rightarrow)$, де “ \Rightarrow ” – транзитивне замикання відношення “ \rightarrow ”. Неважко побачити, що для кожного $n \in N$ в FX_n маємо виведення $1 \rightarrow (2)$.

Границею спектра є конус $((X^*, \Rightarrow), \pi_\alpha, A)$, причому “ \Rightarrow ” – транзитивне відношення вивідності, відносно якого $(1) \rightarrow ((2))$. Таким чином, ми показали, що $F(\lim S) \neq \lim FS$, тобто функтор F не зберігає границі побудованого спектра.

Доведено.

Теорема: Функтор $F : C \rightarrow D$ зберігає границю спектра $S = \{(X_\alpha, \rightarrow), \pi_\alpha^\alpha, A\}$, якщо:

1. Для кожного $\alpha \in A, x \in X_\alpha, n \in N$ існує не більш ніж скінченна кількість рядків $(y_1 y_2 \dots y_n)$ в X_α^* , для яких $x \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_n)$ в (X_α, \rightarrow) .

2. Для довільних $\alpha \in A, x, y, z \in X_\alpha$ з того, що $x \rightarrow (y), y \rightarrow (z)$ в (X_α, \rightarrow) , випливає $x \rightarrow (z)$ в (X_α, \rightarrow) .

Доведення:

Всюди вважаємо відношення вивідності продовженим до бінарного відношення на множинах рядків.

I. Якщо маємо спектр $S = \{(X_\alpha, \rightarrow), \pi_\alpha^\alpha, A\}$, то $\lim S = ((X_0, \rightarrow), \pi_\alpha, A)$, де

$$X_0 \subset \prod_{\alpha \in A} X_\alpha,$$

$$X_0 = \{(x_\alpha) : \forall \alpha \leq \alpha' \quad \pi_\alpha^{\alpha'}(x_{\alpha'}) = x_\alpha\}, i$$

$$(x_\alpha) \rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha})) \text{ в } (X_0, \rightarrow) \Leftrightarrow \forall \alpha \in A \quad x_\alpha \rightarrow (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha}) \text{ в } (X_\alpha, \rightarrow).$$

Нехай “ \Rightarrow ” – транзитивне замикання на X_0 , тоді $F(\lim S) = ((X_0, \Rightarrow), \pi_\alpha, A)$. Маємо: $(x_\alpha) \Rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha}))$ тоді і тільки тоді, коли існують

$$w_1 = ((z_\alpha^{(11)})(z_\alpha^{(12)}) \dots (z_\alpha^{(1L1)})), \quad L1 \in N;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$w_k = ((z_\alpha^{(k1)})(z_\alpha^{(k2)}) \dots (z_\alpha^{(kLk)})), \quad Lk \in N;$$

$$w_1, w_2, \dots, w_k \in X_0^*, \quad i \text{ для кожного } \alpha \in A$$

$$x_\alpha \rightarrow ((z_\alpha^{(11)})(z_\alpha^{(12)}) \dots (z_\alpha^{(1L1)})) \rightarrow \dots \rightarrow ((z_\alpha^{(k1)})(z_\alpha^{(k2)}) \dots (z_\alpha^{(kLk)})) \text{ в } (X_\alpha, \rightarrow).$$

II. Розглянемо тепер $\lim FS$. Для кожного $\alpha \in A$ існує транзитивне замикання “ \Rightarrow_α ” відношення вивідності “ \rightarrow ” на X_α . Подіявши функтором F , отримаємо спектр $FS = \{(X_{\alpha, \Rightarrow_\alpha}, \pi_\alpha^\alpha, A)\}$. Границя цього спектра – $\lim FS = ((X_0, \Rightarrow_*), \pi_\alpha, A)$, де відношення вивідності “ \Rightarrow_* ” означено в наступний спосіб:

$$(x_\alpha) \Rightarrow_* ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha})) \Leftrightarrow \forall \alpha \in A \quad x_\alpha \Rightarrow_\alpha (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha}) \text{ в } X_\alpha.$$

III. Порівняємо відношення \Rightarrow і \Rightarrow_* на множині X_0 .

Нехай $(x_\alpha) \Rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha}))$ на множині X_0 . Звідси випливає, що $\exists w_1, w_2, \dots, w_n \in X^*$ такі, що:

$$(x_\alpha) \rightarrow w_1,$$

$$w_1 \rightarrow w_2,$$

.....

$$w_n \rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha})).$$

Зафіксуємо довільне $\alpha \in A$. Тоді на множині (X_α, \rightarrow) отримаємо:

$$x_\alpha \rightarrow \pi_\alpha(w_1);$$

$$\pi_\alpha(w_1) \rightarrow \pi_\alpha(w_2);$$

.....

$$\pi_\alpha(w_n) \rightarrow (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha}).$$

Звідси випливає $x_\alpha \Rightarrow_\alpha (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha})$. А це в свою чергу означає, що $(x_\alpha) \Rightarrow_* ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha}))$ на множині X_0 .

IV. Доведемо тепер, що за умов (1) – (2) з

$$(x_\alpha) \Rightarrow_* ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha})) \text{ випливає } (x_\alpha) \Rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha})).$$

Б.В.Атаманюк

ЗБЕРЕЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНОЇ РУХОМОСТІ ПРИ ШЕЙПОВОМУ ДОМІНУВАННІ ТА РОЗВ'ЯЗАННЯ ДЕЯКИХ ВІДКРИТИХ ПРОБЛЕМ ВЕСТА

У статті доводиться одна теорема про спектральну рухомість і одна теорема про гомеоморфізм.

In the paper a theorem about spectral movability and theorem about homeomorphism are proved.

Теорема. Якщо $ShX \leq ShY$, причому простір Y спектрально рухомий, то X також спектрально рухомий.

Доведення:

Означення 1. Означимо спектрально рухомий простір Y , що є границею H -спектра $Y = \{Y_\beta, q_\beta | \beta \in B\}$, для якого виконується умова: для будь-якого β існує $\beta' \geq \beta$, для всякого $\beta'' \geq \beta'$ існує відображення $R_{\beta\beta'}: Y_{\beta'} \rightarrow Y_\beta$ таке, що виконується гомотопічна рівність:

$$q_{\beta''} \circ R_{\beta\beta'} \cong q_{\beta\beta'}$$

Позначимо цю гомотопічну комутативність через $(\%)$.

Означення 2. H -відображенням із H -спектра $X = \{X_\alpha, p_\alpha | \alpha \in A\}$ в H -спектр $Y = \{Y_\beta, q_\beta | \beta \in B\}$ називається така система $f = \{f_\beta, \varphi\}$, де f_β - відображення індексів, $\varphi: B \rightarrow A$, а відображення f_β - неперервні відображення із $X_{\varphi(\beta)}$ в Y_β , що задовольняється умова: для будь-якої пари $\beta' \geq \beta$ існує індекс $\alpha \in A$, де $\alpha \geq \varphi(\beta)$, $\alpha \geq \varphi(\beta')$, причому $f_{\beta'} \circ p_{\alpha\varphi(\beta')} \cong f_\beta \circ p_{\alpha\varphi(\beta')}$.

Означення 3. Нерівність $ShX \leq ShY$ означає, що існують такі два H -відображення $f: X \rightarrow Y$ та $g: Y \rightarrow X$, для яких виконується умова: $g \circ f \cong Id_X$. Враховуючи, що $f = \{f_\beta, \varphi\}$ та $g = \{g_\alpha, \psi\}$, де $\varphi: B \rightarrow A$, а $\psi: A \rightarrow B$ - відображення індексів, одержимо, що $g \circ f = \{g_\alpha \circ f_{\varphi(\alpha)}, \varphi \circ \psi\} \cong Id_X$. Зауважимо, що $g_\alpha \circ f_{\varphi(\alpha)}$ відображає простір $X_{\varphi \circ \psi(\alpha)}$ в простір X_α .

Означення 4. Гомотопія двох відображень $g \circ f \cong Id_X$ означає, що для всякого $\alpha \in A$ існує таке $\gamma \in A$, що $\gamma \geq \varphi \circ \psi(\alpha)$ та $\gamma \geq Id(\gamma) = \gamma$.

Нехай в (X_α, \rightarrow) маємо $(x_1 x_2 \dots x_k) \rightarrow (y_1 y_2 \dots y_k) \rightarrow (z_1 z_2 \dots z_k)$. Тоді $x_1 \rightarrow (y_1)$, $y_1 \rightarrow (z_1)$, отже, згідно з умовою (2), $x_1 \rightarrow (z_1)$. Аналогічно $x_2 \rightarrow (z_2)$, ..., $x_k \rightarrow (z_k)$. Отже $(x_1 x_2 \dots x_k) \rightarrow (z_1 z_2 \dots z_k)$. Звідси випливає, що для довільних $x, y_1, y_2, \dots, y_n \in X_\alpha$, для яких $x \rightarrow_\alpha (y_1 y_2 \dots y_n)$, існує виведення вигляду: $(x) = u_1 \rightarrow u_2 \rightarrow \dots \rightarrow u_{m-1} \rightarrow u_m = (y_1 y_2 \dots y_n)$, для якого для всіх $2 \leq i \leq m-1$ відрізняються або довжини u_{i-1} і u_i , або довжини u_i та u_{i+1} . Назвемо таке виведення $(*)$ -виведенням. Очевидно, що $m \leq 2n-1$. Тоді за умовою теореми для довільних $x, y_1, y_2, \dots, y_n \in X_\alpha$ множина $V_\alpha(x, (y_1 y_2 \dots y_n))$ усіх $(*)$ -виведень $x \rightarrow_\alpha (y_1 y_2 \dots y_n)$ - не більш ніж скінченна.

Нехай $\alpha \geq \beta$, і $x, y_1, y_2, \dots, y_n \in X_\alpha$, $(x) = u_1 \rightarrow u_2 \rightarrow \dots \rightarrow u_{m-1} \rightarrow u_m = (y_1 y_2 \dots y_n)$ - $(*)$ -виведення. Тоді $(\pi_\beta^\alpha(x)) = \pi_\beta^\alpha(u_1) \rightarrow \pi_\beta^\alpha(u_2) \rightarrow \dots \rightarrow \pi_\beta^\alpha(u_{m-1}) \rightarrow \pi_\beta^\alpha(u_m) = (\pi_\beta^\alpha(y_1) \pi_\beta^\alpha(y_2) \dots \pi_\beta^\alpha(y_n))$ - $(*)$ -виведення.

Таким чином, отримуємо відображення

$$\pi_\beta^\alpha: V_\alpha(x, (y_1 y_2 \dots y_n)) \rightarrow V_\beta(\pi_\beta^\alpha(x), \pi_\beta^\alpha(y_1 y_2 \dots y_n)).$$

Припустимо, що $(x_\alpha), (y_{1\alpha}), (y_{2\alpha}), \dots, (y_{n\alpha}) \in X_0$, $(x_\alpha) \rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha}))$. Тоді для кожного $\alpha \in A$ множина $V_\alpha(x_\alpha, (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha}))$ скінченна і непорожня. Отримуємо обернений спектр $S' = \{V_\alpha(x_\alpha, (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha})), \pi_\alpha^\alpha, A\}$.

Якщо вважати об'єкти спектра S' скінченними компактами, а проєкції - їх неперервними відображеннями, то отримаємо спектр із непорожніх компактів, який за теоремою Куроша [2] має непорожню границю. Отже існує нитка $(v_\alpha)_{\alpha \in A} \in \lim S'$. Це означає, що для кожного $\alpha \in A$ зафіксовано виведення v_α :

$(x_\alpha) = u_{1\alpha} \rightarrow u_{2\alpha} \rightarrow \dots \rightarrow u_{m-1\alpha} \rightarrow u_{m\alpha} = (y_{1\alpha} y_{2\alpha} \dots y_{n\alpha})$ в (X_α, \rightarrow) , причому, для довільних $\alpha \leq \beta$, $\alpha, \beta \in A$ маємо $\pi_\alpha^\beta(u_{i\beta}) = u_{i\alpha}$, $1 \leq i \leq m$.

Нехай $u_{i\beta} = (z_{1\beta} z_{2\beta} \dots z_{j\beta})$, $J_i \in N$. Тоді $u_{i\alpha} = (z_{1\alpha} z_{2\alpha} \dots z_{j\alpha})$, причому $z_{1\alpha} = \pi_\alpha^\beta(z_{1\beta})$, $z_{2\alpha} = \pi_\alpha^\beta(z_{2\beta})$, ..., $z_{j\alpha} = \pi_\alpha^\beta(z_{j\beta})$. Оберемо $u_i \in X_0$, $u_i = ((z_{1\alpha})(z_{2\alpha}) \dots (z_{j\alpha}))$. Тоді:

$(x_\alpha) = u_1 \rightarrow u_2 \rightarrow \dots \rightarrow u_{m-1} \rightarrow u_m = ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha}))$ - $(*)$ -виведення в (X_0, \rightarrow) . Отже, $(x_\alpha) \rightarrow ((y_{1\alpha})(y_{2\alpha}) \dots (y_{n\alpha}))$.

Таким чином ми показали, що при виконанні умов теореми (1)-(2) відношення вивідності \Rightarrow_* і \Rightarrow на множині X_0 рівносильні. А це означає, що $\lim FS = F(\lim S)$, тобто функтор F зберігає границю спектра.

Теорему доведено.

1. Ахо А., Ульман Дж. Теория синтаксического анализа, перевода и компиляции. - М.: Мир, 1978. - 612 с.

2. Федорчук В. В., Филиппов В.В. Общая топология: основные конструкции. - М.: Изд-во МГУ, 1988. - 388 с.

3. Barr M., Wells Ch. Toposes, triples and theories. - N. Y. Springer, 1988. - 680 p.

причому виконується гомотопічна рівність: $p_{\gamma\alpha} \cong g_{\alpha} \circ f_{\psi\alpha} \circ p_{\gamma, \psi(\alpha)}$. Позначимо цю рівність через (#). Зауважимо: Н-відображенням $g: Y \rightarrow X$ називається така система $g = \{g_{\alpha}, \varphi\}$, що для будь-якого $\alpha' \geq \alpha$ існує $\theta \geq \psi(\alpha')$, $\theta \geq \psi(\alpha)$ і виконується гомотопічна рівність $p_{\alpha' \alpha} \circ g_{\alpha'} \circ q_{\theta \psi(\alpha')} \cong g_{\alpha} \circ q_{\theta \psi(\alpha)}$. Позначимо цю гомотопічну комутативність через (*).

Використаємо усі наведені означення для доведення теореми. Зафіксуємо довільний індекс $\alpha \in A$. Беремо $\beta = \psi(\alpha)$. Тоді із спектральної рухомості простору Y випливає, що існує індекс $\beta' \in B$, який задовольняє означення рухомості і такий, що $\beta' \geq \beta = \psi(\alpha)$. Тоді для вибраної пари $\beta' \geq \beta$ з означення Н-відображення випливає, що існує $\delta \geq \varphi(\beta) = \varphi(\psi(\alpha))$ та $\delta \geq \varphi(\beta')$, для яких виконується гомотопічна рівність:

$$f_{\beta'} \circ p_{\delta \varphi(\beta')} \cong q_{\beta' \beta} \circ f_{\beta} \circ p_{\delta \varphi(\beta)}.$$

Позначимо цю гомотопічну комутативність через (\$).

Виберемо $\alpha' \geq \alpha$ таке, що виконуються умови: $\alpha' \geq \delta$ та $\alpha' \geq \gamma$, де γ – індекс з означення шейпового домінування. Тоді одночасно виконуються гомотопічні комутативності (#) та (\$). Виберемо довільне $\alpha'' \geq \alpha'$. Тепер для пари $\alpha'' \geq \alpha$ існує індекс $\theta \in B$, для якого виконується гомотопічна рівність (*).

Отже, для вибраних індексів одночасно виконуються умови (#), (\$) та (*).

Задаємо відображення $R_{\alpha' \alpha}: X_{\alpha'} \rightarrow X_{\alpha}$ формулою:

$$R_{\alpha' \alpha} = g_{\alpha'} \circ q_{\theta \psi(\alpha')} \circ R_{\beta' \beta} \circ f_{\beta'} \circ p_{\alpha' \varphi(\beta')}.$$

Перевіримо, чи виконується умова спектральної рухомості простору X , тобто, що $p_{\alpha' \alpha} \circ R_{\alpha' \alpha} \cong p_{\alpha' \alpha}$.

Справді, $p_{\alpha' \alpha} \circ R_{\alpha' \alpha} = p_{\alpha' \alpha} \circ g_{\alpha'} \circ q_{\theta \psi(\alpha')} \circ R_{\beta' \beta} \circ f_{\beta'} \circ p_{\alpha' \varphi(\beta')} \cong$
(за гомотопічною комутативністю (*))

$$\cong g_{\alpha'} \circ q_{\theta \psi(\alpha')} \circ R_{\beta' \beta} \circ f_{\beta'} \circ p_{\alpha' \varphi(\beta')} \cong (\text{за рівністю (\%)}) \cong g_{\alpha'} \circ q_{\beta' \beta} \circ f_{\beta'} \circ p_{\alpha' \varphi(\beta')}.$$

Остання композиція за рівністю (\$) гомотопна

$$g_{\alpha'} \circ f_{\beta'} \circ p_{\alpha' \varphi(\beta')} \cong (\text{за рівністю (\#)}) \cong p_{\alpha' \alpha}.$$

Зауважимо, що у зв'язку з означенням гомотопічної комутативності композиції проєкцій, при виборі $\alpha' \geq \gamma$ та $\alpha' \geq \delta$ зберігаються гомотопічні рівності (#) та (\$) відповідно.

Так само зберігається гомотопічна комутативність (*) при виборі $\alpha' \geq \theta$ у зв'язку з гомотопічними рівностями:

$$q_{\theta \psi(\alpha')} \cong q_{\theta \psi(\alpha')} \circ q_{\alpha \theta} \text{ та } q_{\alpha \psi(\alpha)} \cong q_{\alpha \beta} \cong q_{\theta \beta} \circ q_{\alpha \theta},$$

що випливають з означення Н-спектра (див.1). Отже, спектральна рухомість простору X доведена.

Теорема 2 (Розв'язок проблеми №872 Дж.Веста).

Нехай $f: M \rightarrow X$, $g: N \rightarrow X$, де обидва простори M і N – компактні Q -многовиди, а X – метричний компакт. Тоді існує гомеоморфізм $h: M \rightarrow N$ такий, що $g \circ h$ як завгодно близьке до f .

Доведення.

З того, що M і N – компактні Q -многовиди, випливає, що вони ANR-и, а з того, що X – метричний компакт випливає, що X – ANR. Отже, маємо SE-відображення між ANR-ами. За теоремою 2.1.1 із [2], умова SE на відображення еквівалентна умові тонкої гомотопічної еквівалентності. Отже, $f: M \rightarrow X$ та $g: N \rightarrow X$ – тонкі гомотопічні еквівалентності. Для відображення g це означає, що для будь-якого відкритого покриття $U \in \text{Cov}(N)$ існує праве гомотопічне зворотне $\varphi_U: X \rightarrow N$, тобто композиція $\varphi_U \circ g$ гомотопна Id_N в межах покриття U , або існує гомотопія G_U в межах покриття U , що композиція $G_U \circ \varphi_U \circ g$ рівна Id_N .

З компактності N випливає паракомпактність, отже N допускає подрібнення, тобто можна вибрати послідовність $\{\gamma_n\}_{n=1}^{\infty}$, де γ_{n+1} зірчато вписане в γ_n для будь-якого n і $\text{diam } \gamma_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Позначимо $\delta = \text{diam } \gamma$.

Вводимо відображення $\psi_U = G_U \circ \varphi_U \circ f$, а потім – відображення ψ_{γ_n} при всіх n . Тоді позначимо $h = \lim \psi_{\gamma_n}$ при $\delta_n \rightarrow 0$, тобто $h = \lim G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f$ при $\delta_n \rightarrow 0$.

Доведемо, що (1): h – гомеоморфізм і (2): $(g \circ h, f) < \alpha$ для будь-якого наперед заданого відкритого покриття α метричного компакту X .

Доведемо спочатку (2): \lim беремо при $\delta_n \rightarrow 0$;
 $(g \circ h, f) = (g \circ \lim G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f, f) = (\lim g \circ G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f, f) \leq (g \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f, f) \leq \alpha_n$, де α_n – відкрите покриття X таке, що $g \circ \varphi_{\gamma_n}$ не виводить за межі α_n (це впливає з означення тонкої гомотопічної еквівалентності відносно відображення g).

Отже, для заданого відкритого покриття α простору X вибираємо $\gamma = g^{-1}(\alpha)$ – відкрите покриття простору N , тоді, за означенням тонкої гомотопічної еквівалентності, для $g: N \rightarrow X$ існує праве гомотопічне зворотне $\varphi_\gamma: X \rightarrow N$, що виконуються одночасно дві умови: $\varphi_\gamma \circ g \sim Id_N$ в межах γ та $g \circ \varphi_\gamma \sim Id_X$ в межах α . Тому одержимо $(g \circ h, f) < \alpha$ для будь-якого наперед заданого $\alpha \in Cov(X)$. Перевіримо умову (1), що h – гомеоморфізм. Нехай $x \neq y$ – дві точки простору M . Доведемо, що $\lim G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f(x) \neq \lim G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f(y)$ при $\delta_n \rightarrow 0$. Якби була рівність, то, застосувавши до обох частин g , одержимо: $g(\lim G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f(x)) = g(\lim G_{\gamma_n} \circ \varphi_{\gamma_n} \circ f(y))$, звідки випливає, що $f(x) = f(y)$. Але $x \neq y$ – дві довільні точки, а f не є постійним відображенням. Отже, h – гомеоморфізм. Теорема 2 доведена.

Автором знайдені умови до проблем №846 та № 847 Дж.Веста. Такими умовами в кожному випадку є тонка гомотопічна еквівалентність.

Доведено відповідні теореми (див. [3]), які є розв'язками цих проблем. Але жодна з накладених умов у проблемах №848 та №849 (апроксимативна оборотність справа чи подрібнюваність (refinable) відображення відповідно в формулюванні проблем) не є достатніми для збереження ANR.

1. Борсук К. Теория шейпов. – М.: Мир, 1976. – 187 с.

2. James E. West. Open Problems in Infinite Dimensional Topology // Elsevier Science Publishers B.V. (North-Holland). – 1990. – P.525-581.

3. Б.В.Атаманюк, О.М.Кузич. Збереження Q-многовидів при клітково-подібних відображеннях та менгеровських многовидів при UV^k відображеннях // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія. – 1999. – Випуск 1. – С.51-64.

ФІЗИКА

В.В. Прокопів

ВИДІЛЕННЯ ФАЗ КОМПОНЕНТІВ ПРИ СИНТЕЗІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ КВАЗІРІВНОВАЖНИМИ МЕТОДАМИ

Запропоновано кристалохімічну модель процесу вищипування з парової фази методом гарячої стінки тонких плівок халькогенідів свинцю, яка враховує процес виділення фаз компонентів. Розраховано залежність концентрації носіїв заряду від технологічних умов вищипування плівок з урахуванням виділення фаз компонентів.

Is offered crystallochemical model of process growing from a steam phase a thin films of the halcogenedes of lead by hot wall method. It takes into account process of allocation of component phases. Calculate a relation of concentration of charge carriers to technological conditions grow with allowance for allocation of component phases.

1. Термодинамічний опис процесу виділення фаз

Одна із особливостей синтезу плівок в умовах квазізамкнутого об'єму – виділення фаз компонентів [1, 2]. Так, плівки PbTe, одержані із наважки після п'ятигодинного випаровування, на поверхні мають вкраплення металу до 0,2 мкм (рис. 1, а).



Рис. 1. Морфологія поверхні плівок PbTe, одержаних осадженням пари, насиченої Pb (а) і Te (б) [3].

Найбільш можливими причинами, які сприяють виділенню фаз компонентів, треба вважати дисоціацію сполук при випаровуванні. Відомо, що халькогеніди свинцю в парі дисоціюють за реакцією:



Тому, крім сполуки, осідають і компоненти (свинець, халькоген). Для аналізу виділення фаз компонента вибираємо парціальне пересичення [2], яке запишемо у вигляді

$$\Psi = \frac{\rho_i(T)}{\rho_{in}(T_{\Pi})} \quad (2)$$

де $\rho_i(T)$ – густина пари компонента ($PbNa$, Na_2 , Pb) при заданій температурі; $\rho_{in}(T_{\Pi})$ – густина насиченої пари при температурі підкладки. Використовуючи рівняння стану ідеального газу, одержимо

$$\Psi = \frac{P_i \cdot T}{P_{in} T_{\Pi}} \quad (3)$$

де P_i – парціальний тиск пари при температурі T ; P_{in} – тиск насиченої пари при T_{Π} . Парціальний тиск компонентів визначаємо за законом діючих мас

$$K_{PbNa} = P_{Pb} P_{Na_2}^{1/2} \quad (4)$$

Константа $K = K^0 \exp(-\Delta H/kT)$, де K^0 – і ΔH ефективні значення, які мало залежать від температури.

Підвищення температури пари сприяє зростанню парціального пересичення (рис. 2). Це пояснюється збільшенням ступеня дисоціації сполук. Зменшення пересичення, внаслідок підвищення температури підкладки – пов'язане із швидким збільшенням тиску насиченої пари. Для даної температури випаровування сполуки існує критична температура підкладки T_{Π}^* , вище якої парціальне пересичення близьке до нуля. Це свідчить про те, що процес виділення другої фази термодинамічно неможливий. Так, при $T_B = 800$ К виділення фази свинцю припиниться при $T_{\Pi} \approx 580$ К (рис. 2, а). При $T_{\Pi} = 500 \dots 800$ К парціальне пересичення селену близьке до нуля. Це свідчить про те, що халькоген у чистому вигляді практично не осідає.

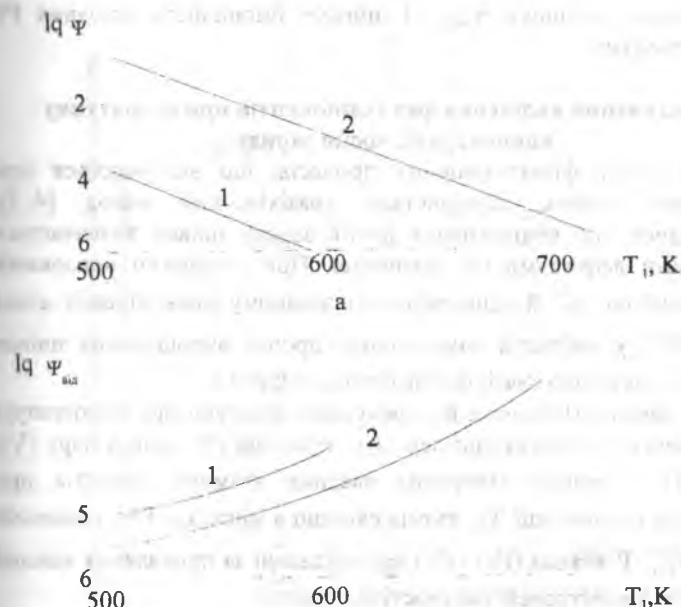


Рис. 2. Залежність парціального (а) і відносного (б) пересичення свинцю від температури осадження T_{Π} для $PbSe$ при T_B : 800 К (1) і 1000 К (2).

Парціальне пересичення вказує на можливість осаду безпосередньо з пари другої фази. Але це не дозволяє оцінити частку надлишкових компонентів в основній фазі. Для такої оцінки необхідно визначити відношення парціального пересичення пари компонентів до пересичення пари сполуки:

$$\Psi_{від} = \Psi_i / \Psi_{PbNa} \quad (5)$$

де

$$\Psi_{PbNa} = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T)} = \frac{P(T) \cdot T_{\Pi}}{P_H(T_{\Pi}) \cdot T}$$

Результати розрахунку для $PbSe$ подано на рис. 2.

Збільшення температури підкладок T_{Π} сприяє зростанню $\Psi_{від}$ і збільшенню частки фази свинцю в конденсаті, що підтверджено експериментально. Отже, з підвищенням T_{Π} швидкість осідання металу зростає швидше, ніж сполуки. Збільшення температури

випаровування зменшує $\Psi_{\text{відл}}$ і знижує ймовірність осідання Pb відносно сполуки.

2. Врахування виділення фаз компонентів при розрахунку концентрації носіїв заряду.

Для опису фізико-хімічних процесів, що відбуваються при вирощуванні плівок, використали квазіхімічний метод [4, 5]. Припускалося, що концентрація носіїв заряду плівок визначається іонізованими дефектами по Френкелю. При двократно іонізованій вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} й однократно іонізованому міжвузловому атомі свинцю Pb_i^+ у вибраній нами моделі процес вирощування плівок описується системою квазіхімічних реакцій (табл.).

Тут реакція (I) описує випаровування сполуки при температурі T_B і враховує її розклад при переході з твердої (S) фази в пару (V); (II) і (III) – реакції утворення власних атомних дефектів при температурі конденсації T_{Π} атомів свинцю в міжвузлі Pb_i^+ і вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} . Рівняння (IV) і (V) відповідають за проявлення власної провідності й електронейтральності відповідно.

Концентрація електронів через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск халькогену при цьому визначається з кубічного рівняння

$$2 \cdot K_{\text{Ha}_{2,v}}(T_{\Pi}) \cdot K_i^{-2}(T_{\Pi}) \cdot P_{\text{Ha}_2}^{1/2} \cdot n^3 + n^2 - (K_{\text{Pb},v}(T_{\Pi}) \cdot K_{\text{PbNa}}(T_B) \cdot P_{\text{Ha}_2}^{1/2} + K_i(T_{\Pi})) = 0. \quad (6)$$

Врахуємо виділення фаз компонентів (метал, халькоген) у процесі осадження плівок халькогенідів свинцю при розрахунку концентрації носіїв заряду. Як відмічено в статті [6] і видно з рис. 3, при низьких тисках халькогену і сталій температурі підкладки концентрація електронів залишається незмінною при зміні P_{Ha_2} . Ця сталість пояснюється виділенням фази вільного свинцю.

Таблиця. Реакції та константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення переважajoчих атомних дефектів у плівках халькогенідів свинцю при їх вирощуванні із парової фази

Реакція	Константа рівноваги	K_0 , (см ⁻³ , Па)		ΔH , еВ	
		PbTe	PbSe	PbTe	PbSe
$\text{PbNa}^s = \text{Pb}^v + \frac{1}{2} \text{Ha}_2^v$	$K_{\text{PbNa}}(T_B) = P_{\text{Pb}} \cdot P_{\text{Ha}_2}^{1/2}$	$1.4 \cdot 10^{18}$	$6.42 \cdot 10^{16}$	3.51	3.70
$\text{Pb}^v = \text{Pb}_i^+ + e^-$	$K_{\text{Pb},v}(T_{\Pi}) = [\text{Pb}_i^+] \cdot n \cdot P_{\text{Pb}}^{-1}$	$5.45 \cdot 10^{38}$	$5.99 \cdot 10^{29}$	-1.01	-1.64
$\frac{1}{2} \text{Ha}_2^v = V_{\text{Pb}}^{2-} + \text{Ha}_{\text{Ha}}^0 + h^+$	$K_{\text{Ha}_{2,v}} = [V_{\text{Pb}}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{\text{Ha}_2}^{1/2}$	$1.17 \cdot 10^{30}$	$9.96 \cdot 10^{40}$	0.25	0.36
$n^0 = e^- + h^+$	$K_i(T_{\Pi}) = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{41}$	$7.76 \cdot 10^{41}$	0.58	0.95
$n + 2[V_{\text{Pb}}^{2-}] = p + [\text{Pb}_i^+]$					

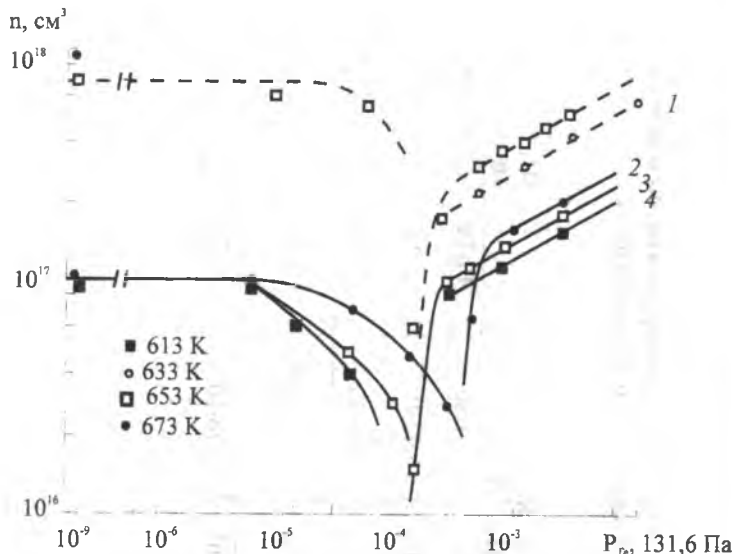


Рис. 3. Залежність концентрації носіїв заряду плівок телуриду свинцю від парціального тиску пари телуру [6]: 1-4 – температура підкладки $T_{п}$, К: 633; 673; 653; 613 відповідно (підкладки: --- BaF_2 , - $NaCl$).

Для аналізу можливості появи фази вільного свинцю вибираємо парціальне пересичення (3). Будемо вважати, що фаза вільного свинцю буде виділятися при умові $lg \Psi > 0$. При цьому осадження плівок халькогенідів свинцю буде описуватись такою кристалохімічною моделлю:

$$PbNa^s = Pb^v + \frac{1}{2} Na_2^v \quad K_{PbNa} = P_{Pb} \cdot P_{Na_2}^{1/2} \quad (7)$$

$$Pb^v = Pb^v + Pb_i^+ + e^- \quad K_{Pb,v} = [Pb_i^+] \cdot P_{Pb}^{-1} \cdot n \quad (8)$$

$$"0" = e^- + h^+ \quad K_i = n \cdot p \quad (9)$$

$$n = [Pb_i^+] \quad (10)$$

Константи рівноваги визначали з виразів $K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right)$. Використовуючи рівняння (8), можна знайти концентрацію електронів через константи рівноваги і парціальні тиски компонентів. Для цього у рівняння (10) необхідно підставити вираз для концентрації міжвузлових атомів Pb_i^+

$$[Pb_i^+] = \frac{K_{Pb,v}}{P_{Pb}^{-1} \cdot n} \quad (11)$$

Підставимо (11) у рівняння електронейтральності:

$$n = \frac{K_{Pb,v}}{P_{Pb}^{-1} \cdot n} \quad (12)$$

$$n^2 = \frac{K_{Pb,v}}{P_{Pb}^{-1}} \quad (13)$$

Тиск свинцю у формулі (13) вважаємо рівним тиску чистого свинцю при температурі підкладки, який можна обчислити за формулою:

$$lg P_{Pb} = -\frac{16000}{T} + 13,6 \quad (14)$$

Визначення K^0 і ΔH для константи $K_{Pb,v}$ визначали з експерименту. Покажемо спосіб знаходження цих величин у випадку осадження $PbTe$. Будемо розглядати частину графіка, яка відповідає виділенню фази вільного свинцю (рис. 3). Температурі підкладки $T_{п1} = 673$ К відповідає концентрація електронів $n_{(1)} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а температурі $T_{п2} = 653$ К – $n_{(2)} = 8,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

$$K_{Pb,v} = K^0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{k \cdot T_{п1}}\right) \quad (15)$$

З формули (14)
 $K_{Pb,v} = n^2 / P_{Pb}$ (16)

Використовуючи (15) і (16) складемо систему двох рівнянь із невідомими K^0 і ΔH :

$$\begin{cases} K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{k \cdot T_{п1}}\right) = \frac{n_{(1)}^2}{P_{Pb}(T_{п1})}, \\ K^0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{k \cdot T_{п2}}\right) = \frac{n_{(2)}^2}{P_{Pb}(T_{п2})}. \end{cases} \quad (17)$$

Розв'язки цієї системи матимуть вигляд

$$\Delta H = -k \frac{T_{п2} \cdot T_{п1}}{T_{п2} - T_{п1}} \ln \left\{ \frac{n_{(1)}^2 \cdot P_{Pb}(T_{п2})}{n_{(2)}^2 \cdot P_{Pb}(T_{п1})} \right\}, \quad (18)$$

$$K^0 = \frac{n_{(l)}^2}{P_{Pb}(T_{Пi})} \exp\left(\frac{\Delta H}{k \cdot T_{Пi}}\right) \quad (19)$$

Підставивши всі необхідні значення у вирази (18) і (19), одержимо значення K^0 і ΔH .

PbTe		PbSe	
K^0	$\Delta H, \text{eV}$	K^0	$\Delta H, \text{eV}$
$7.89 \cdot 10^{14}$	-3.73	$4.64 \cdot 10^{16}$	-3.61

Отже, ми одержали квадратне рівняння (12) для розрахунку концентрації електронів у залежності від констант рівноваги і парціального тиску компонент з урахуванням процесу виділення фази вільного свинцю.

Одержані залежності концентрації носіїв заряду від тиску халькогену при сталій температурі підкладки для плівок PbTe і PbSe показані на рис. 4, 5.

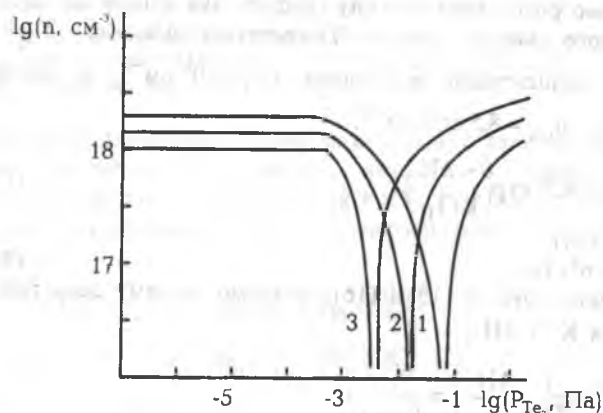


Рис. 4. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках PbTe від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при врахуванні процесу виділення фази вільного свинцю для температури підкладки $T_{Пi}$, К: 530 (1), 550 (2), 570 (3); $T_B = 820$ К.

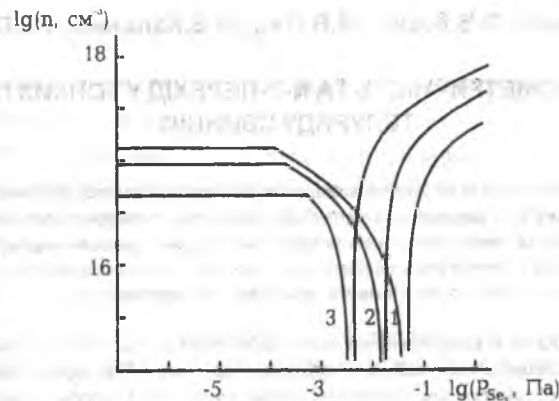


Рис. 5. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках PbSe від парціального тиску пари селену P_{Se_2} при врахуванні процесу виділення фази вільного свинцю для температури підкладки $T_{Пi}$, К: 545 (1), 560 (2), 575 (3); $T_B = 820$ К.

З графіків видно, що при малих тисках халькогену концентрація електронів залишається постійною. Такий хід залежності можна пояснити наявністю фази вільного свинцю, яка практично й визначає концентрацію електронів. Зі збільшенням тиску халькогену відбувається компенсація надлишку металу і при деякому значенні тиску P_{Na_2} відбудеться повна компенсація надлишкового свинцю. З цього моменту при збільшенні тиску халькогену P_{Na_2} вже спостерігається зменшення концентрації електронів, відбувається термодинамічний n-p-перехід, тобто зміна типу провідності, далі концентрація дірок зростає.

1. Фрейк Д.М. и др. Физика и технология полупроводниковых плёнок. - Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1988. - 152 с.
2. Фрейк Д.М. и др. Выделение фаз компонентов при синтезе пленок $A^{IV}B^{VI}$ // Физ. электроника. - 1979. - № 19. - С. 136-138.
3. Lopez-Otero A., Hoas L.D. High mobility of as-grown PbTe Films Prepared by the hot-wall technique // Thin Solid Films. - 1974. - V. 23. - № 1. - P. 1-6.
4. Фрейк Д.М. и др. Зарядовое состояние собственных атомных дефектов и термодинамический n-p-переход в пленках селенида свинца // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1996. - Т. 32. - № 4. - С. 1-5.
5. Freik D.M., Prokopiv V.V., Nych A.B., Shepetyuk V.A., Tytova L.V. Directed Synthesis and Formation of the Defects in Thin Films of PbTe // Materials Science and Engineering. B. - 1997. - V. 48. - P. 226-228.
6. Lopez-Otero A. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films // Appl. Phys. Lett. - 1975. - V. 26. - № 8. - P. 470-472.

Д.М.Фреїк, О.В.Козич, М.В.Пиц, М.В.Калинюк, Н.І.Павлечко

НЕСТЕХІОМЕТРИЧНІСТЬ ТА n-P-ПЕРЕХІД У ТОНКИХ ПЛІВКАХ ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ

Проведено кристалохімічний розрахунок рівноважних власних атомних дефектів у тонких плівках PbTe, вирошених із парової фази при різних температурах випаровування й осадження, парціальному тиску пари телуру. Показано, що експериментальні результати можна пояснити утворенням двозарядних вакансій свинцю акцепторного типу та однозарядними міжвузловими атомами свинцю донорного типу.

A calculation of equilibrium own atomic defects in thin films PbTe has been performed with using the crystallochemic method. The films has been grown from vapour phase at various temperatures of substrate and evaporation, partial pressure of Te vapours. It has been show, that the obtained experimental results may be explained by means of metal vacancies formation

V_{Pb}^{2-} (acceptor-type) and interstition atom of lead Pb_i^+ (donor-type).

Вступ

Пильне вивчення халькогенідів свинцю (сполуки свинцю з халькогенами - S, Se, Te) пов'язане з перспективним використанням у джерелах та приймачах інфрачервоного випромінювання, термоелектричних пристроях, а також у голографії, комірках пам'яті, вузлах переключення, тунельних діодах і т. п. [1].

Властивості сполук A^IVB^VI , що визначають їх області функціонування, завдячують дефектному стану, пов'язаному із нестехіометричністю компонентів у границях області гомогенності [2]. Так, зокрема, встановлено, що для PbTe надлишок металу призводить до утворення міжвузлових атомів Pb і електронної провідності, а надлишок халькогену - вакансій металу та р-типу провідності [3]. При цьому залишаються важливими для подальшого вивчення розробки способів керування ступенем нестехіометричності; встановлення виду дефектів та їх зарядового стану.

І. Методика експерименту

Тонкі плівки вирощували з парової фази методом гарячої стінки [4]. Наважкою для випаровування була заздалегідь синтезована сполука PbTe. Парціальний тиск компонентів у зоні конденсації визначався температурою додаткового джерела з чистим телуром. Концентрація домішок у PbTe та телурі не перевищувала $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-3}$. Підкладками були свіжі відколки $\langle 111 \rangle$ кристалів BaF_2 . Температура основного випарника знаходиться в

інтервалі $T_B = 770\text{-}870 \text{ K}$, підкладок - $T_{II} = 420\text{-}620 \text{ K}$, а парціальний тиск телуру складав $P_{Te_2} = 10^{-6} - 1 \text{ Па}$. Швидкість росту плівок сягала $\sim 3 \text{ нм с}^{-1}$, а їх товщина - 6-8 мкм.

Електричні параметри плівок визначались за допомогою вимірювань компенсаційним методом у постійних електричних та магнітних полях. Крім того, коефіцієнт термо-е.р.с. знаходили нестационарним термозондовим методом при кімнатній температурі.

II. Експериментальні результати

Експериментальні залежності концентрації носіїв струму плівок PbTe від технологічних факторів їх вирощування - температури осадження

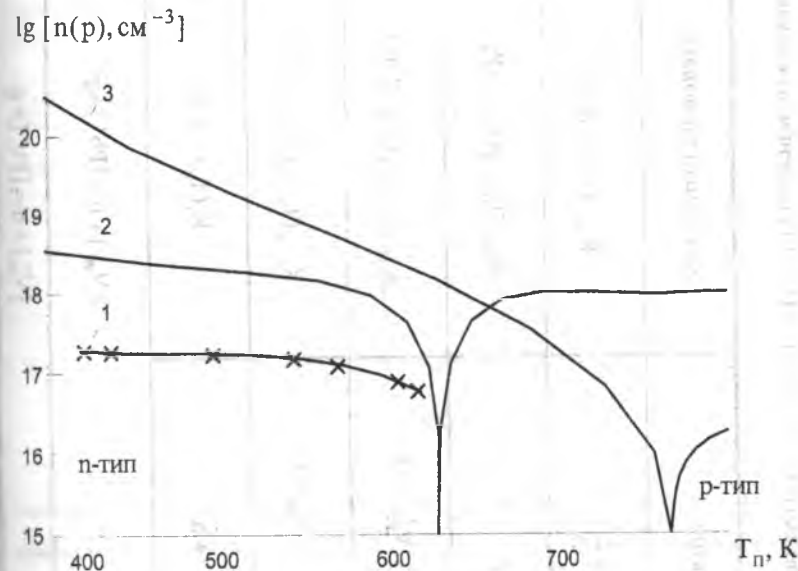


Рис.1. Залежність концентрації носіїв струму тонких плівок PbTe від температури осадження: 1- експеримент; 2,3- розрахунок, згідно з (9), для моделі дефектів Pb_i^+ , V_{Pb}^{2-} (2) та, згідно з (8), для Pb_i^+ , V_{Pb} (3) (метод гарячої стінки, підкладки - відколки $\langle 111 \rangle \text{ BaF}_2$, $T_B = 820 \text{ K}$, $P_{Te_2} = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$).

Реакції та константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H / kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у плівках PbTe

№ п/п	Реакція	Константа рівноваги	K_0 (см ⁻³ , Па)	ΔH , eВ
I	$PbTe^s = Pb^v + \frac{1}{2} Te_2^v$	$K_{PbTe}(T_B) = P_{Pb} \cdot P_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$	$1.4 \cdot 10^{18}$	3.51
II	$Pb^v = Pb_i^+ + e^-$	$K_{Te,v}(T_n) = [Pb_i^+] \cdot n \cdot P_{Pb}^{-1}$	$5.45 \cdot 10^{20}$	-1.01
III	$\frac{1}{2} Te_2^v = Te_{Te}^0 + V_{Pb}^{2-} + 2h^+$	$K_{Te,v}^-(T_n) = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{Te_2}^{-\frac{1}{2}}$	$7.59 \cdot 10^{28}$	0.39
IIIА	$\frac{1}{2} Te_2^v = Te_{Te}^0 + V_{Pb}^- + h^+$	$K_{Te,v}^-(T_n) = [V_{Pb}^-] \cdot p \cdot P_{Te_2}^{-\frac{1}{2}}$	$1.17 \cdot 10^{28}$	0.25
IV	"0" = $e^- + h^+$	$K_i(T_n) = n \cdot p$	$1.06 \cdot 10^{21}$	0.58
VA		$2[V_{Pb}^{2-}] + n = [Pb_i^+] + p$		
V		$[V_{Pb}^-] + n = [Pb_i^+] + p$		

T_p , парціального тиску пари телуру P_{Te} , температури випаровування T_B – відображені на рис. 1-3. Їх аналіз вказує на те, що як низькі температури T_p (рис. 1), так і малі тиски пари P_{Te} (рис. 2) сприяють формуванню тонкоплівкового матеріалу n – типу провідності. Підвищення температури осадження призводить до зменшення концентрації електронів (рис. 1), а збільшення P_{Te} – до зменшення концентрації електронів, конверсії провідності з n на p тип і дальшого зростання концентрації дірок (рис. 2).

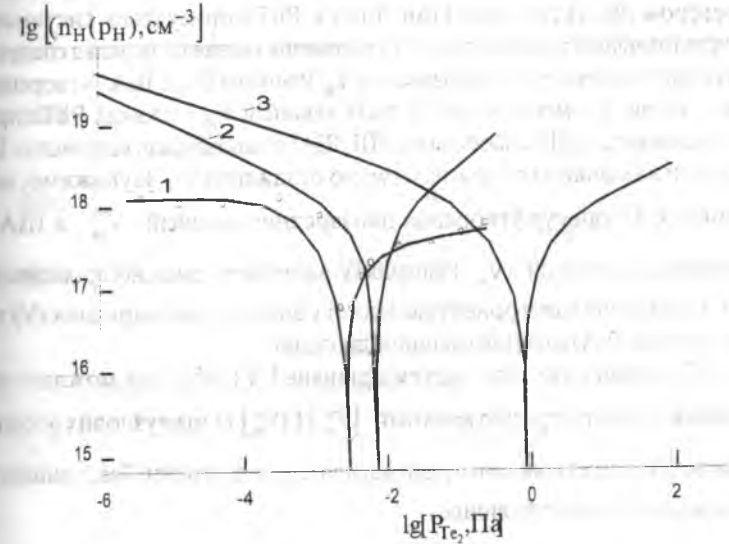


Рис. 2. Залежність концентрації носіїв струму тонких плівок PbTe від парціального тиску пари телуру: 1- експеримент, 2,3 - розрахунок, згідно з (9), для моделі дефектів Pb_i^+, V_{Pb}^{2-} (2) та, згідно з (8), для Pb_i^+, V_{Pb}^- (3) (метод гарячої стійки, підкладки - відколки <111> VaF_2 , $T_B = 820 K$, $T_n = 570 K$).

Зауважимо, що підвищення температури випаровування T_B зумовлює зростання значення парціального тиску пари телуру P_{Te} , (n-p), при якому відбувається п-р - перехід (рис. 4). Залежність логарифма тиску пари телуру P_{Te} , (n-p) від температури випаровування T_B , визначена на основі кривих -

(рис. 3), описується співвідношенням [5]:

$$\lg [P_{Te_2(n-p)}, \text{Па}] = A - B/T_B \quad (1)$$

де $A=11,4$; $B = 11400 \text{ К}$.

Зауважимо, що електричні властивості плівок PbTe, вирощених методом гарячої стінки, досліджені також у роботах [6-8].

III. Кристалохімія n-p-переходу

Одержані експериментальні результати (рис. 1-4) можна пояснити нестехіометричністю плівок і пов'язаною з нею дефектністю. Так, згідно з Крегером [9], дефектний стан плівок PbTe описується системою кристалохімічних рівнянь (табл.). Тут рівняння I визначає розклад сполуки PbTe при температурі випаровування T_B . Рівняння II, III, IIIA - утворення міжвузлових атомів свинцю Pb_i та їх вакансій V_{Pb} у плівках PbTe при осадженні металу (II) та халькогену (III, IIIA) з парової фази відповідно. Ці процеси визначаються температурою осадження T_n . Зауважимо, що рівняння III описує утворення двозарядних вакансій $-V_{Pb}^{2-}$, а IIIA - однозарядних вакансій $-V_{Pb}^-$. Рівняння IV визначає вияв власної провідності. V-VI - рівняння електронейтральності у випадку однозарядних (V) та двозарядних (VI) вакансій свинцю відповідно.

Сумісний розв'язок системи рівнянь I-V (табл.) дає можливість визначити концентрацію вакансій $[V_{Pb}^{2-}]$ ($[V_{Pb}^-]$) і міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^+]$ через константи рівноваги та парціальні тиски. Так, у випадку однозарядних вакансій свинцю

$$[V_{Pb}^-] = K_{Te_2, V} (T_n) P_{Te_2}^{1/2} p^{-1} \quad (2)$$

для двозарядних вакансій свинцю

$$[V_{Pb}^{2-}] = K_{Te_2, V} (T_n) P_{Te_2}^2 p^{-2} \quad (3)$$

Концентрація однозарядних міжвузлових атомів визначається згідно із співвідношенням:

$$[Pb_i^+] = K_{Pb, V} (T_n) P_{Pb} n^{-1} \quad (4)$$

через парціальний тиск свинцю,

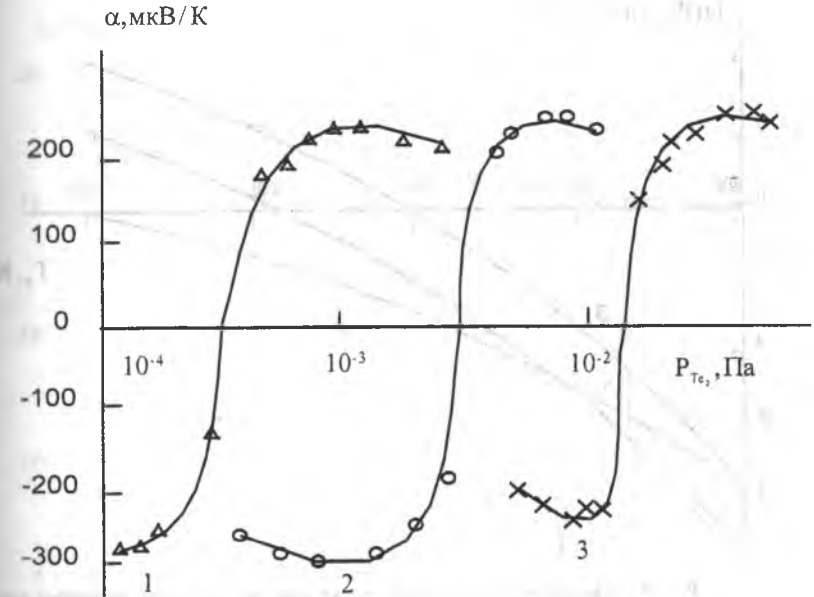


Рис. 3. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. плівок PbTe від парціального тиску пари телуру при температурі випаровування наважки телуриду свинцю T_B , К: 1-770, 2- 820, 3- 870 [5] (метод гарячої стінки, підкладки - сколи $<111> \text{BaF}_2$, $T_n = 570 \text{ К}$).

$$[Pb_i^+] = K_{Pb, V} (T_n) K_{PbTe} (T_B) P_{Te_2}^{-1/2} n^{-1} \quad (5)$$

через парціальний тиск телуру.

Маючи на увазі, що термодинамічний n-p- перехід настає за умови $n=p$, з рівняння електронейтральності (табл., V) для однозарядних атомних дефектів одержимо:

$$P_{Te_2(n-p)} = K_{Pb, V} (T_n) K_{PbTe} (T_B) K_{Te_2, V}^{-1} (T_n) \quad (6)$$

Враховуючи значення констант рівноваги і прологарифмувавши вираз (6), будемо мати

$$\lg P_{Te_2(n-p)} = \left\{ \lg [K_{Pb, V} (T_n) K_{Te_2, V}^{-1} (T_n)] + \lg (K_{PbTe}^0) \right\} + \left\{ - \Delta H_{PbTe} (T_B k \ln 10)^{-1} \right\} \quad (6')$$

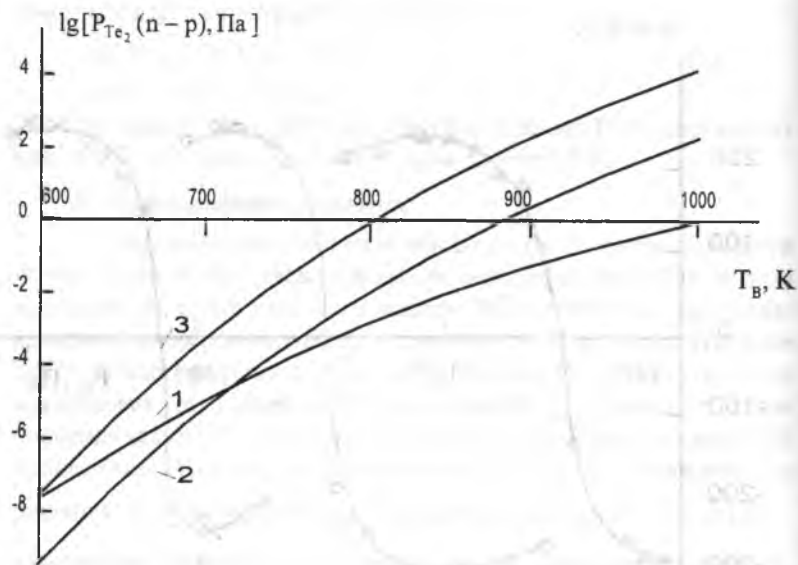


Рис. 4. Залежність парціального тиску пари телуру, який відповідає n-p-переходу $\lg P_{Te_2(n-p)}$ у плівках PbTe від температури випаровування наважки телуриду свинцю T_B : 1- експеримент; 2,3- розрахунок, згідно з (7'), для моделі дефектів Pb_i^+, V_{Pb}^{2-} (2) та, згідно з (6'), для Pb_i^+, V_{Pb}^- (3) (метод гарячої стінки, підкладки - сколи $\langle 111 \rangle$ VaF_2 , $T_H = 570$ K).

Аналогічно отримаємо вирази у випадку утворення дефектів V_{Pb}^{2-} та Pb_i^+ .

$$P_{Te_2(n-p)} = \frac{1}{2} K'_{Pb,V}(T_n) K_{PbTe}(T_B) K_i^2(T_n) K_{Te_2,V}^{n-1}(T_n) \quad (7)$$

або

$$\lg P_{Te_2(n-p)} = \left\{ \lg \left[\frac{1}{2} K'_{Pb,V}(T_n) K_i^2(T_n) K_{Te_2,V}^{n-1}(T_n) \right] + \lg(K_{PbTe}^0) \right\} +$$

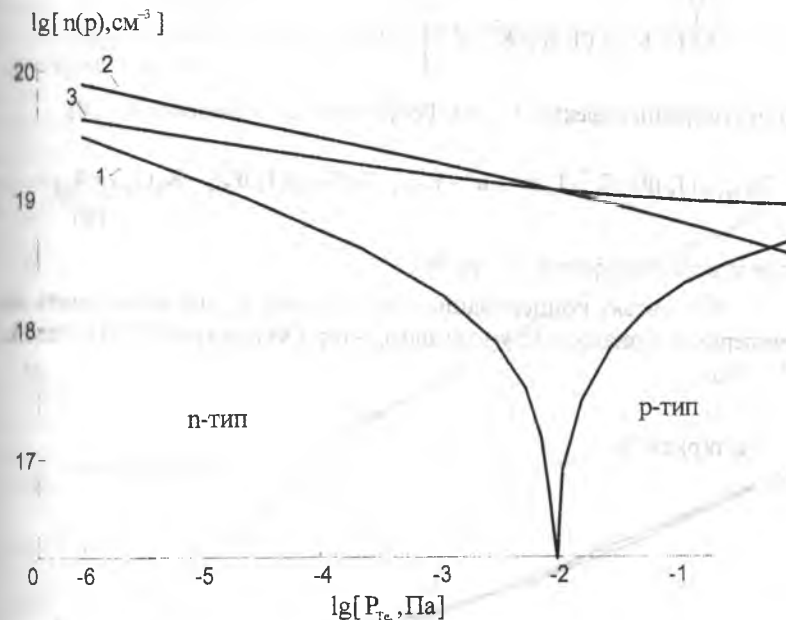


Рис. 5. Залежність концентрації носіїв струму ($n_H - 1$), міжвузлових атомів свинцю ($[Pb_i^+] - 2$) та вакансій свинцю ($[V_{Pb}^{2-}] - 3$) в тонких плівках PbTe від технологічного фактору в методі гарячої стінки — парціального тиску пари телуру P_{Te_2} ($T_B = 820$ K, $T_H = 570$ K).

$$+ \left\{ -\Delta H_{PbTe} (T_B k \ln 10)^{-1} \right\} \quad (7')$$

Маючи вираз для концентрації дефектів (2), (3), (5) і враховуючи умови електронейтральності (табл., IV, IVA), можна визначити концентрацію електронів ($n_H > 0$) і дірок ($n_H < 0$) в залежності від температури випаровування T_B , температури осадження T_n та парціального тиску пари телуру P_{Te_2} :

$$n^2 = \left[K_i(T_n) + K'_{Pb,V}(T_n) K_{PbTe}(T_B) P_{Te_2}^{\frac{1}{2}} \right] \times$$

$$\times \left[1 + K_{Te_1, V}^+ (T_n) P_{Te_1}^2 K_i^{-1} (T_n) \right]^{-1} \quad (8)$$

при утворенні дефектів V_{Pb}^- та Pb_i^+ ,

$$2K_{Te_2, V}^+ (T_n) P_{Te_2}^2 K_i^{-2} (T_n) n^3 + n^2 - K_{Pb, V}^+ (T_n) K_{PbTe} (T_B) P_{Te_2}^{\frac{1}{2}} - K_i (T_n) = 0 \quad (9)$$

при утворенні дефектів V_{Pb}^{2-} та Pb_i^+ .

Холлівську концентрацію носіїв струму n_H , що визначають на експерименті, знаходять з умови, що $n_H = n-p$. Оскільки $p = K_i(T_n) n^{-1}$ (табл. V), тоді

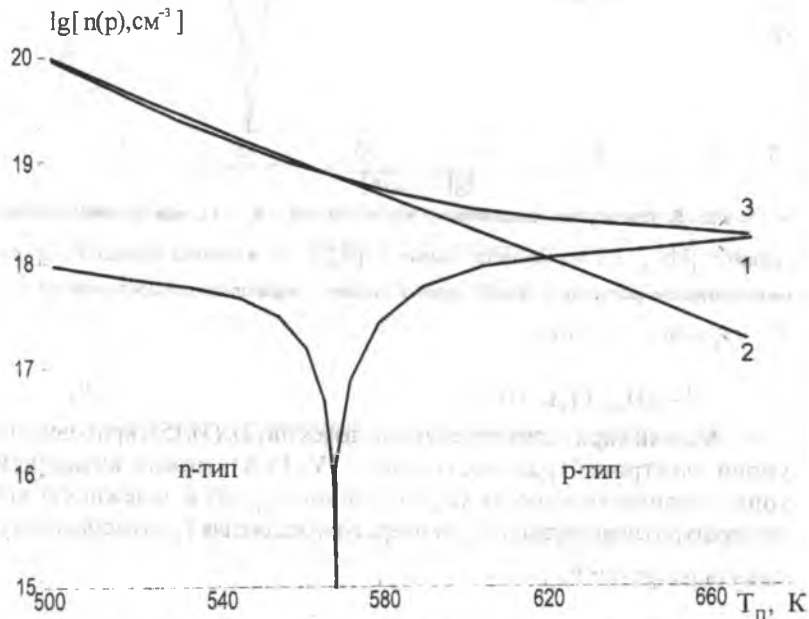


Рис. 6. Залежність концентрації носіїв струму ($n_H - 1$), міжвузлових атомів свинцю ($[Pb_i^+] - 2$) та вакансій свинцю ($[V_{Pb}^{2-}] - 3$) в тонких плівках PbTe від технологічного фактору в методі гарячої стінки - температури осадження T_n ($T_B = 800 K$, $P_{Te_1} = 10^2 Pa$).

$$n_H = n - K_i(T_n) n^{-1} \quad (10)$$

Результати, отримані на основі теоретичних моделей, наведені на рис. (рис. 1, 2, 4-7).

IV. Обговорення результатів

$lg[n(p), cm^{-3}]$

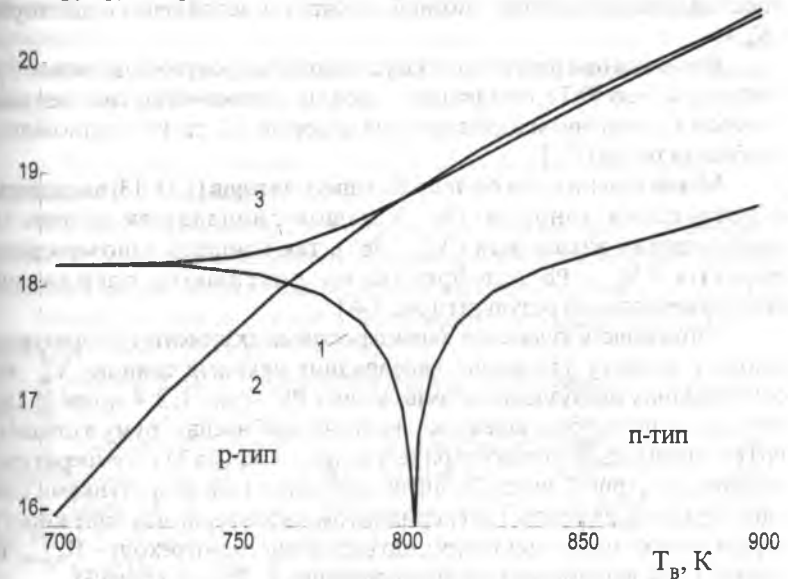


Рис. 7. Залежність концентрації носіїв струму ($n_H - 1$), міжвузлових атомів свинцю ($[Pb_i^+] - 2$) та вакансій свинцю ($[V_{Pb}^{2-}] - 3$) в тонких плівках PbTe від технологічного фактору в методі гарячої стінки - температури випаровування T_B ($P_{Te_1} = 10^{-2} Pa$, $T_n = 570 K$).

Співставлення експериментальних даних (рис. 1-4) з теоретичними (рис. 1, 2, 4-7) дає можливість відповісти на два важливих питання: про зарядовий стан нестехіометричних дефектів у тонких плівках PbTe та механізм їх утворення при вирощуванні тонкоплівкового матеріалу з парової фази методом гарячої стінки.

Відносно першої проблеми зауважимо, що в основі загальноприйнятого пояснення електричної активності власних дефектів у $A^{IV}B^{VI}$ покладені числові розрахунки енергетичного спектра вакансій металу і халькогену [10]. З використанням методу функцій Гріна, показано, що енергетичні рівні, зумовлені цими вакансіями, розміщуються на фоні енергій дозволених зон. При цьому вакансії свинцю є двозарядними акцепторами (V_{Pb}^{2-}). Однак, у роботах [2,11] аналіз діаграми стану та процесів відпалу пояснено з позиції однократно заряджених акцепторів (V_{Pb}^{-}).

Висновки про переважання в усіх варіантах розупорядкованості у підґратці металу PbTe, незалежно від того, чи збагачений він свинцем або телуром з утворенням однозарядних дефектів V_{Pb}^{-} та Pb_i^{+} , відповідно зроблені в роботі [12].

Міжвузловий атом свинцю більшість авторів [2,11-13] вважають однозарядним донором Pb_i^{+} . У нашому випадку як модель із двозарядними вакансіями (V_{Pb}^{2-} , Pb_i^{+}), так і модель однозарядних дефектів (V_{Pb}^{-} , Pb_i^{+}) добре якісно пояснюють одержаний експериментальний результат (рис.1-4).

Узгодженість кількісних характеристик експерименту й розрахунку краще у випадку утворення двозарядних вакансій свинцю V_{Pb}^{2-} та однозарядних міжвузлових атомів свинцю Pb_i^{+} (рис. 1, 2, 4, криві 2). Це стосується, передусім, залежності концентрації носіїв струму в плівках PbTe від парціального тиску пари телуру (рис. 2, крива 2) та температури осадження T_{Π} (рис. 1, крива 2). Значні розбіжності між розрахунками для однозарядних дефектів і експериментом характерні для залежності парціального тиску пари телуру, що відповідає n-p-переходу - $P_{Te_1(n-p)}$ в плівках PbTe від температури випаровування T_{Π} (рис. 4, крива 3).

Відносно впливу технологічних факторів на процеси дефектоутворення в тонких плівках PbTe можна відзначити наступне. Згідно з одержаними даними (рис. 1-4), з підвищенням температури осадження T_{Π} (рис.1) і тиску пари телуру P_{Te_2} (рис. 2) відбувається початкове зменшення концентрації електронів. При деяких значеннях $T_{\Pi(n-p)}$ і $P_{Te_1(n-p)}$ відбувається конверсія типу провідності і далі росте концентрація дірок. Це відповідає тому, що з ростом T_{Π} і P_{Te_2} концентрація іонізованих міжвузлових атомів свинцю спадає швидше, ніж концентрація заряджених вакансій свинцю (рис. 5, 6). Підвищення температури випаровування T_{Π} призводить до росту $T_{\Pi(n-p)}$ і $P_{Te_1(n-p)}$, що пов'язано із більш різким збільшенням концентрації міжвузлових атомів свинцю $[Pb_i^{+}]$ порівняно з концентрацією іонізованих вакансій свинцю V_{Pb}^{2-} (рис. 7).

Висновки

На основі кристалохімічного підходу і відомих констант рівноваги одержано аналітичні вирази для залежності концентрації носіїв заряду та парціального тиску пари халькогену, що відповідає n-p-переходу в тонких плівках PbTe, від температури підкладки й випарника та додаткового тиску пари телуру в методі гарячої стінки. Змодельовано різні зарядові стани вакансій і міжвузлових атомів у підґратці металу. Кількісний збіг експериментальних результатів із розрахунковими спостерігаються тільки для двократно іонізованих вакансій свинцю (V_{Pb}^{2-}) і однократно заряджених міжвузлових атомів свинцю (Pb_i^{+}).

1. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. - М.: Наука, 1975. - 195 с.
2. Зломанов В. П., Гаськов А. М. Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ // Рост полупроводниковых кристаллов и плёнок: новые методики, критерии функциональной пригодности материалов. - Новосибирск, 1984. - С. 116-133.
3. Заячук Д. Н., Шендеровский В. А. Власні дефекти та електронні процеси в $A^{IV}B^{VI}$ // Укр. фіз. журн. - 1991. - Т. 36. - № 11. - С. 1692-1713.
4. Фреїк Д.М. и др. Физика и технология полупроводниковых пленок. - Львов: Вища шк., 1988. - 152 с.
5. Милославов Ц.Л. и др. Влияние состава на структуру и электрические свойства пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ /Неорган. материалы. - 1983. - Т. 19. - № 1. - С. 55-58.
6. Lopez-Otero A. The use of a phase diagrams a quite for the growth of PbTe films // Appl. Phys. Lett. - 1975. - V. 26. - № 8. - P. 470-472.
7. Lopez-Otero A., Heas L.D. Epitaxial growth of high mobility IV-VI compound layers // Thin solid Films. - 1976. - V. 32. - № 1. - P. 35-38.
8. Freik D.M., Prokopiv V.V., Nych A.B., Shepetyuk V.A., Tytova L.V. Directed synthesis and formation of the defects in thinfilms of PbTe // Materials science and Engineering. B - 1997. - V. 15. - P. 226-228.
9. Крегер Р. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. - 654 с.
10. Parada N.J., Pratt G.W. Localized defects in PbTe // Phys. Rev. Lett. - 1969. - V. 22. - P. 180.
11. Зломанов В. П. P-T-x диаграммы двухкомпонентных систем. - М.: Изд-во МГУ, 1980. - 132 с.
12. Schenk M., Berger H., Kimakov A. Nonstoichiometry and point defects in PbTe // Cryst. Res. And Technol. - 1988. - V. 23. - № 1. - P. 77-84.
13. Сидоров Ю.Г., Сабинаина И.В. Равновесные концентрации точечных дефектов в твердых растворах PbSnTe // Журн. физ. химии. - 1985. - Т. 59. - № 1. - С. 2723-2727.

Я.П.Салій

ЗАРЯДОВИЙ СТАН І РОЗМІРНІСТЬ КЛАСТЕРУ In в PbTe

Розглянуто кристалохімічні моделі парофазної епітаксії тонких плівок PbTe, легованих індієм. Одержано рівняння, що пов'язують константи рівноваги утворення електрично активних атомних дефектів і експериментально визначену концентрацію носіїв заряду, а також інверсну (термодинамічний n-p-перехід) температуру. На основі співставлення розрахункових і експериментальних результатів показано, що стан легуючого індію – In⁻.

The crystal-chemical mechanisms of the atomic defects formation in PbTe thin films doped with In in the process of their growth from the vapour phase have been studied. The dependencies of the charge carriers concentration upon the equilibrium constants have been obtained. On the basis of the comparative analysis of the theoretical and experimental results we have shown that the In⁻ is the main charge state of In in the thin films.

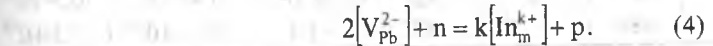
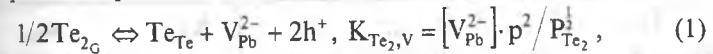
Дослідження теоретичних і експериментальних аспектів керування складом і властивостями оптоелектронних матеріалів групи A^{IV}B^{VI} має загальне практичне значення для створення фізико-хімічних основ керованого синтезу епітаксійних плівок і гетероструктур [1]. Концентрація носіїв заряду і тип провідності сполук A^{IV}B^{VI} визначаються дефектами, зв'язаними з нестехіометричністю складу і легуючими домішками [2 - 4]. Визначення умов вирощування плівкового матеріалу із задалегідь заданими властивостями базується на знанні констант рівноваги утворення атомних дефектів. Тому коректна, теоретично обґрунтована модель термодинамічної рівноваги точкових дефектів при парофазній епітаксії легованих напівпровідникових плівок надзвичайно важлива.

У літературі немає єдиної думки про механізм входження легуючого індію в структуру напівпровідників групи A^{IV}B^{VI}, його зарядовий стан [3, 5 - 9]. Так, в огляді [5] аналізуються можливості реалізації різних зарядових станів індію In⁻, In²⁻, In³⁺. Для пояснення експериментальних залежностей електрофізичних властивостей PbTe від кількості домішки індію в [6] використана модель In⁺ і In²⁺, а в [7, 8] — In⁻. Автори [3] вважають, що осадження індію з додаткового

джерела на підкладку відбувається не у вигляді парів атомарного індію, а у вигляді його більш легких сполук з телуrom InTe, In₂Te, через те, що на поверхні додаткових джерел утворюються фази цих сполук. На виникнення нової фази In₂Te₃ при легуванні індієм розчину Pb_{1-x}Sn_xTe вказують в роботах [7, 9].

Нами вивчені механізми утворення атомних дефектів у тонких плівках PbTe, легованих індієм, на основі кристалохімічної моделі квазіхімічних реакцій процесу вирощування. Плівки осаджували з парової фази методом гарячої стінки на монокристалічних підкладках – площини (111) BaF₂. Використовували два додаткових джерела пари: перший містив власний компонент - телур, другий - легуючу домішку In. У якості наважок для випаровування брали синтезовані кристали Pb_{0,52}Te_{0,48}. Температура додаткового джерела телуру T_{Te} = 640 - 680 К, парціальний тиск пари телуру P_{Te₂} = 0,8 - 4 Па, температура осадження 700 К, парціальний тиск пари індію P_{In} змінювався в межах 10⁻⁹ - 10⁻³ Па [3].

Для опису фізико-хімічних процесів вирощування плівок телуриду свинцю з парової фази і їх легування у процесі росту використано квазіхімічний метод за Крегером [10]. Вважалося, що концентрація носіїв заряду визначається двократно іонізованими вакансіями свинцю і k-кратно іонізованими m-розмірними кластерами індію, які можуть утворитися при осадженні молекул легких сполук типу InTe, In₂Te, In₂Te₃ тощо. Вплив міжвузлових атомів свинцю Pb_i, що утворюються у процесі власного розвпорядкування або при конденсації з парової фази, слід вважати несуттєвим через великий парціальний тиск парів телуру ~1Па. У вибраній моделі процес вирощування плівок описується системою наступних кристалохімічних реакцій і рівнянь:



Константи рівноваги реакцій в загальному вигляді визначаються виразом $K = K^0 \exp[-\Delta H / (kT_{\text{p}})]$, де T_p - температура осадження плівок.

Тут співвідношення (1, 2) описує рівновагу іонізованих дефектів, вільних носіїв заряду в плівках і компонент у газовій фазі при температурі конденсації T_p , (3, 4) — власну концентрацію вільних носіїв заряду й умову електронейтральності відповідно.

Концентрація дірок розраховувалась із поліноміального рівняння порядку $k+2$

$$k \cdot K_{In} \cdot P_{In}^m \cdot p^{k+2} / K_i^k + p^3 - K_i \cdot p - 2K_{Te_2, V} \cdot P_{Te_2}^2 = 0 \quad (5)$$

методом ітерацій.

Експериментально концентрація носіїв p_n вимірювалась за ефектом Холла, і з розрахованими значеннями p вона зв'язана співвідношенням

$$p_n = p - n. \quad (6)$$

З умов $p_n = 0$ можна знайти вираз, що зв'язує тиск пари телуру, що задається в процесі росту плівок, і тиск пари індію, що відповідає переходу від конденсації плівок р-типу провідності до конденсації плівок n-типу провідності ($P_{In, p-n}$):

$$\lg(P_{In, p-n}) = \lg\left(2/k \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_i^{k-1} / K_{In}\right) + 1/(2m) \cdot \lg P_{Te_2}. \quad (7)$$

Константи K_i , $K_{Te_2, V}$ і K_{In} для різних значень розмірів кластеру ($m = 1, 2, 3$) і його зарядового стану ($k = 1, 2, 3$) визначались за методом найменших квадратів. Перша пов'язана з початковим значенням холлівської концентрації p_n , друга — із тиском пари індію $P_{In, p-n}$, що відповідає інверсії типу провідності (табл.).

Таблиця

Вихідні експериментальні дані і константи кристалохімічних реакцій, розраховані для моделі In^+ .

№ зразка	T_{Te_2} , К	P_{Te_2} , Па	$P_{In, p-n}$, 10^{-6} Па	P_{H_2} , 10^{18} см ⁻³	$K_{Te_2, V}$, см ⁻⁹ Па ^{-1/2}	K_{In} , см ⁻⁶ Па ⁻¹
1	640	0,8	0,032	0,3	$0,15 \cdot 10^{54}$	$4 \cdot 10^{43}$
2	660	2	1,3	0,48	$0,45 \cdot 10^{54}$	$0,5 \cdot 10^{43}$
3	680	4	13	1.4	$2,35 \cdot 10^{54}$	$0,2 \cdot 10^{43}$

Найменший розкид значень розрахованих констант для різних зразків, як критерій вибору моделі, спостерігався для однократно

зарядженого іона In^+ (табл.). Середні значення рівні: $K_i = (7 \pm 1) \cdot 10^{35}$ см⁻⁶, $K_{Te_2, V} = (9 \pm 8) \cdot 10^{53}$ см⁻⁹Па^{-1/2}, $K_{In} = (2 \pm 2) \cdot 10^{43}$ см⁻⁶Па⁻¹. Відповідність розрахункових концентрацій носіїв заряду експериментальним проілюстрована на рисунку. Для порівняння константа K_i , розрахована згідно з даними [11] з урахуванням вкладу зони важких дірок, дорівнює 10^{36} см⁻⁶ для температури осадження 700 К.

Згідно з одержаними даними, з підвищенням тиску пари індію P_{In} спостерігається початкове зменшення концентрації дірок. При деяких значеннях P_{In} , р-п відбувається інверсія типу провідності й подальший ріст концентрації електронів. Це відповідає тому, що з ростом P_{In} збільшується концентрація іонів індію в матеріалі.

Отже, концентрація дірок до інверсії типу провідності суттєво залежить від додаткового тиску пари телуру (рис., ліві гілки), а концентрація електронів після інверсії - менше (рис., праві гілки). Крім цього, концентрація електронів для великих тисків індію змінюється за степеневим законом $p \sim P_{In}^{1/3}$.

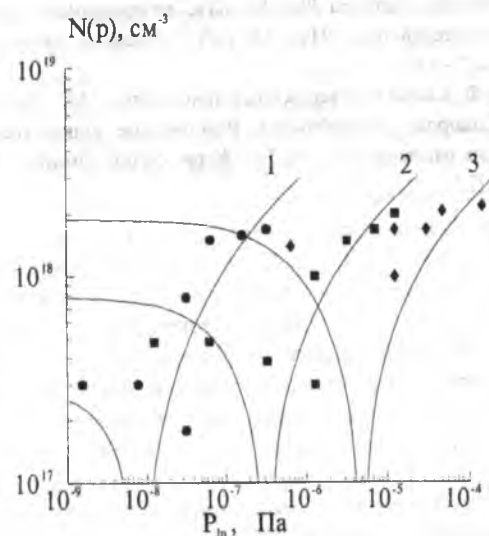


Рис. 1. Залежність концентрації носіїв заряду в плівках PbTe від тиску пари індію. Суцільні лінії - розрахункові криві для In^+ , номери кривих відповідають номерам зразків у таблиці.

1. Фреик Д.М. и др. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища шк., 1988. – 152 с.
2. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. – М.: Наука, 1975. – 195 с.
3. Гладкий С.В. и др. Свойства пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$, легированных индием // Неорган. материалы. – 1993. – Т.29. – №3. – С.333 - 336.
4. Водопьянов В.Н. и др. Комбинированное легирование эпитаксиальных слоёв твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ // Неорган. материалы. – 1996. – Т.32. – №8. С.953 - 956.
5. Lischka K. Deep level defects in narrow gap semiconductors // Physica status solidi (b). – 1986. – V.133. – №1. – P.17 - 46.
6. Абрамян Ю.А. и др. О влиянии индия на энергетический спектр $Pb_{1-x}Sn_xTe$ // Физика и техника полу проводников. – 1992. – Т.26. – №2. – С.257 - 263.
7. Немов С.А. и др. Само компенсация электроактивных примесей собственными дефектами в твердых растворах $Pb_{0,08}Sn_{0,02}Te$ // Физика и техника полупроводников. – 1992. – Т.26. – №8. – С.1493 - 1499.
8. Немов С.А. и др. Влияние квазилокальных состояний In на дефектообразование в $PbTe$ // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т.30. – №7. – С.1285 - 1292.
9. Александров О.В., Каложная Г.А., Киселева К.В., Строганкова Н.И. Исследование твёрдого раствора $Pb_{0,78}Sn_{0,22}Te$, легированного индием с низкой концентрацией носителей тока //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т.14. – №7. – С.1277 - 1279.
10. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
11. Ю.Г.Сидоров, И.В.Сабинина. Равновесные концентрации точечных дефектов в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ //Журн. физич. химии. – 1985. – Т.59. – №11. – С. 2723- 2727.

В.О.Коцюбинський, К.Б.Остафійчук, Б.І.Яворський, І.П.Яремій

МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ФЕРИТ-ГРАНАТОВИХ ПЛІВОК, ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ АЗОТУ

Аналізуються результати дослідження γ -резонансу на ядрах Fe^{57} в залежності від дози імплантації іонів азоту у монокристалічні ферит-гранатові плівки.

The research results of γ -resonance on Fe^{57} are analysed depending upon the dosage of N⁺ ion implantation in monocystal ferrite-garnet films.

Іонна імплантація монокристалічних ферит-гранатових плівок, що містять циліндричні магнітні домени (ЦМД), так звані ЦМД-плівки, застосовується для подавлення жорстких ЦМД і створення каналів їх переміщення.

Мета даної роботи полягала у встановленні загальних закономірностей трансформації магнітної мікроструктури монокристалічних ЦМД-плівок під дією іонного опромінення.

Дослідження проводились на зразках розміром 1×1 см, вирізаних з однієї плівки складу $Y_{1,76}Lu_{0,25}Sm_{0,17}Ca_{0,78}Pb_{0,04}Fe_{4,24}Ge_{0,76}O_{12}$, отриманої методом рідинної епітаксії на $Gd_2Ga_5O_{12}$ підкладці з кристалографічною площиною зрізу (111) і намагніченістю, перпендикулярною площині поверхні. Присутність іонів свинцю пояснюється тим, що епітаксія проводилась в платиновому тиглі з використанням розчинника $PbO \cdot B_2O_3$. Для збільшення величини ефекту Мессбауера в шихті використовувався Fe_2O_3 , збагачений до 8% ізотопом Fe^{57} . Товщина плівки ~ 3 мкм. Імплантація ЦМД-плівок іонами азоту з енергією 90 кеВ здійснювалася при кімнатній температурі на прискорювачі типу "Везувій" у геометрії, яка включає ефекти каналювання. Для дослідження кристалографії магнітної мікроструктури використовувалися методи двокристалічної рентгенівської дифрактометрії, резерфордівського зворотного розсіювання іонів гелію, конверсійної електронної мессбауерівської спектроскопії і математичного моделювання. Хвильовий вектор поширення гамма-променів був перпендикулярний до поверхні досліджуваних плівок.

Детальніше технологія отримання і підготовки об'єктів дослідження, а також методи дослідження описані в роботі [1]. Отримані конверсійні електронні мессбауерівські (КЕМ) спектри заліза від неімплантованої та імплантованої іонами азоту ЦМД-плівки зображені на рис.1.

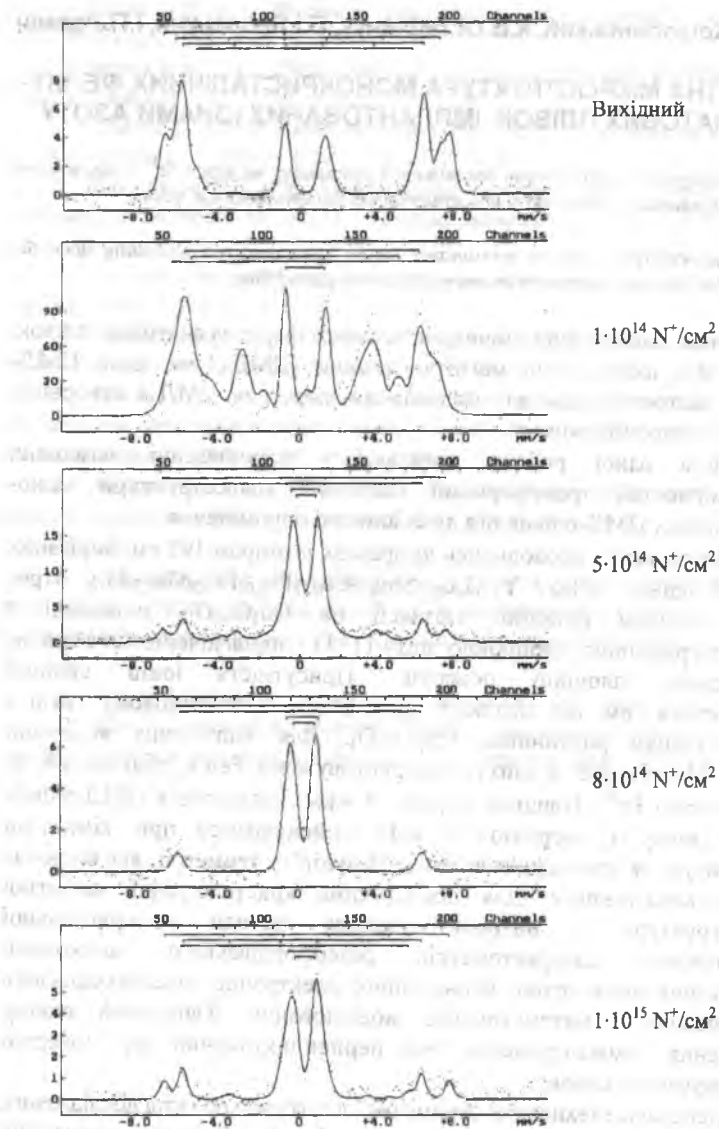


Рис.1. Конверсійні електронні мессбауерівські спектри заліза від неімплантованої та імплантованих іонами азоту ЦМД-плівки.

Математична обробка КЕМ-спектрів методом найменших квадратів дозволила розкласти їх на підспектри, які відповідають магнітоеквівалентним положенням іонів заліза у структурі гранату. Даний розклад показав, що у вихідному зразку іони заліза займають окта (а)- і тетра (d)-позиції, які в свою чергу є нееквівалентними у магнітному відношенні. Це призводить до того, що, на відміну від чистого залізо-ітрієвого гранату, КЕМ-підспектри заліза від ЦМД-плівки як в а-, так і в d-позиціях розщеплюються, і ми спостерігаємо щонайменше чотири зесманівські секстиплети з ефективними магнітними полями 444 і 410 кЕ в окта-підгратці та 373 і 335 кЕ в тетра-підгратці. Використавши відношення інтегральних інтенсивностей КЕМ-спектрів заліза в d- та а-підгратках і скориставшись виразом $\frac{n_d}{n_a} = \left(\frac{S_d}{S_a} \right) \left(\frac{f_a}{f_d} \right)$, де S_i – інтегральна інтенсивність мессбауерівського спектру, f_i – ймовірність ефекту Мессбауера для октаедричних (i=a) і тетраедричних (i=d) положень іонів заліза, було оцінено співвідношення іонів заліза в а- та d-підгратках. Відношення f-факторів для катіонів заліза в а- та d-положеннях в залізо-ітрієвих гранатах не залежить від ступеня їх заміщення і дорівнює $0,94 \pm 0,02$ при кімнатній температурі [2].

У неімплантованій плівці $\frac{n_d}{n_a} = 1,22$ (табл.) є значно меншим, ніж у чистому залізо-ітрієвому гранаті, що свідчить про домінуюче входження іонів германію в октаедричні порожнини. Менше значення ізомерного зсуву у d-підгратці в порівнянні з а-підграткою свідчить про більшу ковалентну складову хімічного зв'язку іонів заліза в d-підгратці, ніж в а-підгратці. Враховуючи геометрію зйомки мессбауерівських спектрів та кутову залежність інтенсивності другої та п'ятої ліній спектру від кута між k-хвильовим вектором γ -променів та вектором намагнічення, отримуємо, що вісь легкого намагнічення в поверхневому шарі товщиною ~ 300 нм у неімплантованій плівці має відхилення $\sim 6^\circ$ від нормалі до площини плівки.

Доза, N^+/cm^2	Δd , %	Нееквівалентні положення	H , кЕ	δ , мм/с	Q , мм/с	Γ , мм/с	Інтегральна інтенсивність, %	α , °	S_d	S_a	n_d	n_a	$\delta_a - \delta_d$, мм/с
Вихідний	-	a_1	444	0,36	0,50	0,57	25	6	1,3	1,22	0,50		
		a_2	410	0,34	0,15								
		d_1	373	0,18	0,00								
		d_2	335	0,17	0,12								
$1 \cdot 10^{14}$	1,21	a	427	0,0	0,78	0,67	24	37	2,7	2,51	-0,38		
		d_1	369	0,38	-0,28								
		d_2	320	0,1	-0,34								
		p		0,31	1,99								
$5 \cdot 10^{14}$	1,75	a	443	0,19	0,19	0,68	13	46	1,8	1,66	-0,02		
		d	369	0,21	-0,06								
		p		0,28	1,22								
$8 \cdot 10^{14}$	1,16	a	422	0,34	0,02	0,69	10	29	1,7	1,60	0,16		
		d	372	0,18	-0,03								
		p		0,27	1,24								
$1 \cdot 10^{15}$	1,05	a	441	0,39	0,15	0,72	11	23	1,5	1,41	0,32		
		d	369	0,07	0,23								
Похибка	$\pm 0,02$		± 5	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 5	± 1	$\pm 0,05$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$		

Таблиця. Параметри КЕМ-спектрів заліза від неімплантованої та імплантованих іонами азоту з енергією 90 кеВ ЦМД-плівки.

Із збільшенням дози іонної імплантації спостерігається трансформація кристалічної та магнітної структури, що знаходить своє відображення в КЕМ-спектрах заліза. Так, уже при дозі $1 \cdot 10^{14} N^+/cm^2$ у КЕМ-спектрі заліза спостерігаються інтенсивні друга та п'ята лінії, що свідчить про наведену анізотропію і появу планарної складової вектора намагніченості. Результуючий вектор намагніченості імплантованого шару досягає максимального відхилення 46° від нормалі до площини плівки при досягненні дози $5 \cdot 10^{14} N^+/cm^2$. При подальшому рості дози величина даного відхилення зменшується, і, очевидно, планарна складова тут пов'язана з перехідним шаром на межі імплантованого та непорушеного кристалу, оскільки кристалічна структура в приповерхневому шарі товщиною порядку 180 нм характеризується значною дефектністю. Це, зокрема, підтверджується

характером зміни відносної деформації (табл.) і теоретичними розрахунками профілю імплантації та профілю зміщених іонів матриці. Як видно з рис.2, довжина проєкційного пробігу іонів N^+ з енергією 90 кеВ становить $R_p=160$ нм з дисперсією $\Delta R_p=60$ нм, в той час як параметри профілю зміщених іонів матриці становлять $R_p=118$ нм і $\Delta R_p=63$ нм, тобто профіль дефектів знаходиться ближче до поверхні ЦМД-плівки, ніж профіль імплантованих іонів.

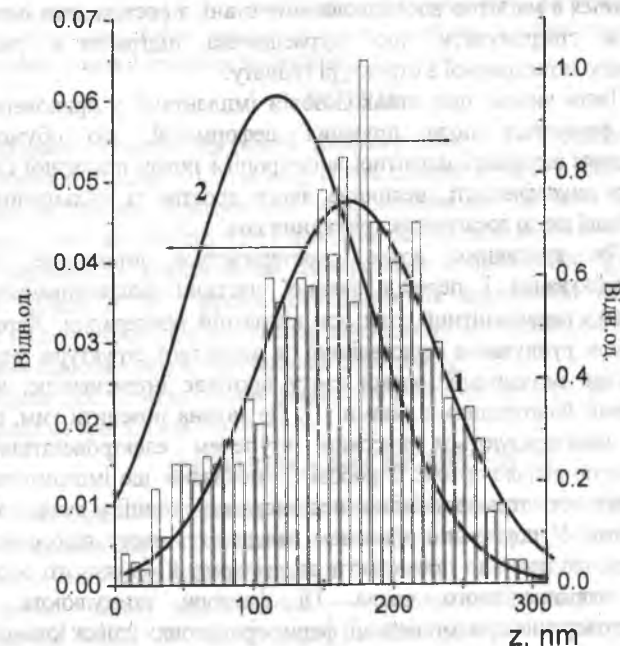


Рис.2. Профіль імплантованих іонів азоту з енергією 90 кеВ (1) та профіль зміщених іонів матриці (2).

Одночасно з ростом інтенсивності другої та п'ятої лінії КЕМ-спектрів заліза при збільшенні дози імплантованих іонів азоту в спектрах проявляється інтенсивний парамагнітний дублет. Його інтегральна інтенсивність зростає з 15 до 76% із збільшенням дози імплантації плівок з $1 \cdot 10^{14}$ до $1 \cdot 10^{15} N^+/cm^2$ відповідно (табл.).

На основі отриманого можна стверджувати, що аналогічним чином змінюється кількість парамагнітної фази в імплантованому шарі. Це

магнітне розупорядкування обумовлене структурним розупорядкуванням внаслідок радіаційного пошкодження при іонному опроміненні ЦМД-плівок, що призводить до розриву непрямих обмінних зв'язків у дефектному імплантованому шарі. Розрахунки, виконані при моделюванні процесів іонної імплантації на основі теорії ЛШШІ методом Монте-Карло, показали, що один імплантований іон азоту з енергією 90 кеВ викликає в середньому зміщення 750 атомів матриці, в той час як імплантовані іони азоту займають в основному вузли аніонної підґратки [3]. Характер зміни заселеності а- та d-підґраток іонами заліза, які знаходяться в магнітно впорядкованому стані, з ростом дози імплантації дозволяє стверджувати, що тетраедрична підґратка є радіаційно стійкішою октаедричної в структурі гранату.

Таким чином, при низькодозовій імплантації у приповерхневому шарі формується поле пружних деформацій, що обумовлюють виникнення наведеної магнітної анізотропії і появу планарної складової вектора намагніченості, величина якого зростає із збільшенням дози імплантації аж до досягнення критичних доз.

При критичних дозах спостерігається інтенсивне магнітне розупорядкування і перехід значної частини імплантованого шару (~200нм) у парамагнітний стан при кімнатній температурі. Характерно, що процес руйнування кристалічної та магнітної структури феритових плівок при імплантації іонами азоту протікає інтенсивніше, ніж при імплантації благородними газами [1]. Це можна пояснити тим, що іони азоту характеризуються високим ступенем електронегативності з валентністю рівною трьом. В роботі [3] показано, що імплантовані іони азоту займають термодинамічно нерівноважні позиції у вузлах аніонної підґратки. У порівнянні з киснем валентність азоту відрізняється на одиницю, що повинно призводити до деформації ближнього оточення і зміни координаційного числа. Ці фактори стимулюють процес дефектоутворення при імплантації ферит-гранатових плівок іонами азоту.

1. Остафійчук Б.К., Олейник В.А., Пыльпив В.М. и др. Кристаллическая и магнитная структура имплантированных слоев монокристаллических пленок железотригидрического граната.-К.: 1991.-69с. (препр. АН УССР. Ин-т металлофизики; 1.91).

2. Камзин А.С., Мальцев Ю.Н. Исследование распределения катионов в поверхностном слое и объеме пленок замещенных ферритов-гранатов // ФТТ.-1997.-т.39, №7.- с.1248-1252.

3. Остафійчук Б.К., Пыльпив В.М., Олейник В.А. и др. Структурное и магнитное разупорядочение в имплантированных ионами азота пленках железотригидрического граната до и после отжига // Письма в ЖТФ.- 1990.-т.16, в.15.-с.82-86.

ВПЛИВ РАДІАЦІЙНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК PbTe

Досліджено особливості у зміні термоелектричних параметрів тонких плівок n-PbTe при їх опроміненні гамма-квантами у вакуумі, на повітрі, а також при термічному відпалі в атмосфері кисню.

Is investigated features of a modification of thermoelectric parameters of thin films n-PbTe for want of their exposure of scales - quants in vacuo, on an air, and also for want of thermal annealing in atmosphere of oxygen.

ВСТУП

Активні елементи на основі тонких плівок PbTe функціонують у зонах активної радіації [1]. У зв'язку із цим певний інтерес представляють дослідження впливу іонізуючого випромінювання на властивості їх активних віток. В роботах [2-5] наведені результати вивчення процесів іонної імплантації, опромінення електронами й протонами кристалів і тонких плівок $A^{IV}B^{VI}$. Вплив α -частинок на електричні властивості тонких плівок халькогенідів свинцю досліджено авторами [6-8]. Сумісна дія гамма-квантів і кисню вивчалася в роботах [9, 10].

Нами досліджено вплив гамма-випромінювання на термоелектричні параметри плівок PbTe.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки PbTe вирощували з парової фази методом гарячої стінки [11]. Осадження пари проводили на аморфну поліамідну стрічку ПМ-1. Швидкість осадження плівок складала 3-9 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$, а їх товщина – 1-5 μm . Технологічні умови вирощування — температура випаровування T_B , температура стінок T_C та температура підкладок T_P — знаходилися в інтервалі: $T_B=770\text{ K}$, $T_C=800\text{ K}$, $T_P=420-590\text{ K}$. Плівки піддавалися опроміненню у вакуумі й на повітрі гамма-квантами із енергією 1,25 MeV від джерела Co^{60} інтенсивністю в каналі $10^3\text{ R}\cdot\text{s}^{-1}$. Дози опромінення доводилися до $2\cdot 10^8\text{ R}$.

Плівки PbTe, вирощені на поліаміді, характеризуються дрібнодисперсною полікристалічною структурою 0,4-0,7 μm . У деяких зразках виявлено текстуру $\langle 100 \rangle$ відносно нормалі до поверхні підкладки. Термоелектричні параметри вихідних плівок електронного типу складали: концентрація носіїв — $(5-25)\cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$; рухливість — $(2,2-2,8)\cdot 10^3\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;

коефіцієнт термо-е.р.с. — (250-300) мкВ·К⁻¹; питома електропровідність — (400-430) Ом⁻¹·см⁻¹; термоелектрична потужність — (4,5-4,9)·10⁻⁵ Вт·К⁻²·см⁻¹; термоелектрична добротність — (1,1-1,5)·10⁻³ К⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Результати досліджень дозових залежностей термоелектричних параметрів тонких плівок РbТе наведені на рис. 1, 2 і таблиці. Слід звернути увагу на суттєву відмінність питомої електропровідності σ і коефіцієнта термо-е.р.с. α плівок при опроміненні у вакуумі (рис. 1) і в атмосфері кисню (рис. 2). Так, якщо опромінення плівок гамма-квантами у вакуумі спричинює зростання σ і зменшення α (рис. 1), то радіаційна обробка плівок на повітрі веде до протилежних змін — зменшення σ і зростання α (рис. 2). При цьому, якщо термоелектрична потужність і добротність у першому випадку дещо зменшуються, то опромінення й відпал на повітрі зумовлює їх зростання (табл.).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дозову залежність електричних параметрів плівок, опроміненних у вакуумі, можна пояснити генераційно-рекомбінаційним механізмом утворення дефектів у вигляді пар Френкеля $[V_{Te}^{2+}] - [Te_i^0]$, $[V_{Pb}^{2-}] - [Pb_i^+]$ [6]. У випадку некомпенсованих зразків n-типу зміна концентрації електронів через зміну концентрації дефектів, із врахуванням їх зарядового стану, буде визначатися співвідношенням:

$$n = 2[V_{Te}^{2+}] + 1[Pb_i^+] - 2[V_{Pb}^{2-}] + 0[Te_i^0]$$

Із цього виразу стає очевидним, що результуючою дією радіаційних дефектів є збільшення концентрації електронів за рахунок переважання позитивно заряджених вакансій телуру V_{Te}^{2+} та міжвузлових атомів свинцю Pb_i^+ , які є донорами. Останнє й спричинює зростання питомої електропровідності, що спостерігається в експерименті (рис. 1).

Термоелектричні параметри тонких плівок n-RbTe

Термоелектричні параметри	$n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$\mu, 10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\alpha, \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$	$\alpha^2 \sigma, 10^{-5} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$	$Z, 10^{-3} \text{ К}^{-1}$
Вид обробки						
Початковий	8,2	2,4	295	405	4,84	1,15
Після опромінення у вакуумі ($5 \cdot 10^7 \text{ Р}$)	10,3	3,5	328	360	4,25	1,01
Після опромінення на повітрі ($5 \cdot 10^7 \text{ Р}$)	5,1	0,9	240	532	6,79	1,62
Після термічного відпалу на повітрі (350 К, 14 год.)	6,8	1,2	274	490	6,58	1,57

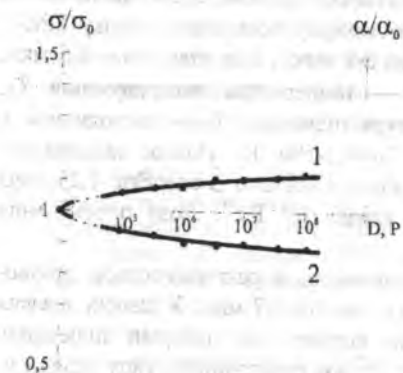


Рис. 1. Залежність відносних значень питомої електропровідності (σ/σ_0 — 1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α/α_0 — 2) тонких плівок n-RbTe від дози опромінення гамма-квантами у вакуумі.

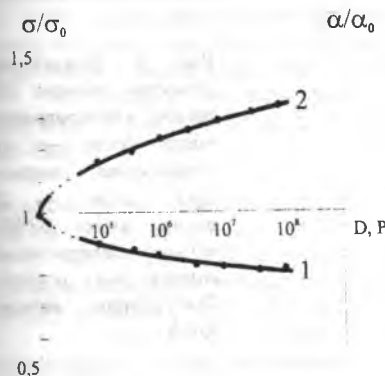


Рис. 2. Залежність відносних значень питомої електропровідності (σ/σ_0 — 1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α/α_0 — 2) тонких плівок n-RbTe від дози опромінення гамма-квантами на повітрі.

При опроміненні плівок гамма-квантами на повітрі поряд із утворенням радіаційних дефектів спостерігається ріст потенціальних бар'єрів на границях зерен за рахунок радіаційно стимульованої і термічної дифузії кисню [12-14]. Відомо, що адсорбований на поверхні плівок кисень дифундує в їх об'єм по границях зерен навіть при звичайній витримці на повітрі. Оскільки в процесі гамма-опромінення плівки нагріваються до 340-350 К [9, 10], то інтенсивність дифузії зростає. Прискоренню дифузії вже прониклого у приповерхневий шар границь зерен кисню сприяють радіаційно

стимульовані процеси. Локалізація кисню на границях зерен обумовлює як акцепторну дію, що веде до зменшення концентрації основних носіїв, так і утворення енергетичних потенціальних бар'єрів, які зменшують рухливість носіїв заряду. Іншою причиною зменшення концентрації електронів може бути радіаційно стимульована дифузія надлишкового свинцю з об'єму кристалів на поверхню плівок або границі зерен [12]. Всі ці ефекти спричинюють зменшення питомої електропровідності плівок при γ -опроміненні на повітрі (рис. 2).

Підтвердженням реальності цих процесів є аналогічна зміна електричних параметрів плівок при термовідпалі їх на повітрі (рис. 3). Зауважимо, що час відпалу є відображенням дози опромінення (відношення інтегральної дози до інтенсивності випромінювання визначає час опромінення зразків). Порівняння даних рис. 2 і 3 вказує, що характер зміни електричних параметрів плівок у двох процесах дуже подібний. Але при гамма-опроміненні за один і той самий проміжок часу їх зміна більша, ніж при самому термічному відпалі. Це підтверджує гіпотезу про радіаційно стимульовані процеси за участю кисню.

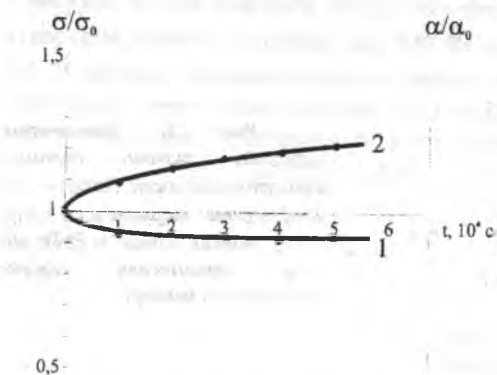


Рис. 3. Залежність відносних значень питомої електропровідності (σ/σ_0 — 1), коефіцієнта термо-е.р.с. (α/α_0 — 2) тонких плівок n -PbTe від часу ізоtermічного відпалу на повітрі. Температура відпалу 350 K.

Тепер про зміну інших термоелектричних параметрів плівок. Зменшення коефіцієнта термо-е.р.с. при опроміненні у вакуумі пов'язане, в основному, з його концентраційною залежністю (концентрація електронів зростає). Зростання ж α при опроміненні й термічному відпалі плівок на повітрі можна пояснити тим, що кисень діє як домішка, зв'язуючи на поверхні вільні та валентні електрони з об'єму зразка. При цьому всі енергетичні рівні напівпровідника викривляються таким чином, що рівень Фермі наближається до валентної зони і біля вільної поверхні

утворюється область просторового заряду, збіднена електронами [14]. Крім того, внаслідок сильно розвинутої в плівках мозаїчної структури, на границях зерен утворюються потенціальні бар'єри, які також змінюють енергетику поверхні, селективно впливаючи на носії заряду.

1. Плёночные термоэлементы. Физика и применение/ Гольцман Б.М., Дашевский Э.М., Кайданов В.Н. и др.—М: Наука, —1985. —232 с.
2. Palmeshofes L. Ion implantation in IV-VI semiconductors// Appl. Phys. — 1984. —V. A 34. —№ 3. —P. 139-153.
3. Исследование влияния облучения быстрыми электронами на электрофизические свойства PbSnSe/ Зломанов В.П., Ладьгин Е.А., Пирогов Б.П. и др.// Физика и техника полупроводников. —1985. —Т. 19. —Вып. 1. —С. 51-57.
4. Wang C.C., Tao T.F., Sukier T.W. Proton bombardment and isochronal annealing of p-type PbSnTe// J. Appl. Phys. —1974. —V. 45. —№ 9. —P. 3981-3987.
5. Электрофизические и рекомбинационные характеристики кристаллов Pb1-XSnXTe(Se) облучённых электронами/ Брудный В.Н., Войцеховский А.В., Кривов И.А. и др.// Физика и техника полупроводников. —1978. —Т. 12. —Вып. 8. —С. 1495-1498.
6. Образование радиационных дефектов в пленках PbSe при облучении альфа-частицами/ Фреик Д.М., Салий Я.П., Межиловская Л.И. и др.// Физика и техника полупроводников. —1989. —Т. 23. —Вып. 6. —С. 1015-1018.
7. Релаксация и накопление радиационных дефектов в эпитаксиальных слоях PbTe при альфа-облучении/ Фреик Д.М., Миколайчук А.Г., Огородник Я.В. и др.// Физика твердого тела. —1990. —Т. 32. —№ 9. —С. 2742-2745.
8. Распределение радиационных дефектов в пленках PbSe при альфа-облучении/ Фреик Д.М., Салий Я.П., Фреик А.Д. и др.// Письма в ЖТФ. —1989. —Т. 15. —Вып. 23. —С. 49-53.
9. Атакулов Ш.М., Конанбаев Н.М. Влияние γ -облучения на термоэлектрические свойства пленок n -PbTe// Журн. технич. физики. —1980. —Т. 56. —Вып. 7. —С. 1430-1431.
10. Атакулов Ш.М., Конанбаев Н.М. Электрические свойства поликристаллических плёнок n -PbTe при γ -облучении// Физика и техника полупроводников. —1987. —Т. 21. —Вып. 1. —С. 150-152.
11. Фреик Д.М. Получение слоёв соединений AIVBVI с заданными параметрами методами квазизамкнутого объема// Неорган. материалы. —1982. —Т. 18. —№ 8. —С. 1237-1247.
12. Палатник Л.С. и др. Исследование термо-э.д.с. плёнок халькогенидов свинца// Неорган. материалы. —1981. —Т. 17. —№ 6. —С. 958-961.
13. Бойков Ю.А., Кутасов В.А. Электрофизические свойства поликристаллических плёнок теллурида свинца// Физика твердого тела. —1983. —Т. 28. —№ 1. —С. 3489-3491.
14. Вплив кисню на термоелектричні властивості тонких плівок телуриду свинцю/ Межиловська Л.Й., Прокопів В.В., Перкатюк І.Й. та ін.// Фізика і хімія твердих: тіл. Вісник Івано-Франківського крайового відділення УФТ та Прикарпатського університету. —1999. —№ 2. —С. 94-101.

Р.М. Федорак

ОКАЛИНОСТІЙКІСТЬ ЗАЛІЗНЕГО ТА ЦЕМЕНТОВАНОГО СПЛАВУ VT1

Наведено результати дослідження окалинистійкості карбідного (TiC) та інтерметалідного (Fe₂Ti) дифузійних покриттів на титані VT1. Експериментально встановлено суттєве підвищення жаростійкості залізного й цементованого сплаву титану VT1 в режимі термоциклювання навколо точки фазового перетворення Ti (882 °C).

The results of research on resistance to oxidation of firm coverings on titanium VT1, formed in result diffusion of iron and carbon in titanium are given. Essential increase of heat resistance of titanium VT1 with firm coverings put by method of diffusion in mode of fluctuation of temperature around of point of the phase transformation Ti (882 °C) experimentally is revealed.

Покриття із карбиду титану й титаніду заліза створювалися шляхом дифузійного залізнення газофазовим методом в одному випадку та цементацією із стандартного карбюризатора в другому протягом 5 год [1]. Випробування покриттів на окалинистійкість проводилися в атмосфері повітря при 500 °C, 700 °C та 900 °C. Через кожні 30 хв зразки зважувалися й визначався приріст маси, як результат окислення їх поверхні.

На рис. 1 наведені залежності приросту маси на одиницю поверхні від часу окислення зразків титану, які попередньо піддавалися залізненню й цементації в режимі термоциклювання (а, в) та ізотермічного дифузійного насичення (б, г) при 850 – 950 °C та 1100 °C відповідно. Для порівняння на рис. 2 зображені криві окалинистійкості нелегованого титану VT1 при тих самих температурах випробування [2].

З рис. 1, 2 видно, що окалинистійкість VT1 з дифузійним покриттям майже на порядок вища порівняно зі сплавом без покриття, особливо при температурах окислення вище 700 °C. Зокрема, жаростійкість залізного й цементованого шару титану, одержаного при термоциклюванні, вища за жаростійкість такого ж шару, одержаного в режимі ізотермічного насичення при 1100 °C (відповідно в 1,6 і 1,4 раза).

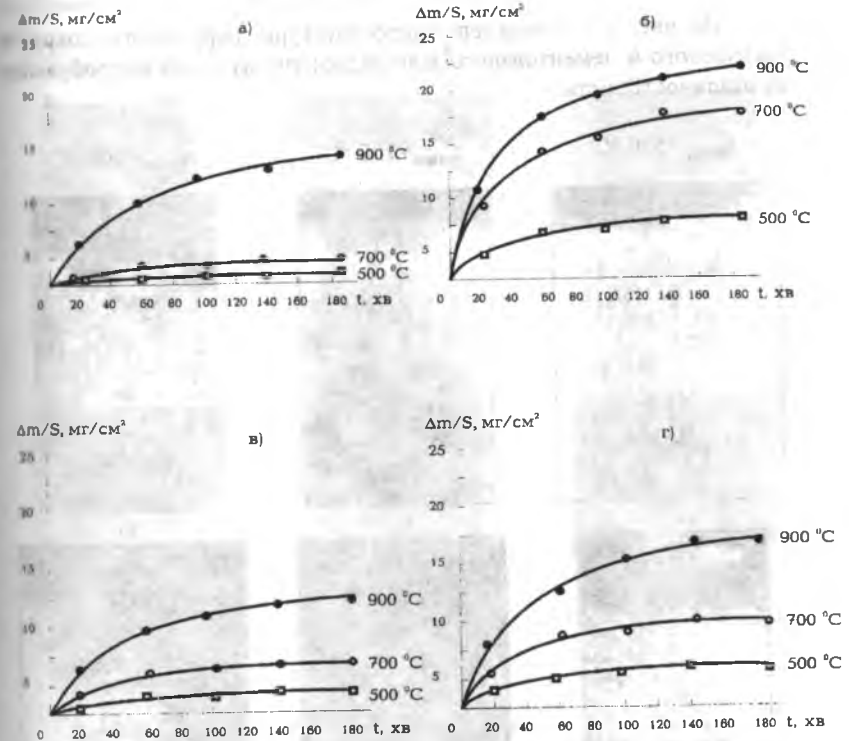


Рис. 1. Окалинистійкість титану: а, б – залізного в режимі термоциклювання 850 – 950 °C та ізотермічній витримці при 1100 °C; в, г – цементованого при 850 – 950 °C і 1100 °C.

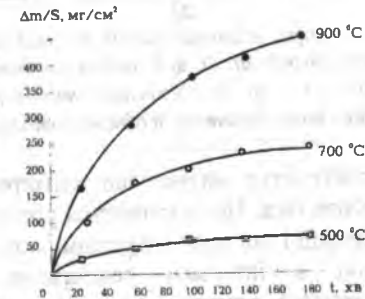


Рис. 2. Окалинистійкість нелегованого титану VT1.

На рис. 3 і 4 наведені мікроструктури дифузійного покриття (залізного й цементованого відповідно) титану після випробування на окалиностійкість.

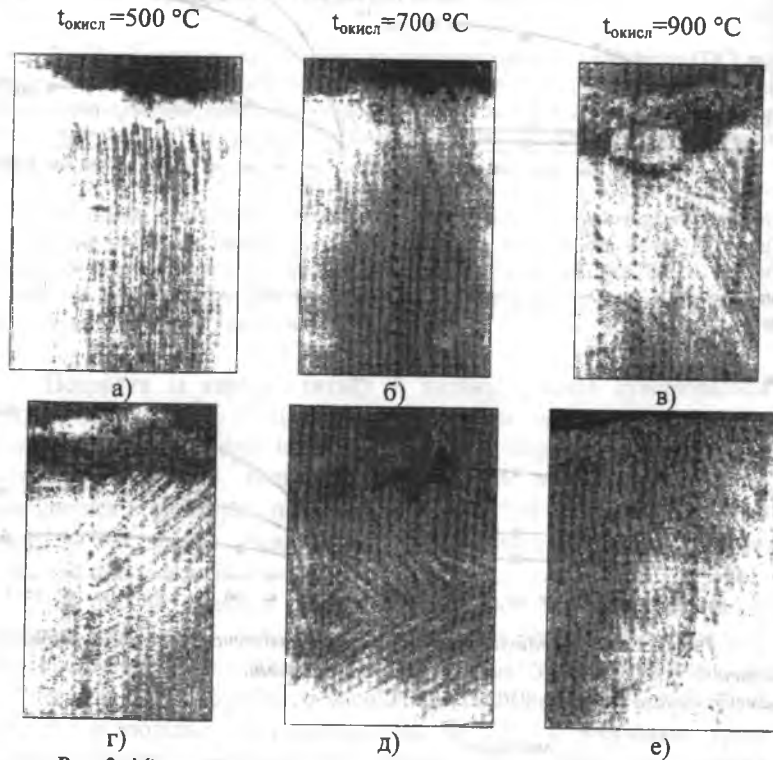


Рис. 3. Мікроструктура залізнених зразків ВТ1 після окислення протягом 3 годин при різних температурах: а), б), в) – залізнений титан в режимі термоцикловання (850 – 950 °С) і г), д), е) – залізнений титан при постійній температурі 1100 °С (час дифузійного насичення в обох випадках – 5 год). $\times 115$.

З фотографій мікроструктур видно, що характер окислення цих зразків суттєво відрізняється. Це пояснюється різницею у формуванні структури при цементації і залізненні в режимі ізотермічної витримки та термоциклованні в інтервалі температур, який охоплює температуру поліморфного перетворення титану (882 °С). В режимі термоцикловання

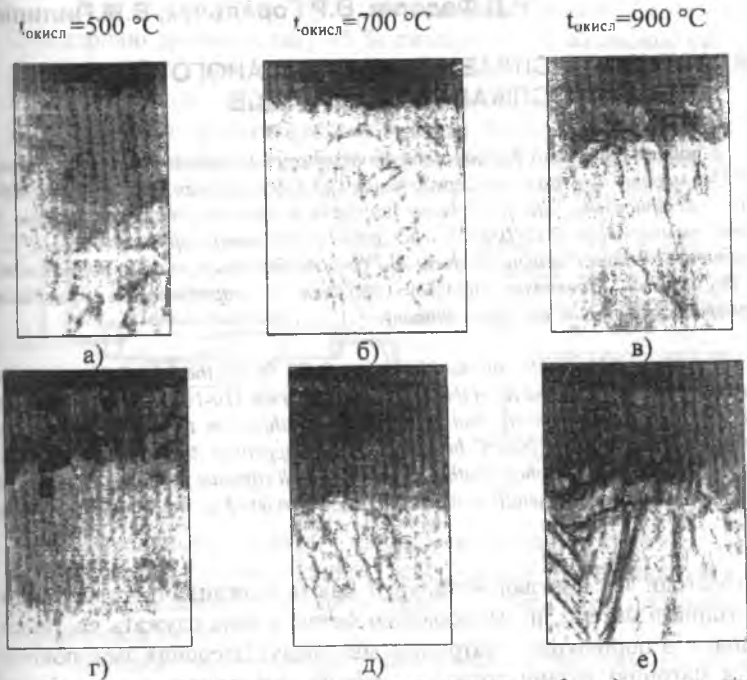


Рис. 4. Мікроструктура окисленого протягом 3 годин при різних температурах цементованого титану ВТ1: а), б), в) – цементований титан в режимі термоцикловання (850 – 950 °С) та г), д), е) – цементований титан при постійній температурі 1100 °С (час дифузійного насичення в обох випадках – 5 год). $\times 115$.

структура приповерхневого шару характеризується більш рівномірним фазовим та хімічним складом по глибині і досить плавним переходом від покриття до основи, на відміну від покриття, одержаного при ізотермічному дифузійному насиченні [3].

Отже, цементація і залізнення сплаву ВТ1 значно підвищує його окалиностійкість і зростає жаростійкість покриття одержаних в режимі термоцикловання, що прямо пов'язано з особливостями структуроформування в процесі дифузійного насичення, здійсненого в різних режимах.

1. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Покрyтия из тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1964. – 108 с.

2. Минкевич А. И. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1965. – 400 с.

3. Федорак Р. М. Дифузійне залізнення та цементація титану //Металознавство та обробка металів. – 1998. – Вип. 4. – С. 52–54.

В.Д.Федорів, В.Р.Горальчук, В.М.Пилипів

ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ Ti-Al, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ СПІКАННЯ ІЗ ПОРОШКІВ

В роботі проведено дослідження особливостей кінетики спікання системи Ti(95% за масою)-Al в захисних середовищах CO і Ar в межах температур (510-1000)°C. Встановлено, що рідкофазне спікання в режимі термоцикування в області температур (810-1000)°C, на відміну від твердофазного ($t=510^{\circ}\text{C}$), призводить до повного зникнення фази Al і супроводжується ростом пористості, яка обумовлена кінетикою процесу спікання – зародженням кристалів інтерметаліду TiAl_3 в об'ємі зерна титану.

Investigated by emetic of the synthesis of (95 % by the mass)-Al system in protective atmosphere CO and Ar in the temperature interval 510-1000 °C was developed in the article. Was established, that liquid phase synthesis in termocycle regime in temperature interval (810-1000)°C brought to the disappeared Al-phase and the pore increase, ot unlike for solid phase synthesis on $t=510^{\circ}\text{C}$. It stipulate for emetic of synthesis process, because the intermetall cristallites TiAl_3 engendered in the middle of titanium particles.

Методи порошкової металургії дають можливість створювати композиційні матеріали, зміцнюючою фазою в яких служать частинки міцнішого в порівнянні з матрицею матеріалу. Введення зміцнюючої фази в матрицю титану дозволяє значно покращити властивості матеріалу. Так, наявність інтерметалідів в титановій матриці підвищує зносостійкість, твердість та міцність. В такій якості можна використовувати сплави Ti-Al. Алюміній є прекрасним зміцнювачем титану, який забезпечує підвищення міцності без суттєвого пониження в'язкості, коли вміст його складає до 5,5 %; при більшій концентрації сплави стають крихкими.

Найкращі механічні характеристики при інших рівних умовах досягаються при спіканні системи Ti-Al у вакуумі <0,13 Па [1], оскільки титан та алюміній на повітрі досить активно окислюються, і при певних критичних розмірах частинок процес стає вибухонебезпечним. Тому актуальною є проблема розробки ефективних і недорогих способів отримання титан-алюмінієвих сплавів методами порошкової металургії в умовах, які не вимагають наявності високого вакууму.

Метою роботи було вивчення впливу температури спікання і часу витримки на фазовий склад та властивості системи Ti-Al, отриманої в середовищах інертного газу (технічного аргону) та активованого вугілля.

Для дослідження було виготовлено зразки системи Ti-Al. Циліндричні зразки складу 95 % титану та 5 % алюмінію (за масою) розміром 10x15 мм готували пресуванням суміші порошку титану ПЖІМ-3 розміром частинок менше 150 мкм і алюмінієвої пудри ПАП-2. Зусилля пресування зразків складало 15000 кПа.

Для спікання в атмосфері інертного газу нами було використано установку, схематичне зображення якої представлено на рис. 1.

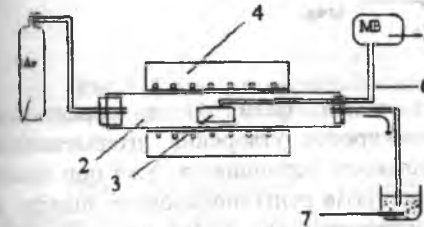


Рис. 1. Схематичне зображення установки для спікання зразків в атмосфері інертного газу:

- 1 – балон з технічним аргоном.
- 2 – кварцева трубка,
- 3 – зразок, 4 – електроніч,
- 5 – мілівольтметр,
- 6 – термопара,
- 7 – масляний затвор.

Оскільки в технічному аргоні наявна значна кількість домішок, в тому числі і атомів кисню, то з метою запобігання активного процесу окислення в процесі спікання швидкість протікання газу дорівнювала нулю.

Спікання в середовищі активованого вугілля проводили в сталевих щільно закритих контейнерах.

Фазовий склад зразків досліджувався методом рентгеноструктурного аналізу з використанням $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання на дифрактометрі ДРОН-3.0. Металографічний аналіз проводився з допомогою метало-мікроскопа ММР-2Р та мікротвердоміра ПМТ-3.

Якісний аналіз рентгенограм, отриманих від зразків, спечених ізотермічно при 510 °C в інертному газі, показав наявність ліній, що відповідають твердому розчину $\alpha\text{-Ti}$, Al, інтерметаліду TiAl_3 та оксиду Al_2O_3 . З метою аналізу динаміки процесу спікання проведено аналіз зміни складу системи Ti-Al в залежності від часу спікання (рис. 2). Характер зміни кількості утворених в результаті спікання фаз оцінювався порівняно з α -фазою титану, прийнятою за 100%. Оцінка проводилася за відношенням максимальних інтегральних інтенсивностей дифракційних кривих. З одержаних результатів видно, що кількість фази зменшується, а кількість інтерметаліду TiAl_3 і оксиду Al_2O_3 збільшується з часом відпалювання. Об'ємний ріст фази Al_2O_3 вказує на те, що технічний аргон при цій температурі виконує роль захисного середовища в недостатній мірі.

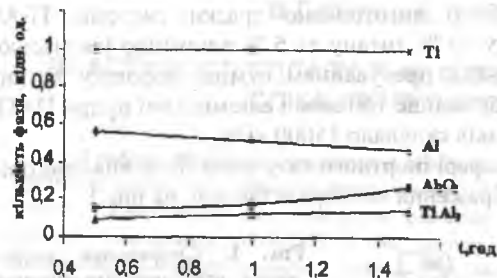


Рис. 2. Динаміка зміни фаз при ізометричному спіканні ($t=510^{\circ}\text{C}$) системи Ti-Al.

Спікання при наявності рідкої фази Al в середовищі активованого вугілля прискорює процес утворення інтерметалідів TiAl₃, ріст яких пропорційний кількості термоциклів. Уже при трьох термоциклах, як випливає із результатів рентгенофазового аналізу, в системі Ti-Al не виявлено непрореагованого алюмінію – частина алюмінію утворила інтерметалід TiAl₃, частина розчинилася в матриці титану, утворивши твердий розчин, частина прореагувала з киснем, утворивши Al₂O₃. Ріст кількості термоциклів не призводить до росту фази Al₂O₃. Це ще раз підтверджує той факт, що після трьох термоциклів у зразку вже не існує фази алюмінію. Аналіз рентгенограм вказує на те, що подальший процес відпалу приводить лише до активізації процесу окислення титану з утворенням фази TiO₂-рутил. Таким чином, можна стверджувати, що для спікання системи Ti-Al в області температури поліморфного перетворення титану достатньо обмежитися незначною кількістю термоциклів, оскільки на цій стадії спікання увесь алюміній встигає прореагувати.

В зразку, який спечений в атмосфері аргону термоциклованням в області температури фазового переходу титану, наявні три фази: TiAl₃, Al₂O₃ та значна кількість фази TiO₂. Відсутність ліній α -Ti на дифрактограмі вказує на можливість ствердження (в межах точності методу) того, що титан прореагував повністю з утворенням інтерметалідів та рутилу TiO₂. Утворення значної кількості рутилу обумовлено, очевидно, наявністю високої концентрації кисню в технічному аргоні та значною концентрацією адсорбованого кисню на поверхні частинок титану.

На основі визначення лінійних розмірів та ваги спечених пресовок знаходили їх кінцеву пористість η (рис.3).

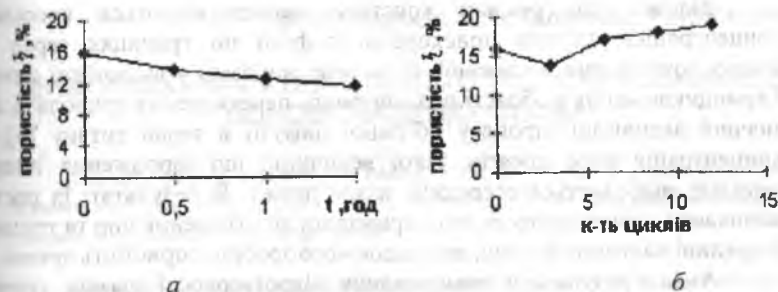


Рис. 3. Залежність пористості зразків, спечених ізометрично при 510°C , від часу відпалу (а) і термоциклованих в межах $850-1000^{\circ}\text{C}$ від кількості термоциклів (б).

При ізометричному спіканні з ростом часу витримки відбувається усадка зразка. Рідкофазне спікання системи TiAl приводить до збільшення об'єму зразків із ростом кількості термоциклів. Відомо [2], що кінцева пористість пресовок η пов'язана із початковою η_0 та концентрацією алюмінію C , прореагованого з титаном, співвідношенням $\eta = \eta_0(1 - C)$. Концентрація прореагованого з титаном алюмінію зростає в залежності від розмірів фракції титану при сталій температурі відпалу і при $t=700^{\circ}\text{C}$ для фракції 45 мкм становить 30 атомних відсотків. Оскільки в нашому випадку уже при трьох термоциклах алюміній прореаговує повністю, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу, то виникає питання – за рахунок чого ж зростає пористість зразків з ростом кількості термоциклів?

Металографічний аналіз зразків, спечених при наявності рідкого алюмінію, показав наявність в них фаз твердого розчину алюмінію в титані, тонкого шару інтерметалідів, а також пор овальної форми, які утворилися на місці частинок алюмінію, що продифундував в матрицю титану. З ростом кількості термоциклів збільшується кількість тріщин всередині частинок титану, по яких, очевидно, і дифундує рідкий алюміній.

Ріст зразків і розтріскування частинок титану можна пояснити механізмом утворення інтерметалідів. Оскільки утворення інтерметаліду пов'язане із суттєвим збільшенням об'єму, внутрішні шари інтерметаліду терплять напругу стиску, а верхні – розтягу. У зв'язку з низькою пластичністю інтерметалід руйнується при досягненні величини напруг границі міцності.

Відомо, що реальні кристали характеризуються високою концентрацією шляхів прискореної дифузії по границях зерен в місцях розміщення дислокації. Ці шляхи пов'язані у відповідні сітки. Термоциклування в області поліморфного перетворення приводить до значної активізації процесу об'ємної дифузії в зерна титану [3], і концентрація його досягає такої величини, що зародження інтерметаліду відбувається всередині зерен титану. В результаті їх росту виникають значні напруги, які і приводять до утворення пор та тріщин всередині частинки титану, внаслідок чого зростає пористість зразка.

Аналіз результатів вимірювання мікротвердості зразків, спечених при наявності фаз рідкого алюмінію, вказує на наявність трьох суттєво відмінних за мікротвердістю фаз: 160-200 кГс/мм^2 ; 1600-2100 кГс/мм^2 ; 280-380 кГс/мм^2 .

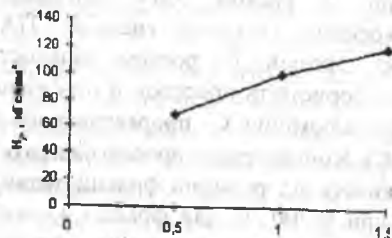


Рис.4. Залежність мікротвердості фази α -Ti в зразках Ti-Al, спечених ізотермічно при 510 °C в аргоні, від часу.

Перша фаза відповідає твердому розчину алюмінію в титані. Вміст другої фази незначний і її можна ідентифікувати як карбід титану, третя фаза – інтерметаліди титану (табличні значення TiAl – 280 кГс/мм^2 , TiAl₃ – 600 кГс/мм^2) [4].

Аналіз результатів вимірювання мікротвердості зразків, спечених ізотермічно при 510 °C в захисному середовищі аргону, показав зростання мікротвердості зерен титану (рис. 4), що пов'язано із відносним збільшенням вмісту інтерметалідів в зразку та його усадкою.

1. Гуляев А.П. *Металловедение*. – М.: Металлургия, 1968. – 261 с.
2. Савицкий А.П., Бурцев Н.Н. Рост брикетов при жидкофазном спекании // *Порошковая металлургия*. – 1979. – №2. – С.29-33.
3. Эпик А.П., Мельник П.И., Шлюко В.Я. Роль термоэффектов в спекании порошковых смесей металлов /Применение порошковой металлургии для изготовления деталей и инструментов (тезисы докладов научно-технического семинара, г. Ереван, 1986 г.). – С.23-24.
4. Иваненко А.А. *Твердость /Справочник*. К.: Наук. думка, 1968. – 48 с.

М.Ф.Павлюк, М.В.Калинюк, Р.І.Запухляк

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА

Вивчені тверді розчини на основі SnTe у потрібній системі Sn-In-Te. Встановлено, що при 2,8 ат. % In твердий розчин Sn_{0,984}Te-In₂Te₃ має максимальні значення термоелектричності $\alpha^2 S$.

The rigid solutions because of SnTe at a triple system Sn-In-Te are investigated. It is established, that at 2,8 at. % In the rigid solution Sn_{0,984}Te-In₂Te₃ has maximum values thermoelectric of power $\alpha^2 S$.

ВСТУП

Сполуки групи A^{IV}B^{VI} — перспективні напівпровідникові матеріали для різних областей науки і техніки [1-3]. Велика галузь застосування халькогенідів свинцю й олова — термоелектричні пристрої, які працюють в широкому інтервалі температур (від кімнатної до 800-900 К) [4-5]. У даний час створені й розробляються термогенератори, які використовують тепло ядерних реакторів, радіоізотопні джерела, сонячне тепло, тепло газових пальників. Плівкові термоелектричні пристрої знайшли застосування як ефективні датчики потужності електромагнітного випромінювання надвисоких частот.

У літературі є достатня інформація, яка стосується вивчення твердих розчинів на основі SnTe [4, 5]. Однак відсутні дані, які б визначали їх характеристики з метою використання для термоелектричних перетворювачів. У даній роботі наведені результати експериментальних досліджень твердих розчинів SnTe-InTe та SnTe-In₂Te₃.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тверді розчини одержували із розплаву методом Бріджмена [5]. Загартовані із розплаву в крижаній воді зразки відпалювали при 550 К 400 год. Після загартування зразків у крижаному розчині кухонної солі вимірювали коефіцієнт термо-е.р.с. (α) і електропровідність (σ), а за вимірними даними обчислювалась термоелектрична потужність ($\alpha^2 \sigma$).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з даними робіт [6, 7], утворення твердих розчинів на основі SnTe супроводжується одночасним введенням у кристалічну ґратку

розчинника атомів In і Te, які локалізуються відповідно в катіонній і аніонній підгратках. Зміна кількісного співвідношення цих компонент повинна спричинити зміну типу утворюваних твердих розчинів. Так, для SnTe-InTe найбільш імовірно утворення твердих розчинів заміщення. Введення надлишкового числа аніонів у системі SnTe-In₂Te₃ спричинює утворення розчинів заміщення з вакансіями в катіонній підгратці. При введенні надлишкового числа катіонів механізм утворення твердих розчинів визначається дефектністю катіонної підгратки вихідної сполуки.

Заміна атомів при утворенні твердих розчинів призводить до закономірної зміни концентраційних залежностей α і σ . Так, для перерізу SnTe-InTe значення α (рис. 1 — крива 1) проходить через екстремум при малих концентраціях In, після чого монотонно зменшується. Для перерізу SnTe-In₂Te₃ величина термо-е.р.с. зростає до 80 мкВ/К (вміст індію при цьому становить 2,8 ат. %), після чого виходить на насичення (рис. 2 — крива 1). Для електропровідності σ спостерігається дещо інша залежність. Для першого перерізу електропровідність спадає близько до $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (вміст індію при цьому близько 1,2 ат. %), після чого починає монотонно зростати (рис. 1 — крива 2). Такі залежності α і σ для перерізу SnTe-InTe не призводять до особливих змін концентраційної залежності термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$.

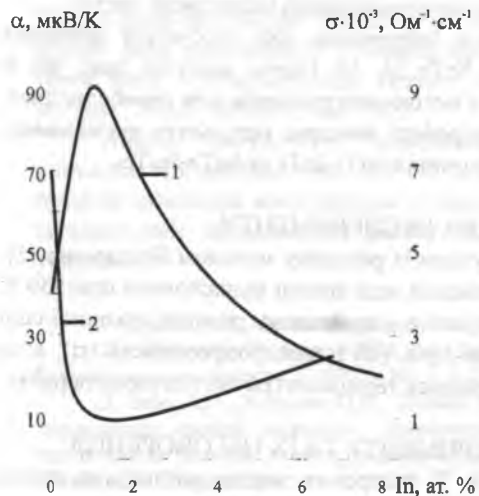


Рис. 1. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. α (крива 1) і електропровідності σ (крива 2) від складу сплаву Sn_{0,984}Te-InTe.

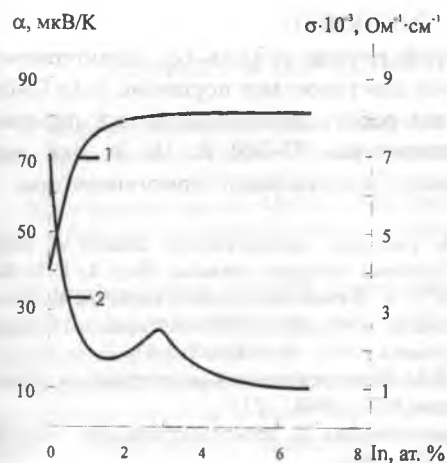


Рис. 2. Залежність коефіцієнта термо-е.р.с. α (крива 1) і електропровідності σ (крива 2) від складу сплаву Sn_{0,984}Te-In₂Te₃.

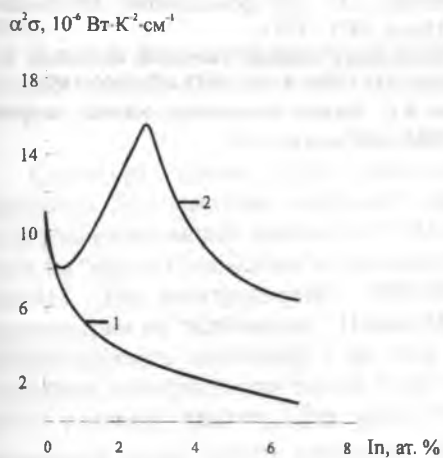


Рис. 3. Залежність термоелектричної потужності від складу сплавів: крива 1 — Sn_{0,984}Te-InTe, крива 2 — Sn_{0,984}Te-In₂Te₃.

Пона також монотонно спадає із ростом вмісту індію як і α і σ (рис. 3 — крива 1). Для другого перерізу при концентраціях 2,5-3 ат. % $\alpha^2 \sigma$ має максимум, що свідчить про кращі термоелектричні властивості цього твердого розчину (рис. 3 — крива 2). Останнє зв'язано з тим, що при визначених концентраціях індію електропровідність також має деякий максимум (рис. 2 — крива 2).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що твердий розчин $\text{SnTe-In}_2\text{Te}_3$ характеризується кращими термоелектричними властивостями порівняно із SnTe-InTe і може бути використаний для роботи термоелектричних перетворювачів при понижених температурах 77-300 К. На їх базі можна створювати термопари, а також багатокаскадні термогенератори.

1. Сизов Ф.Ф. Твердые растворы халькогенидов свинца и олова и фотоприемники на их основе// Зарубежн. электрон. техника. -Вып. 4.- С.31-48.
2. Бойкин Н.И., Кутолин С.А. Физико-химические свойства соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, сегнетоэлектриков и основы изготовления ИК-приемников// Обзоры по электрон. технике. Микроэлектроника. -1979. -№1(615).- С.3-67.
3. Раренко И.М., Фреик Д.М. Полупроводниковые материалы и приборы инфракрасной техники.- Черновцы: ЧГУ. -1980.- 123 с.
4. Анатъчук Л.И. Термoeлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. - К.: Наук. думка, 1979.- 768 с.
5. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. - М.: Наука, 1975.- 195 с.
6. Рогачева Е.И. и др. Особенности твердых растворов на основе SnTe в системе Sn-In-Te // Неорган. материалы.- 1976.- Т. 12.- №11.- С. 1960-1963.
7. Глазков В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. -М.: Наука.- 1967.- 226 с.

О.П.Поплавський

СТРУКТУРА ПОРИСТИХ ПЛІВОК MgO

У роботі використані різні технології для нанесення плівок MgO . Методами електронної мікроскопії досліджена структура плівок.

Different technologies for MgO thin films epitaxy were used in this work. The structure of films was investigated by method of electron microscopy.

Важливе місце в сучасній фізиці тонких плівок займає проблема залежності їх властивостей від структури, яка визначається технологічними умовами.

Потреба в плівках різної товщини вимагає використання певних технологічних методів, в тому числі методів нанесення порошкових покриттів. Необхідність нанесення плівок на підкладки різної конфігурації суттєво впливає на структуру і механічну міцність плівок.

У роботі досліджено структуру плівок MgO , отриманих різними методами на суцільній та сітковій підкладках.

Методика дослідження

Структуру плівок MgO дослідили методом електронної мікроскопії. Для вивчення морфології поверхні плівок використали растровий електронний мікроскоп YSM-35. Дослідження структури плівок на "просвіт" здійснили за допомогою електронного мікроскопа Tesla-613. На електроннографі ЕМР-100 були зроблені знімки електроннограм на "відбивання". Плівки MgO наносили на підкладки з полікристалічного молібдену і на скол (100) монокристалів NaCl . Розрахунок електроннограм плівок MgO здійснили з використанням золота у якості еталона. Для цього на плівку MgO у вакуумі напилювали плівку золота товщиною 100-200 Å і знімали подвійну електроннограму. На рис. 1 зображені електроннограми плівок MgO і золота. Плівки MgO полікристалічні, з випадковою орієнтацією зерен. Розрахунок електроннограм показав, що міжплощинні віддалі відповідають табличним значенням для монокристалів MgO .

Структура плівок, отриманих методом електрофорезу

Метод електрофорезу дає можливість отримати порошкові плівки MgO з доброю механічною міцністю. Цей метод можна

використовувати для нанесення плівок на поверхні різної конфігурації [1].

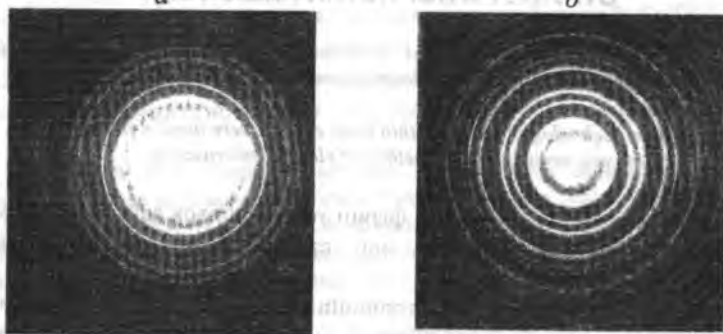


Рис.1. Електронограми плівок MgO (а) і золота (б).

Структура плівок MgO, отриманих методом електрофорезу, залежить від складу суспензії, умов нанесення й осушування плівок. Нанесення плівок без полімера сприяє утворенню тріщин і нерівностей (рис. 2,а). При використанні суспензії з полімером і однаковим розміром частинок (менше 0,05 мкм) ми отримали пористі плівки волокнистої структури (рис. 2,б).

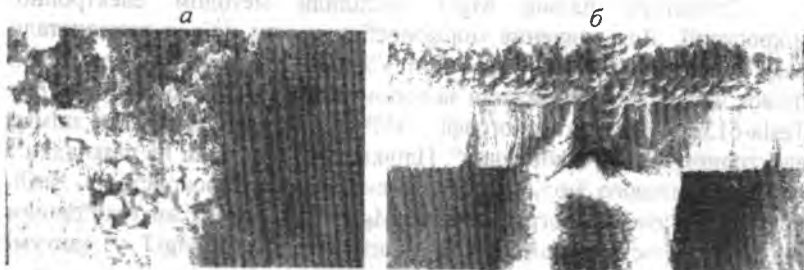


Рис. 2. Мікроструктура плівок MgO, нанесених методом електрофорезу:
а) без полімера (1000);
б) з полімером (x1100).

Структура плівок, отриманих окисленням магнію на повітрі

При тиску повітря в одну атмосферу магній запалюється при температурі 623 °С. Утворення окису відбувається в умовах вільного росту частинок, і в результаті утворюються кубічні кристалики у вигляді білого диму. Для збільшення механічної міцності потік частинок окису магнію примусово направляли на підкладку [2].

Плівки MgO мали відносну густину 10-15 % і розміри кристаликів до 1 мкм (рис. 3).



Рис. 3. Мікроструктура плівок MgO, отриманих окисленням магнію на повітрі (x3000).

Структура порошкових плівок MgO

Для нанесення порошкових покриттів різної густини використовується метод пульверизації суспензії. Але такі плівки механічно не стійкі. Для отримання однорідних порошкових плівок використано пристрій для аерозольного нанесення плівок при розпиленні суспензії [3]. Плівки мали відносну густину 15-45 % і були однорідними по поверхні (рис. 4).

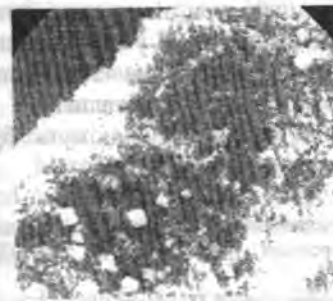


Рис. 4. Структура плівок MgO, отриманих аерозольним методом (x3000).

Структура плівок, отриманих методом ВЧ іонно-плазмовим розпиленням

Перевагою методу ВЧ іонно-плазмового розпилення є те, що склад плівок такий самий, як і розпилюваного катода. В плівках, отриманих цим методом, можливе порушення стехіометрії складу [4]. Структура плівок MgO залежить від температури підкладки і складу газу, в якому відбувається нанесення. На рис. 5 зображена структура

плівок, напилених у середовищі аргону при температурі підкладки 420 К. Плівки, напилені в середовищі суміші аргону і 10 % кисню при температурі підкладки 420 К, володіють текстурою (рис. 6).

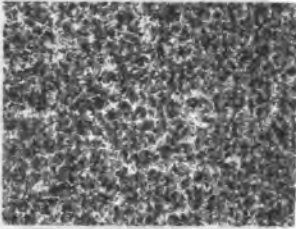


Рис. 5. Мікроструктура плівок MgO, напилених у середовищі аргону (x6900).



Рис. 6. Електроннограма плівок MgO, напилених у середовищі суміші аргону і 10 % кисню.

Висновки

1. Плівки MgO, нанесені розглянутими в роботі методами, мають полікристалічну структуру без переважаючої орієнтації кристаликів. Відносна густина плівок у залежності від умов нанесення знаходиться в межах від 10 до 80 %.

2. Методом електрофорезу отримані плівки MgO волокнистої структури.

3. Структура плівок MgO, нанесених методом ВЧ іонно-плазмового розпилення залежить від температури підкладки і складу газу, в якому відбувається напылення. Напыленням у середовищі із суміші аргону й 10 % кисню при температурі підкладки 420 К і вище отримані плівки MgO з переважаючою орієнтацією кристаликів.

4. Розглянуті методи нанесення плівок MgO можуть бути використані й для нанесення плівок інших матеріалів.

1. Антонив И.П., Дидык Р.И., Поплавский Е.П., Цаль Н.А. Способ электрофоретического нанесения односторонних покрытий /А.С. №797273 /СССР/. – 1980. – 4 с.

2. Антонив И.П., Дидык Р.И., Поплавский Е.П., Цаль Н.А. Способ нанесения покрытий из окиси магния на металлическую сетку мишени электронно-лучевой трубки /А.С. №1080670 /СССР/. – 1983. – 3 с.

3. Дидык Р.И., Поплавский Е.П., Цаль Н.А., Матюхин В.А., Малышев В.Л. Устройство аэрозольного нанесения на сетки накопительных мишеней /А.С. №1178249 /СССР/. – 1985. – 5 с.

4. Цаль М.О., Поплавський О.П., Шахурін С.С. Елементний склад і вторинно-емісійні властивості плівок MgO //Електронні процеси в твердих тілах. – Львів: Вища шк. – 1987. – Вип.21. – С.51-55.

М.М.Яцура

МЕССБАУЕРІВСЬКЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КАРБІДІВ, ВИДІЛЕНИХ ІЗ КОБАЛЬТОВОЇ І НІКЕЛЕВОЇ СТАЛЕЙ

Показано, що атоми Co і Ni розчиняються в так званому "дефектному" цементиті, що є причиною зменшення ступеня ковалентності зв'язків Fe-C і зниження термодинамічної стабільності цементиту.

It is shown that Co and Ni atoms are dissolved in the so-called "defective" cementite. It thus lowers the covalency level of Fe-C bonds and decreases the thermodynamic stability of cementite.

В [1] методом рентгенівської спектроскопії зроблено спробу вивчити електронну будову цементиту, виділеного із відпущених кобальтової і нікелевої сталей. Однак, рентгеноспектральний метод, як і будь-який інший, не дає повної інформації про стан досліджуваних об'єктів. Тому представляло інтерес провести дослідження стану цементиту, виділеного із відпущених кобальтової і нікелевої сталей методом мессбауерівської спектроскопії.

Об'єктами дослідження були кобальтова (1%С і 5%С) і нікелева (1%С і 3%Ni) сталі, які виплавилися в дуговій печі в середовищі аргону із шихт, які містили сталь У10 і чисті кобальт і нікель. Зразки сталей гартувалися від 1050 – 1100 °С, з подальшим відпуском при температурі 550 °С. Тривалість відпуску була від 2 до 240 хв. Карбідна фаза виділялась шляхом електролітичного розчинення зразків сталей [2]. На рентгенограмах, отриманих в K_{α} -випромінюванні хрому, були зафіксовані лише лінії ромбічного карбиду.

Методом кількісного рентгеноспектрального аналізу попередньо було досліджено склад карбідів, виділених із відпущених кобальтової і нікелевої сталей. Отримані експериментальні результати приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Вплив тривалості відпуску на вміст Co і Ni в цементиті. Температура відпуску 550 °С.

Елемент	Вміст Co і Ni в цементиті (в %) при тривалості відпуску, хв					
	2	5	60	120	240	600
Co	4,8	–	2,20	1,75	1,85	1,90
Ni	–	5	1,57	0,95	1,03	0,90

Мессбауерівські спектри, отримані на установці електродинамічного типу із джерелом Co^{57} в матриці паладію при кімнатній

температурі, приведені на рис. 1 і 2. Як видно із рисунків, спектри Fe^{57} в карбідах, виділених із кобальтової і нікелевої сталей, відпущених відповідно на протязі 2-х (рис. 1,а) і 5-ти (рис. 2,а) хвилин, представляють собою суперпозицію ліній центрального парамагнітного дублета і ліній двох систем надтонкої структури (НТС).

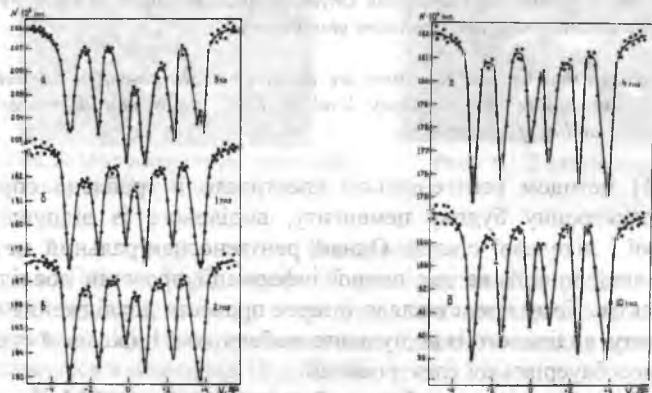


Рис. 1

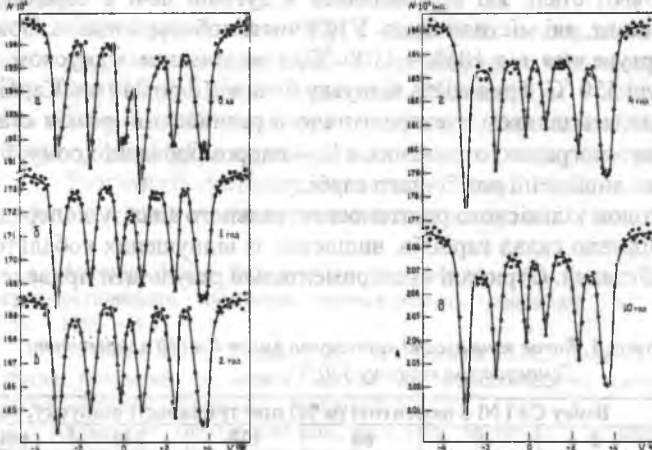


Рис. 2

Мессбауерівські спектри Fe^{57} в карбідах кобальтової (рис.1) і нікелевої (рис.2) сталей. Температура відпуску $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При збільшенні тривалості відпуску до 60 хвилин лінії центрального парамагнітного дублета і однієї із систем НТС повністю зникають. Дальше збільшення тривалості відпуску не приводить до істотних змін в тонкій структурі спектрів.

Таким чином, мессбауерівські спектри карбідів, виділених із відпущених кобальтової (рис. 1) і нікелевої (рис. 2) сталей, мають загальний характер зміни тонкої структури із спектрами карбідів вуглецевої нелегованої сталі [3]. Відмінність заключається тільки в тому, що мессбауерівські спектри карбідів кобальтової (рис. 1,а) і нікелевої (рис. 2,а) сталей, відпущених відповідно на протязі 2-х і 5-ти хвилин, крім ліній центрального парамагнітного дублета складаються із 2-х систем ліній НТС, чого в спектрі карбіду, виділеного із вуглецевої нелегованої сталі, не спостерігається [3]. Очевидно, це можна пояснити наявністю у відпущеній сталі двох цементитних фаз [4, 5] з різним вмістом в них легуючого елемента. Дійсно, якщо в початкові моменти відпуску при низьких температурах або незначних витримках в сталі існують два карбіди цементитного типу – “низькотемпературний” і “дефектний” з різним механізмом його утворення [4, 5], то природно допустити, що в сталях, легованих некарбідоутворюючими елементами, “низькотемпературна” і “дефектна” цементитна фази містять різну кількість легуючого елемента. Причому, найімовірніше, що більш багатий на легуючий елемент повинен бути “дефектний” цементит, оскільки він утворюється із ϵ -карбіду, який достатньо насичений легуючими елементами [6, 7]. При перетворенні ϵ -карбіду в “дефектний” цементит більша частина легуючого елемента, який знаходиться в ϵ -карбіді, залишиться в цементиті. “Низькотемпературний” цементит утворюється за рахунок вуглецю, який виділяється із α -твердого розчину, і вуглецю, що спочатку був зв’язаний із структурними дефектами, і тому важко допустити, щоб він був багатий некарбідоутворюючими легуючими елементами. Таким чином, “низькотемпературний” і “дефектний” цементит кобальтової і нікелевої сталей, крім відмінностей, відмічених в [5, 8], відрізняються різним вмістом в них кобальту і нікелю, що приводить до зміни тонкої структури мессбауерівських спектрів Fe^{57} , тобто до появи двох систем ліній НТС.

Достатньо добре розділення двох систем ліній НТС мессбауерівських спектрів карбідів кобальтової і нікелевої сталей при 2-во і 5-ти хвилинному відпуску (рис. 1,а і 2,а) дозволило визначити параметри (H_{ef} , δ , Δ) для кожної із них (табл. 2 і 3).

Таблиця 2. Параметри мессбауерівських спектрів Fe^{57} карбідів, виділених із ізотермічно відпущеної кобальтової сталі (1%С і 5%С). Температура відпуску 550 °С.

Тривалість відпуску, хв	H_{ef}, Ke		$\delta, mm/c$		$\Delta, mm/c$	
	I	II	I	II	I	II
2	213±5	198±5	0,38±0,05	0,35±0,05	0,01±0,05	0,05±0,03
60	206±3		0,34±0,03		0,04±0,03	
120	206±3		0,34±0,03		0,03±0,03	
240	204±3		0,34±0,03		0,01±0,03	
600	204±3		0,39±0,03		0,03±0,03	

Таблиця 3. Параметри мессбауерівських спектрів Fe^{57} карбідів, виділених із ізотермічно відпущеної нікелевої сталі (1%С і 3%Ni). Температура відпуску 550 °С.

Тривалість відпуску, хв	H_{ef}, Ke		$\delta, mm/c$		$\Delta, mm/c$	
	I	II	I	II	I	II
5	215±5	197±5	0,39±0,05	0,34±0,05	0,02±0,05	0,04±0,05
60	204±3		0,36±0,03		0,04±0,03	
120	206±3		0,35±0,03		0,02±0,03	
240	205±3		0,34±0,03		0,03±0,03	
600	206±3		0,37±0,03		0,01±0,03	

Найімовірніше допустити, що значення магнітного поля (H_{ef}), визначене за лініями системи I, відноситься до ядер Fe^{57} “низькотемпературного” карбиду, який утворюється за рахунок вуглецю, що виділяється із α -твердого розчину. Цей карбід за своїм складом близький до Fe_3C , для якого $H_{ef} = 216 \pm 3 Ke$. Однак “низькотемпературний” цементит характеризується різного роду структурними дефектами [8], що, вірогідно, є причиною деякої відмінності в значеннях ізомерного зсуву мессбауерівського спектра в порівнянні з ізомерним зсувом спектра Fe_3C ($\delta_{Fe_3C} = 0,31 mm/c$).

“Дефектному” цементиту відповідає система ліній НТС II. Величина ефективного магнітного поля (H_{ef}) на ядрах Fe^{57} “дефектного” цементиту значно менша, ніж на ядрах “низькотемпературного” цементиту. Зменшення значення ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} “дефектного” цементиту ($H_{ef} = 198 Ke$) пояснюється зменшенням в порівнянні з

“низькотемпературним” цементитом ($H_{ef} = 213 Ke$), кількості неспарених 3d-електронів атомів заліза за рахунок зовнішніх валентних електронів атомів кобальту і нікелю, розчинених в кристалічній ґратці “дефектного” карбиду. Збіднення легуючим елементом (Co або Ni) “дефектного” цементиту із збільшенням тривалості відпуску сталі повинно привести до збільшення H_{ef} на ядрах Fe^{57} карбиду. Однак, оскільки мессбауерівський спектр карбиду кобальтової і нікелевої сталей, відпущених після 20-ти хвилинної і більше витримки, не розділяється, то це не дало нам можливості прослідкувати за ходом зміни H_{ef} із зменшенням вмісту легуючого елемента в карбіді. Разом з тим розширення крайніх ліній спектрів карбідів обидвох сталей (рис. 1 і 2) в порівнянні з тими ж лініями спектра карбідів вуглецевої сталі [3] дає можливість вважати, що навіть при 2-о годинному (550°C) відпуску “низькотемпературний” і “дефектний” цементити легуваних сталей відрізняються за своїм станом, що є наслідком відмінності їх за своїм складом. Визначене середнє значення H_{ef} на ядрах Fe^{57} карбідів кобальтової і нікелевої сталей при 60-хвилинній витримці (табл. 2 і 3) наближено рівне H_{ef} на ядрах Fe^{57} карбиду вуглецевої нелегованої сталі [3] і не змінюється із дальшим збільшенням тривалості витримки. Це, можливо, пов'язано з тими складними процесами, які мають місце в легуваних сталях при відпуску, зокрема, відбувається ліквідація дефіциту по вуглецю, зменшення різного роду структурних дефектів, інтенсивний ріст карбідних частинок, процес перерозподілу легуючих елементів (Co і Ni) між цементитом і α -твердим розчином, а також відбувається процес наближення “низькотемпературного” цементиту за своїм станом до “дефектного”.

Середнє значення ізомерного зсуву спектра карбідів кобальтової і нікелевої сталей також практично не міняється аж до 4-и годинного відпуску (табл. 2 і 3). При дальшому збільшенні тривалості відпуску спостерігається тенденція до збільшення величини ізомерного зсуву, що може бути пов'язано із зменшенням ступеня ковалентності зв'язків Fe-C в кристалічній ґратці цементиту. Остання приводить до зниження термодинамічної стабільності цементиту [9, 10] кобальтової і нікелевої сталей.

Підсумовуючи основні результати, отримані при дослідженні мессбауерівських спектрів Fe^{57} , в карбідах, виділених із відпущених кобальтової і нікелевої сталей, можна зробити наступні висновки:

1. При відпуску кобальтових і нікелевих сталей легуючі елементи (Co і Ni) в основному розчиняються в так званому "дефектному" цементиті, який утворюється із ϵ -карбіду і дуже мало розчиняються в цементиті, який утворюється за рахунок вуглецю, що виділяється із α -твердого розчину ("низькотемпературний" цементит).
 2. Розчинення в цементиті атомів Co і Ni приводить до перерозподілу електронів у валентній смузі кристалу карбіду, внаслідок чого кількість неспарених 3d-електронів атомів Fe зменшується, понижуючи при цьому ефективні магнітні поля на ядрах Fe⁵⁷.
 3. Co і Ni, розчиняючись в кристалічній ґратці цементиту, зменшують ступінь ковалентності зв'язків Fe-C, спричиняючи цим самим зниження термодинамічної стабільності цементиту.
- Останні два висновки добре узгоджуються із результатами рентгеноспектральних досліджень цих же карбідів [1].

1. Арбузов М.П., Яцура М.М., Киричок П.П., Яцура О.Р. Изв. ВУЗов.-1981.- №8.- с.70-73.
2. Арбузов М.А., Рогов И.И. Об электрическом экстрагировании карбидной фазы из отпущенной стали// Сб. научн. работ лаб. металлофизики АН УССР. Вып. I-К. Из-во АН УССР.- 1948.- С.66.
3. Арбузов М.П., Киричок П.П., Котляр Б.И., Яцура М.М. Мессбауэровское исследование карбидов выделенных из углеродистой и кремнистой сталей// Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Т.1. – Минск: Наука и техника.- 1976.- С.103.
4. Козырский Г.Я. Карбидообразования и графитизация при отпуске кремнистой стали// Вопросы физики металлов и металловедения.- 1953.- №4.- С.37-41.
5. Белоус М.В., Черепин В.Г., Васильев М.А. Превращения при отпуске стали.- М.: Металлургия.- 1973.- 230 с.
6. Reisdorf B.G. The tempering Characteristics of Some 0,4 Pet. Carbon Ultrahigh-Strength Steels//Trans. Met. Sos. AIME.- 1963.- 227.- №6.- p.1334-1341.
7. Le Caer G., Simon A., et al Mossbayer Effect Study of ϵ -Carbide: Influence of Particle Size//Phys. State. sol(a) - 1971.- 6.- p.k 97-k100.
8. Гриднев В.Н., Петров Ю.М. Электронномикроскопическое исследование процессов отпуска закаленной стали// УФЖ.- 1965.- 10.- №7.- с.793-801.; Механизм карбидообразования при отпуске мартенсита с двойниковой структурой// ФММ.- 1966.- 22.- вып.2.- с.215-219.
9. Huffman G.P. et al. Mossbauer Study of the Fe-Mn carbides (Fe_{1-x}Mn_x)₃C and (Fe_{1-x}Mn_{3x})C₂//Phys. State. Sol.- 1967.- 22.- №2.- p.473-481.
10. Беликов А.М., Савинская А.А. Анизотропия тепловых колебаний атомов в кристаллах цементита// ФММ.- 1962.- 14.- вып.3.- с.301-304.

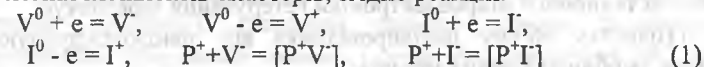
ПРОБЛЕМИ ГЕТЕРУВАННЯ В СИСТЕМНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ

Розроблені ефективні методи гетерування дефектів, які дозволяють забезпечити високу чистоту активних зон і високий вихід придатних при формуванні структур кристалів ВІС.

It has been elaborated effective methods of defects gettinger that help to provide high cleanliness of active zones and high output of fit crystals of VLSI circuits.

Ріст ступеня інтеграції ВІС вимагає дальшого вдосконалення технологій вирощування монокристалів кремнію, виготовлення кремнієвих пластин і формування структур кристалів ВІС з метою підвищення частотного діапазону і зменшення розсіюваної потужності при збільшенні їх функційної складності. Тому основною задачею системної технології мікроелектроніки ВІС є розробка технологічних моделей і технології їх виготовлення таким чином, щоб можна було покращити електричні параметри мікросхем за рахунок забезпечення високої стабільності електрофізичних параметрів структур і малої їх дисперсії: часу життя носіїв заряду, струмів втрат, рухливості носіїв заряду, термічних напружень, порогової напруги, зарядового стану міжфазної границі (МФГ).

Однією із важливих задач мікроелектроніки є забезпечення високої чистоти і удосконалення кристалічної структури активних зон напівпровідникового матеріалу, на основі яких формуються кристали ВІС. Ці вимоги настільки високі, що найсучасніші аналітичні методи визначення їх концентрації є менш чутливими до їх присутності, ніж самі елементи структур кристалів. Дефекти кристалічної структури і домішки дуже сильно впливають на електричні параметри і вихід придатних, особливо при їх взаємодії, що приводить до утворення нерухомих комплексів-кластерів, згідно реакцій:



де V^0 , I^0 - нейтральна вакансія і міжвузол, e - електрон, P^+ - іонізований атом фосфору, $[P^+V^-]$, $[P^+I^-]$ - кластери.

Комплекси, що утворюються домішковими атомами в кремнії, мають певні значення енергії зв'язку, наприклад, $[PV]^- = 2,16$ еВ,

$[PV]^0=1,86$ eB, $[BV]^+=1,36$ eB, $[AsV]^+=5,37$ eB. Така кластеризація приводить до збільшення дефектності активних зон структур кристалів і викликає різні аномальні явища: прискорення або сповільнення дифузії, витіснення емітером бази, сегрегацію домішок на міжфазній границі розділу.

Кремнієві зливки, вирощені із розплаву по методу Чохральського, містять в собі доволіно високі концентрації кисню $2 \cdot 10^{16} - 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ і вуглецю $4 \cdot 10^{15} - 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Випадання кисню і вуглецю при термічних обробках є основною причиною утворення дефектів на окислювально-дифузійних процесах у вигляді окислювальних дефектів пакування. Тому важливо встановити допустимі рівні концентрацій, в межах яких можна керувати процесами гетерування, використовуючи при цьому преципітацію атомів кисню і вуглецю до $[\text{SiO}]_x$ чи $[\text{SiC}]_x$, що приводить до деформації кристалічної ґратки кремнію з утворенням певних напружень і дислокацій, що стають стоками дефектів і домішок.

Гетерування можна проводити практично на будь-якій стадії технологічного процесу виготовлення кремнієвих пластин і формування структур ВІС:

- на етапі вирощування злиwkів монокристалічного кремнію;
- після різання, шліфування, полірування або травлення кремнієвих пластин;
- перед першою технологічною операцією формування структур ВІС;
- між технологічними операціями окислення і дифузії;
- на заключній стадії виготовлення кристалів ВІС перед їх посадкою в корпус або стрічковий носій.

Одним із елементів системної технології є наявність в технологічному процесі формування структур ВІС методів гетерування дефектів. Тому при виготовленні високоякісних ВІС важливою проблемою є погодження якості вхідних кремнієвих пластин з технологічним процесом виготовлення мікросхем з введенням в такий маршрут методів проведення гетерування і ефективних методик їх контролю. В системній технології мікроелектроніки гетерування забезпечує:

- 1) очистку об'єму напівпровідника від швидкодифундуючих домішок, особливо лужних металів;
- 2) недопустимість утворення центрів зародження структурних дефектів у вигляді кластерів;
- 3) зменшення раніше утворених дефектів шляхом направленої руху дефектів до створених центрів їх стоку у виді преципітатів;

4) зниження дефектності шарів і покращення електрофізичних параметрів (часу життя носіїв, рухливості носіїв заряду, теплопровідності, струмів втрат, порогової напруги, зарядової стабільності, термічних напружень).

Нами розроблено ряд процесів гетерування, які введені в маршрути формування структур ВІС. Для їх фізичної інтерпретації розглянемо існуючі способи гетерування і їх класифікацію.

По способу усунення структурних дефектів і домішок із активних зон приладів гетерування ділиться на зовнішнє і внутрішнє. Зовнішнє гетерування проводиться на тильній стороні кремнієвих пластин, де в результаті цього концентруються домішки і дефекти кристалів. При внутрішньому гетеруванні домішки і дефекти концентруються всередині кремнієвої пластини під активною зоною.

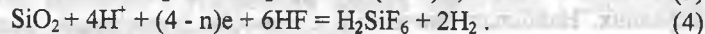
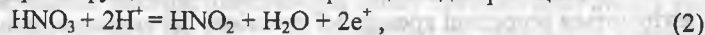
Розглянемо всі способи гетерування в залежності від їх застосування. Найбільш вивченими є способи гетерування, коли на кремнієву пластину при її виготовленні наносяться механічні пошкодження поверхні, які стають центрами стоку дефектів. Найбільш дешевим із них є спосіб шліфування, при якому пошкодження поверхні наносяться на поверхню тильної сторони кремнієвої пластини. Однак при цьому такий гетер може стати генератором дефектів, що виходять на лицеву сторону Si-пластини.

Гетерування дефектів необхідно підтримувати до закінчення процесу формування структур кристалів або проводити повторне гетерування в процесі їх виготовлення, використовуючи широкий спектр методів гетерної обробки. Для процесу виготовлення структур ВІС мають перевагу такі способи зовнішнього гетерування, як нанесення на тильній стороні полікремнієвої або поліцидної плівок, лазерне скрайбування, іонне легування, електроіскрова обробка, кислотне травлення. Однак в міру подальшого підвищення ступеня інтеграції і проведення низькотемпературних процесів необхідна розробка нових ефективних методів гетерування.

1. Нами досліджено вплив зовнішнього гетера, сформованого методом кислотного травлення тильної сторони Si-пластин на ефективність гетерування домішок і дефектів в структурах ВІС. Як уже згадувалось вище механічна обробка тильної сторони не може створити стабільного гетера, бо механічний гетер, як правило, при високотемпературних обробках стає потужним генератором дефектів. Тому пошук методів гетерування завершився успіхом, коли перед полірою робочої сторони Si-пластин, тильна сторона її травиться в

кислотному травнику, який формує ефективний гетер, а життєдіяльність якого забезпечується протягом повного циклу виготовлення структур ВІС.

Як відомо, поліруючі властивості кислотного травника на основі плавикової, азотної і оцтової кислот зв'язані з наявністю в його складі оцтової (надоцтової) кислоти. Дана кислота не приймає участі в реакції, а використовується як сповільнювач хемічної реакції. Крім цього, оцтова кислота дуже добре змочує поверхню кремнієвих пластин і, заповнюючи впадини мікрорель'єфу і мікротріщин нарушеного шару запобігає її розтравленню і забезпечує таким чином високе полірування поверхні. Тому поліруюче кислотне травлення монокремнію проходить за рахунок розчинення виступів мікрорельєфу до їх повної планаризації згідно реакцій:



Регулюючи поступлення окислювача (HNO_3) за рахунок зміни концентрації в розчині шляхом його перемішування забезпечується висока гладкість поверхні, структура якої приймає вигляд лимонної кожурки і стає стоком дефектів. Оптимальний склад травника складає $1\text{HF}:5\text{HNO}_3:4\text{CH}_3\text{COOH}$. В ролі сповільнювача реакції може бути використана деіонізована вода. Така структура в вигляді лимонної корки забезпечує гетеруючі властивості для дефектів і домішок, що підтвердилось термодіагнозами випробуваннями варіаторів у виді тестових структур (ТС), виготовлених на таких Si-пластинах, які дали максимальний зсув порогової напруги до 0,3 В на температурі 150°C . Такий гетер дозволяє знизити дефектність структур ВІС до рівня 0,05 - 0,1 cm^{-2} .

2. Для формування внутрішнього гетера використовують ізоконцентраційні домішки кисню і вуглецю в кремнієвих пластинах: $N_0 = (5-7) \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $N_C = (1-4) \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Тому для створення внутрішнього гетера з використанням кисню, що знаходиться в монокремнії (Ч), проводять термообробки в різних технологічних режимах. Нами проводилось дослідження вуглецевого гетера, створеного іонною імплантацією C^+ . Як відомо, іони вуглецю є ізовалентною домішкою з ковалентним радіусом $0,77 \text{ \AA}^0$, що значно менше, ніж вкременії $1,17 \text{ \AA}^0$. В зв'язку з цим в області розподілу іонів вуглецю утворюються напруження розтягу і дислокації, які утворюються, стають центрами стоків дефектів. Імплантація вуглецю проводилась в діапазоні енергій 50-100 кеВ і доз 1-500 мкКл/ cm^2 . Гетерна ефективність має ярко виражену дозову залежність і досягає максимального значення при

$D = 5-6 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$. Швидкість зародження преципітатів на іонах вуглецю визначається виразом:

$$J = D \times O_i^2 \times R_c^2 \times \exp -4\pi\sigma R_c^2 / 3kT, \quad (5)$$

де D - коефіцієнт дифузії кисню, O_i - концентрація іонів кисню, R_c - критичний радіус преципітата, який визначається концентраціями кисню і вуглецю, σ - поверхнева енергія.

Такий гетер зменшує коефіцієнт дифузії легуючих домішок (Р, В, Аs) і запобігає утворенню аномальних явищ: автолегуванню і витісненню емітером бази. Крім цього вуглець забезпечує стимулюючу дію на преципітацію кисню в області імплантованих іонів C^+ . В зв'язку з цим були виконані експерименти по створенню гетерних областей шляхом комбінованої імплантації C^+ в роздільну зону біполярних схем з послідовним окисленням. Після термічного відпалу при $T = 750^\circ\text{C}$ генераційний час життя склав 1750 мксек проти 210 мксек без легування C^+ на віддалі до 1 мм від гетерної області. Такий гетер доцільно використовувати для подавлення автолегування при формуванні КЕС.

3. Внутрішній ефективний гетер можна створити і за рахунок хлорного окислення. Нами проведені дослідження впливу концентрації хлористого цинку в деіонізованій воді на дефектність і електричну міцність сформованого окислу. Мінімальна дефектність в межах 0,01-0,2 cm^{-2} такого окислу досягається при концентраціях хлористого цинку в воді 1-3 %, а електрична міцність його досягає 10^7 В/см. Цинк в даному випадку відіграє роль складоутворюючого елемента, а хлор інтенсивно гетерує швидкодіфундуючі лугові метали Na, K, Ca, Li і забезпечує високу стабільність порогової напруги. Тому в системній технології мікроелектроніки для забезпечення високоякісного окислення температуру окислення зменшують, а формування затворного оксиду для одержання високої електричної міцності ($>10^7$ В/см) і малої дефектності ведуть в атмосфері сухого кисню з добавкою певного галогену: CCl_4 , HCl , ZnCl_2 , $\text{H}(\text{AuCl}_4)$. Іїкава закономірність полягає в забезпеченні мінімальної дефектності окислу на рівні 0,01-0,9 cm^{-2} при концентрації галогену 0,5 - 3,5%. При використанні хлорного гетера ZnCl_2 , або $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ дефектність окисної плівки може бути знижена до рівня 0,01-0,05 cm^{-2} . Таку технологію можна використовувати і для управління пороговою напругою і її стабільністю в процесі формування затворного окислу за допомогою зміни концентрації галогену в межах 0,01-5%, що забезпечує рівень порогових напруг на рівні $1 \pm 0,1$ В.

4. Для системної технології ВІС нами розроблений метод внутрішнього гетерування з використанням фосфоросилікатного скла, який забезпечує високу температурну стабільність напруги зміщення і різниці вхідних струмів операційних підсилювачів на основі VIP-технології. Це досягається за рахунок формування ФСС в реакторі зниженого тиску піролізом і окисленням моносилану. Легування плівки SiO_2 проводиться фосфіном, що вводиться в реакційну зону. Товщина плівки ФСС складає 0,5-0,6 мкм при вмісті P_2O_5 4-12 % мас. Такий гетер забезпечує високу зарядову стабільність МФГ меншою $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ eV}$.

5. Велику унікальність представляє процес формування гетера-плівки ФСС при температурі не вище 100°C з високою конформністю покриття на рівні 95% і нерівномірністю в межах 3-5%. Формування плівки ФСС забезпечується шляхом утворення самопоширюючого фронту ланцюгової хімічної реакції в гомогенній газовій суміші, яка вміщує сполуку кремнію SiHnCl_{4-n} ($n=0,1,2,3,4$) в кількості 0,01-0,1% об., воднево-кисневу суміш ($\text{H}_2:\text{O}_2=1\dots4:4$) і суміші фосфіну в водні або аргоні з концентрацією 4-20% ат.

6. Високу ефективність забезпечує гетер із плівки оксинітриду кремнію $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, який формують високочастотним іонним розпиленням кремнієвої мішені в плазмі азоту на структурах VIP-ІС після завершення емітерної дифузії. Максимальна ефективність гетера досягається при коефіцієнті заломлення рівному $n=1,75-1,95$.

7. В зв'язку із збільшенням площі кристалів ВІС зростають труднощі в монтажі таких кристалів через евтектичний сплав в корпус або стрічковий носій. Для гетерування термічних напружень нами розроблений спосіб виготовлення ВІС, який полягає в тому, що з метою підвищення якості за рахунок зниження рівня термічних напружень на межі структура-корпус і зниження перехідного опору цієї границі на тильній стороні Si-пластини формують шар полікремнію товщиною 0,5-3 мкм з послідовним витравленням в ньому U-подібних канавок з кроком 10-15 мкм на глибину полікремнію і нанесенням шару поліциду.

Шар поліциду формується магнетронним розпиленням мішені кремній-тугоплавкого металу (Ti, Ta, Mo, W, Co, Nb) з послідовним відпалом для одержання поліцидної плівки. Перехідний електричний і тепловий опір такого контакту близький до евтектичного і відсутні при цьому термічні напруження. За рахунок U-подібної канавки поліцидної структури збільшується площа теплопередачі від кристалу на корпус.

відпалом для одержання поліцидної плівки. Перехідний електричний і тепловий опір такого контакту близький до евтектичного і відсутні при цьому термічні напруження. За рахунок U-подібної канавки поліцидної структури збільшується площа теплопередачі від кристалу на корпус.

Таким чином, системна технологія мікроелектроніки ВІС повинна забезпечувати як зовнішнє, так і внутрішнє гетерування. Зовнішнє гетерування в майбутньому буде розвиватись в напрямі підвищення чистоти і значного зменшення дефектності $< 0,05 \text{ см}^2$. Внутрішнє гетерування буде розвиватись не тільки для усунення домішкових забруднень і кристалічних дефектів, але і для захисту від неосновних носіїв для покращення електричних характеристик приладів, наприклад для подавлення тиристорного ефекту в K-MOH структурах і підвищення електричної міцності затворної системи. Як в цьому, так і в другому випадку необхідно визначити оптимальний спосіб гетерування для різних типів ВІС, в технологіях виготовлення зливків кремнію(С), кремнієвих пластин і структур кристалів, щоб забезпечити високий вихід придатних структур $>90\%$ і високу якість і надійність мікросхем.

1. Технология СБИС/ под ред. С. Зи М.: Мир, 1986.
2. В.А.Лабунов. Современные методы гетерирования в технологии полупроводниковой электроники// Зарубежная электронная техника. -1983.- №11.
3. Авт. св. СССР №645465 от 6.10.1978 г. С.П.Новосядлий. Способ изготовления МДП-транзисторов.
4. Авт. св. СССР №893089 от 21.08.1981 г. С.П.Новосядлий. Способ получения пленок двуокиси кремния.
5. Авт. св. СССР №1435092 от 1.06.1988 г. С.П.Новосядлий. Способ изготовления структур биполярных ИС.
6. Авт. св. СССР №1554674 от 1.12.1989 г. С.П.Новосядлий. Способ получения пленок двуокиси кремния.
7. Авт. св. СССР №1623493 от 22.09.1990 г. С.П.Новосядлий. Способ изготовления БИС.
8. С.П.Новосядлий, І.Т.Когут. Гетерування домішок і дефектів в структурах ВІС// Тези доповідей 4-ої науково-технічної конференції "Досвід розробки і застосування приладо-технологічних САПР мікроелектроніки".- Львів.- 1997.- ч.2.
9. С.П.Новосядлий. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. "Технология новых материалов и методов формирования тонкопленочных структур активных RC-фильтров". УДК.621. 3. 049. 77. 776. 422. Львов, 1991.

Р. М. Федорак, М.В. Волинський

ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ДИФУЗІЙНО НАСИЧЕНОГО ТИТАНУ ВТ 1 ЗАЛІЗОМ І ВУГЛЕЦЕМ

У роботі наведені результати досліджень на зносостійкість твердих покриттів на титані ВТ1, створених у процесі залізнення й цементації при постійній температурі (1100°C) та в режимі термоциклічної обробки (ТЦО) навколо точки поліморфного перетворення титану (882°C).

In activity the outcomes of tests on a wear of rigid covers on a titanium VT 1 obtained are adduced during diffusion saturation by iron and carbon at a constant to temperature (1100°C) and in a mode cyclical of processing about a point of a phase transformation of a titanium (882°C).

Залізнення і цементація титану здійснювались при постійній температурі (1100°C) та в режимі ТЦО (850–950°C) протягом однакового часу $\tau=5$ год [1-3]. Дослідження триботехнічних властивостей матеріалів покриттів проводилися за методикою випробувань на тертя і знос [4] на машині тертя М-22М, розробленій в Інституті проблем матеріалознавства НАН України, при наступних умовах випробувань: швидкість ковзання, $v=1$ м/с; зовнішнє навантаження $P=50$ Н (0,5МПа); шлях тертя, $L=1$ км; тертя без змащування; матеріал контртіла: сталь ШХ-15 (HRC=60-63, \varnothing 40 мм). Схема зчеплення: площина – основа циліндра.

Дана схема контакту дозволила оцінити зносостійкість матеріалу зразка по ширині ділянки зносу, яка вимірювалась на мікроскопі МБС-1 з подальшим математичним розрахунком площі й об'єму стертого матеріалу, а також масовим зносом зразка і контртіла до і після випробування. Лінійний знос пари тертя та коефіцієнт тертя визначався індуктивним датчиком електричного самописця БВ—662. В табл. 1 наведені дані експерименту на зносостійкість твердих покриттів на титані ВТ1. З таблиці видно, що зносостійкість покриттів, створених у режимі термоциклювання, краща, ніж при ізотермічній цементації і залізненні (в 1,61 та 5,42 рази відповідно).

Таблиця 1. Результати випробування на зносостійкість зразків ВТ1 після хіміко-термічної обробки (ХТО)

№ зразка	Коефіцієнт тертя, f	Масовий знос зразка, $I_{зр}$, мг/км	Масовий знос контртіла, $I_{кт}$, мг/км	Лінійний знос пари тертя, $I_{пт}$, мкм/км
1	0,194	2,4	9,35	30,0
	0,176 0,183	3,6 2,55	10,65 9,0	45,0 38,3
	0,18	1,65	7,0	40,0
2	0,28	11,4	7,8	80,0
	0,194 0,22	13,0 13,1	6,0 6,46	90,0 93,3
	0,2	14,9	5,6	110,0
3	0,158	5,1	10,2	45,0
	0,16 0,161	4,0 4,9	6,1 7,93	40,0 46,6
	0,166	5,6	7,5	55,0
4	0,17	8,2	2,4	60,0
	0,166 0,174	9,0 8,3	5,1 3,83	65,0 73,3
	0,186	7,8	4,0	95,0
5	0,12	58,8	1,95	320,0
	0,13 0,125	61,0 59,0	1,4 1,61	290,0 303,0
	0,125	57,3	1,55	300,0

Зауваження. 1. Об'ємна температура вузла тертя при випробуваннях досягала +90°C.

2. Зразки №:

1 – залізнений титан (ТЦО, $t = 850-950$ °C); 2 – залізнений титан (ізотермічна витримка, $t = 1100$ °C = const); 3 – цементований титан (ТЦО, $t = 850-950$ °C); 4 – цементований титан (ізотермічна витримка, $t = 1100$ °C = const); 5 – титан ВТ1 (вихідний матеріал без покриттів).

Причина суттєвого зносу вихідних зразків титану ВТ1 при незначному коефіцієнті тертя полягає, очевидно, в тому, що титан є хімічно активним елементом при підвищених температурах, характеризується низькою теплопровідністю та здатністю утворювати тонку стружку і, як результат, – газонасичення та окрихчування поверхневих його шарів, налипання стружки на поверхню контртіла та періодичне зривання наросту під дією набігаючої стружки, що і зумовлює високий знос титану при незначному зношуванні контртіла [5].

У твердих покриттях на титані знос набагато менший і залежить від режиму та виду насичення. Це пояснюється значною відмінністю властивостей покриттів від основи. Кращий результат зносостійкості зразків, дифузійно насичених в режимі ТЦО, є наслідком того, що такий режим супроводжується розвитком релаксаційних процесів, які підвищують пластичність нанесених покриттів. Це підтверджується відсутністю тріщин на відбитках алмазної пірамідки при вимірюванні мікротвердості. Цей режим також сприяє збільшенню товщини й

адгезії шару з основою при більш рівномірному розподілі в ньому легуючого елемента – вуглецю чи заліза.

При термоциклюванні перехідна зона між покриттям і основою досить плавна і являє собою тверді розчини насичуючих елементів у титані. Про це свідчать дані фазового аналізу та розподіл мікротвердості [3]. Така структура здатна рівномірно розподіляти навантаження в об'ємі пружно зв'язаної матриці й чинити опір руйнуванню під дією тангенціально напрямлених сил, так як енергія тертя, акумулюючись у підповерхневих шарах покриття, створює поля напружень, викликаючи значний ріст кількості дефектів кристалічної ґратки.

При ізотермічному дифузійному насиченні не відбувається циклічного перетворення кристалічної ґратки, а тому дифузія легуючих атомів протікає у сформовану кристалічну структуру. При цьому основною фазою сформованого покриття є хімічна сполука (TiC – при цементації і Fe₂Ti – при залізненні). Такі покриття значно відрізняються за своїми властивостями від основи (мікротвердість, крихкість, хімічна активність), а також характеризуються гіршою адгезією з нею, ніж у сформованих у випадку термоциклювання. Це спричиняє утворення численних мікротріщин, які сприяють руйнуванню при випробуванні на зносостійкість.

Для деталей, що працюють в умовах абразивного зносу, тертя ковзання (матриці, пуансони, деталі конструкцій), критерієм стійкості виробів можна вважати твердість поверхневих зон матеріалу. В умовах зносу при знакозмінному навантаженні стійкість виробів визначається не тільки твердістю покриття, але й такими характеристиками, як тріщиностійкість, крихкість, величина напруги сколу тертя. За попередньою оцінкою, поряд із хорошими триботехнічними характеристиками, створені дифузійні покриття в режимі ТЦО навколо точки поліморфного перетворення титану (882 °С) не схильні до утворення тріщин і можуть бути рекомендовані у вузлах тертя ковзання.

1. Минкевич А. И. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1965. – 400 с.

2. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Покрyтия из тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1964. – 108 с.

3. Федорак Р. М. Дифузійне залізнення та цементація титану // Металознавство та обробка металів. – 1998. – Вип. 4. – С. 52-54.

4. Ясь Д.С. и др. Испытания на трение и износ. – К.: Техніка, 1971. – 140 с.

5. Изготовление и эксплуатация оборудования из титана /Авт. коллектив: Г.М.Шеленков, В.Е.Блащук, Р.К.Мелехов, О.Н.Романов, С.Т.Вовк. – К.: Техніка, 1984. – 120 с.

XIMIA

Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, М.Ф.Павлюк, О.В.Козич

КОНСТАНТИ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ ФРЕНКЕЛЯ У КРИСТАЛАХ PbS

На основі кристалохімічного аналізу процесів двотемпературного відпалу кристалів PbS у парах сірки обчислені константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів Френкеля.

On the basis of the crystallo-chemical analysis of processes two-temperature annealing of PbS for vapors sulfur the equilibrium constants of quasi-chemical responses of formation of own nuclear defects of the Fraenkel are calculated.

Вступ

Сульфід свинцю - перспективний матеріал для пристроїв мікроелектроніки, що функціонують в інфрачервоному діапазоні оптичного спектра. Ступінь практичного використання матеріалу визначається можливістю його одержання із заздалегідь заданими властивостями, які значною мірою залежать від характеру й концентрації атомних дефектів кристалічної ґратки. Одним із методів керування електричними параметрами сульфиду свинцю є відпал у парі сірки чи свинцю [1]. Авторами [2] проведено фізико-хімічне дослідження кристалів PbS і обраховано константи рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у припущенні дефектоутворення за Шоттки. В даній роботі визначено значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів за механізмом Френкеля.

Експеримент

Вихідний сульфід свинцю синтезували сплавленням свинцю (С-000) і сірки (В-5) у вакуумованих кварцових ампулах. Термічний відпал синтезованих кристалів у парах сірки проводився за загально-відомою методикою двотемпературного відпалу, при якому в один кінець кварцової ампули поміщали розплавлену сірку, а в інший – кристали PbS. Парціальний тиск пари сірки задавався температурою її нагріву в одній зоні ампули. Температуру відпалу кристалів PbS

задавали іншою зоною. Після відпалу ампули із зразками швидко загартовували у крижаній воді.

Концентрацію носіїв струму в таких зразках визначали на основі холлівських вимірювань при 300 К. Експериментальні результати залежності концентрації носіїв струму у відпалених кристалах PbS від парціального тиску при різних температурах відпалу зображено на рис.1[2].

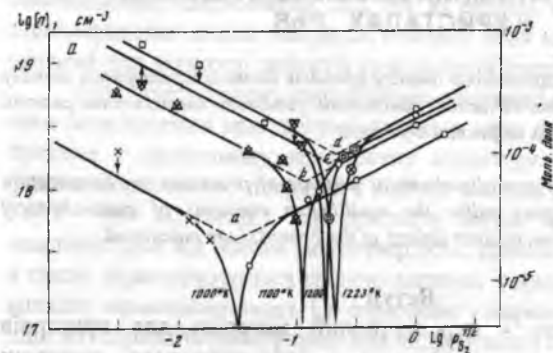


Рис.1. Експериментальні ізотерми концентрації носіїв струму кристалів PbS від парціального тиску сірки при різних температурах відпалів [2].

Квaziхімічний аналіз

Рівноважний стан власних атомних дефектів кристалів PbS при їх термодинамічному відпалі у парі сірки можна описати системою кристалохімічних рівнянь (див. табл.). Тут: S – тверда фаза; V – пара; Pb_{Pb}, S_S – атоми у вузлі; Pb_i – міжвузловий атом; V_{Pb} – вакансії; e – електрони, h – дірки; +, – знак заряду.

У запропонованій моделі (табл.): реакція I відображає утворення пари Френкеля у металевій підградці; II – перехід сірки з пари в кристал; III – IV – реакції іонізації утворених дефектів; V – реакція виникнення власної провідності та VI – рівняння електронейтральності у випадку утворення однозарядних дефектів у катіонній підградці.

Дана система рівнянь дозволяє розрахувати концентрацію дефектів (міжвузлових атомів свинцю [Pb_i⁺], вакансій свинцю [V_{Pb}⁻]) чи концентрацію носіїв струму n(p), якщо відомі константи K_a, K_b, K_i, K_F, K_{S₂,V}:

$$[Pb_i^+] = K_F K_a / (n K_b K_{S_2,V} P_{S_2}^{1/2}), \quad (1)$$

$$[V_{Pb}^-] = K_b K_{S_2,V} n P_{S_2}^{1/2} / K_i, \quad (2)$$

$$n^2 = (K_i + K_a \cdot K_F \cdot K_{S_2,V}^{-1} \cdot P_{S_2}^{-1/2}) \cdot (1 + K_b \cdot K_{S_2,V} \cdot P_{S_2}^{1/2} \cdot K_i^{-1})^{-1}. \quad (3)$$

Якщо ж з експерименту відома концентрація носіїв струму, то можна визначити константи рівноваги реакцій утворення власних атомних дефектів.

Таблиця 1. Реакції та константи рівноваги $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ утворення атомних дефектів Френкеля у кристалах PbS

№	Реакція	Константа рівноваги	K ₀ , (см ⁻³ , Па)	ΔH, eB
I	Pb _{Pb} = Pb ⁰ + V _{Pb} ⁰	K _F = [V _{Pb} ⁰] · [Pb ⁰]	1.48 · 10 ⁴¹	1.73
II	1/2 S ₂ ^V = V _{Pb} ⁰ + S _S ⁰	K _{S₂,V} = [V _{Pb} ⁰] · P _{S₂} ^{-1/2}	1.63 · 10 ¹⁷	0.2
III	Pb _i ⁰ = Pb _i ⁺ + e ⁻	K _a = [Pb _i ⁺] · n / [Pb _i ⁰]	1.27 · 10 ¹⁵ · T ^{3/2}	0.01
IV	V _{Pb} ⁰ = V _{Pb} ⁻ + h ⁺	K _b = [V _{Pb} ⁻] · p / [V _{Pb} ⁰]	1.27 · 10 ¹⁵ · T ^{3/2}	0.01
V	"0" = e ⁻ + h ⁺	K _i = n · p	1.63 · 10 ³⁰ · T ³	0.61
VI	n + [V _{Pb} ⁻] = p + [Pb _i ⁺]			

Для визначення констант рівноваги реакцій (III – V) скористалися зонною теорією для невідроджених напівпровідників. Константи рівноваги реакцій іонізації дефектів визначали, згідно з [3], за формулами:

$$K_a = N_c \exp(-E_d / kT), \quad (4)$$

$$K_b = N_v \exp(-E_a / kT), \quad (5)$$

де E_d, E_a – енергії іонізації донорних і акцепторних точкових дефектів, які близькі до нуля (0,01 eB). Густина станів у дозволених зонах N_c і N_v можна розрахувати за формулами

$$N_c = 2g_c (2\pi m_c(0)kT/h^2)^{3/2}, \quad (6)$$

$$N_v = 2g_v (2\pi m_v(0)kT/h^2)^{3/2}. \quad (7)$$

Тут m_c(0) = m_v(0) = 0,177E_g(T)m₀K^{1/3}, g_c = g_v = 4, K=12, m_c(0) – маса електрона в зоні провідності, m_v(0) – маса дірки у валентній зоні, m₀ – маса вільного електрона, E_g – ширина забороненої зони [4]:

$$E_g(T) = 0,157 + 4 \cdot 10^{-4} T. \quad (8)$$

Константа рівноваги власної провідності дорівнює [3]:

$$K_i = N_c N_v \cdot \exp(-E_g / kT). \quad (9)$$

Значення K_F , $K_{S_2, V}$ знайшли, апроксимуючи експериментальні залежності концентрації носіїв струму від тиску сірки (рис.1), виразом (3). Одержані значення знайдених констант наведено у таблиці. Використовуючи знайдені константи, побудували залежності концентрації дефектів (міжвузлових атомів свинцю $[Pb^+]$, вакансій свинцю $[V_{Pb}^-]$) та концентрації носіїв струму $n(p)$ від температури відпалу та парціального тиску пари сірки, які зображено на рис. 2-5.

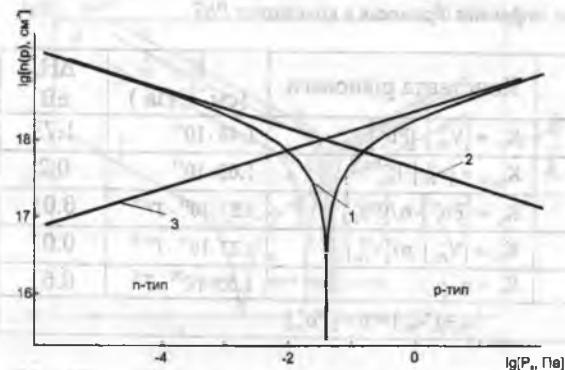


Рис. 2. Залежність розрахованих значень концентрації носіїв струму (1 - $n(p)$), міжвузлових атомів свинцю (2 - $[Pb^+]$) та вакансій свинцю (3 - $[V_{Pb}^-]$) в кристалах PbS від парціального тиску пари сірки ($T=1000 K$).

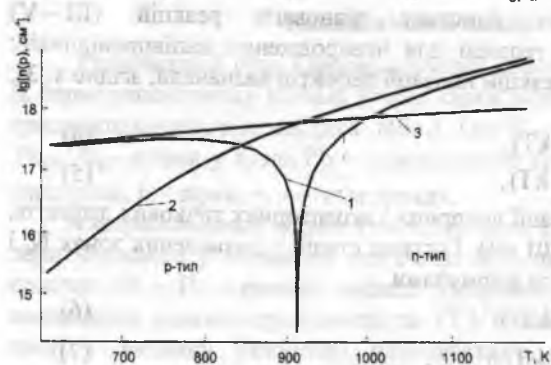


Рис.3. Залежність розрахованих значень концентрації носіїв струму (1- $n(p)$), міжвузлових атомів свинцю (2- $[Pb^+]$) та вакансій свинцю (3- $[V_{Pb}^-]$) в кристалах PbS від температури відпалу ($P_s = 10^{-2} Pa$).

Обговорення результатів

При відпалі кристалів PbS у парі сірки змінюється як концентрація, так і вид дефектів (рис. 2-5). Так, зокрема, результати теоретичного аналізу вказують на те, що збільшення парціального тиску сірки (рис. 2,1), як і зменшення температури відпалу (рис. 3,5), зумовлюють топологічно ідентичні зміни. У випадку збільшення

парціального тиску сірки спостерігається зменшення концентрації електронів, конверсія провідності з n- на p-тип (термодинамічний p-p-перехід) і подальше зростання концентрації дірок. А у випадку підвищення температури відпалу спочатку відбувається спадання концентрації дірок, аж до моменту настання p-p-переходу, а потім

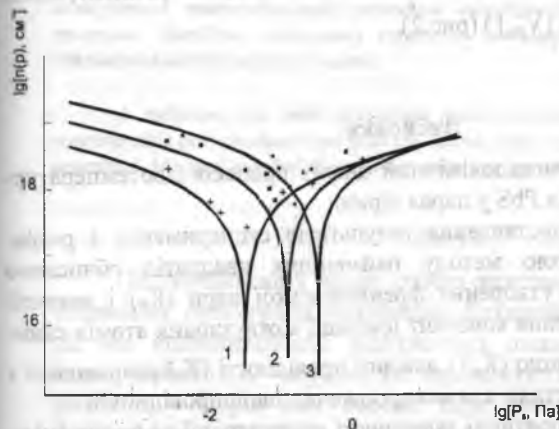


Рис. 4. Залежність концентрації носіїв струму PbS від парціального тиску сірки (суцільна лінія - розрахунок, згідно з (3), з використанням знайдених значень констант рівноваги, точки - експеримент) при температурі відпалу T, K : 1-1000, 2-1100, 3-1200.

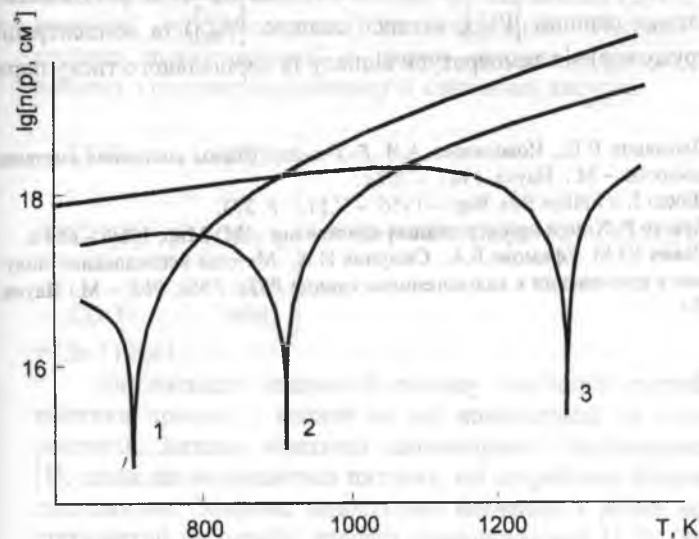


Рис. 5. Залежність розрахованих значень концентрації носіїв струму PbS з використанням знайдених констант рівноваги від температури відпалу при парціальному тиску сірки P_s, Pa : 1 - 10^{-4} , 2 - 10^{-2} , 3 - 1.

дених констант рівноваги від температури відпалу при парціальному тиску сірки P_s, Pa : 1 - 10^{-4} , 2 - 10^{-2} , 3 - 1.

зростання концентрації електронів (рис. 3,5). При цьому в області малих тисків концентрація визначається міжвузловими атомами свинцю ($n = [Pb_i^+]$), а в області високих тисків – концентрацією вакансій свинцю ($p = [V_{Pb}^-]$) (рис.2).

Висновки

1. Проведено кристалохімічний аналіз процесів двотемпературного відпалу кристалів PbS у парах сірки.

2. На основі співставлення результатів експерименту з розрахунком, за допомогою методу найменших квадратів обчислено константи рівноваги утворення френкелівської пари (K_F) і вакансії свинцю ($K_{S_2, v}$). Значення констант іонізації міжвузлових атомів свинцю (K_a), вакансій свинцю (K_b) і власної провідності (K_i) розраховані з використанням статистики для невироджених напівпровідників.

3. Побудовані теоретичні залежності концентрації дефектів (міжвузлові атоми свинцю $[Pb_i^+]$, вакансії свинцю $[V_{Pb}^-]$) та концентрації носіїв струму $n(p)$ від температури відпалу та парціального тиску пари сірки.

1. Зломанов В.П., Новоселова А.В. *P-T-x*-диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 207 с.

2. Bloem J. // Philips Res. Rep. – 1956. – V.11. – P. 273.

3. Крегер Р. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.

4. Равич Ю.М., Ефимова Б.А., Смирнов Н.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца *PbTe*, *PbSe*, *PbS*. – М.: Наука, 1968. – 383 с.

Б.М.Рувінський, Г.В.Мухін, О.В.Шийчук

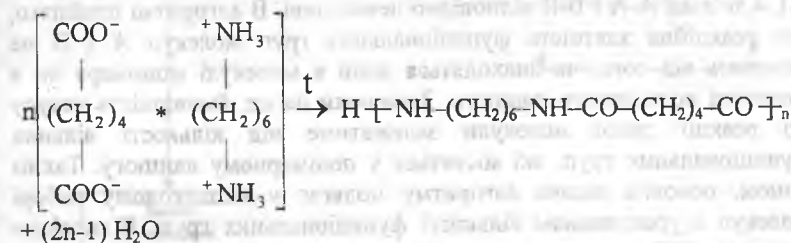
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ НЕЗВОРОТНОЇ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ МЕТОДОМ ВИПАДКОВИХ ЧИСЕЛ

Створено прикладну програму, яка моделює процес ступінчастої незворотної поліконденсації методом випадкових чисел. Описано алгоритм програми. Знайдено мінімальну кількість мономерних молекул, яка забезпечує одержання надійних результатів.

A software has been developed, which simulates the process of step-wise nonreversible polycondensation with the Monte-Carlo method. The algorithm has been described. Minimal number of monomer units has been found to obtain reliable results.

Вступ

Поліконденсація являє собою важливий процес промислового одержання полімерних матеріалів. Ступінчастий ріст макромолекул під час поліконденсації відбувається шляхом взаємодії мономерів один з одним і з n – мерами, які накопичуються в реакційній суміші, а також n – мерів між собою. При цьому на кінцях утворених макромолекул знаходяться активні функціональні групи, і кожен акт взаємодії супроводжується їх зникненням. Типовим прикладом процесу поліконденсації є синтез широко відомого полімеру – найлону з гексаметилендіаміну й адипінової кислоти:



Оптимізація технології синтезу полімерів потребує аналізу кінетики процесу і впливу на неї концентрації та співвідношення реагентів. Загальні кінетичні закономірності поліконденсації відомі [1], однак ще залишаються питання, які потребують більш детального дослідження. Зокрема, недостатньо вивченим є вплив відхилень від стехіометрії на перебіг процесу поліконденсації [1,2]. Очевидно, що найбільш точну картину такого складного процесу можна отримати,

скориставшись засобами ЕОМ. При цьому зручним для моделювання полімерних систем виявився метод випадкових чисел (метод Монте-Карло) [3-6]. Разом із тим для отримання надійних результатів метод випадкових чисел потребує значної кількості молекул у модельній системі. З точки зору програмної реалізації така вимога означає необхідність великого обсягу оперативної пам'яті й значних витрат машинного часу.

Програмні потреби іноді зростають настільки, що перевищують ресурси пересічного комп'ютера і в такій ситуації дослідники змушені звертатися до послуг спеціалізованих обчислювальних центрів, обладнаних потужною технікою [5]. В даній роботі створено машинну модель процесу поліконденсації, яка виконує обчислення за методом випадкових чисел. З огляду на доволі обмежену швидкодію персонального комп'ютера, особливу увагу приділено оптимальному вибору вихідної кількості молекул у модельній системі.

Експериментальна частина

Програмування здійснено мовою Turbo Pascal 7.0 на персональному комп'ютері Pentium 166 MMX (16Mb/2,1Gb/SVGA 2Mb). Обробку отриманих даних виконано в середовищі електронних таблиць Microsoft EXCEL 97. Алгоритм моделі зображено на рис.1.

Для пояснення алгоритму програми необхідно зазначити, що в процесі гетерогенної поліконденсації беруть участь молекули мономерів двох типів (А і В). У ході реакції можливі зв'язки А-В (В-А), а зв'язки А-А і В-В відповідно неможливі. В алгоритмі прийнято, що реакційна здатність функціональних груп молекул А і В не залежить від того, чи знаходяться вони в молекулі мономера чи в молекулі полімерного ланцюга. Зважаючи на це, ймовірність вступу до реакції даної молекули залежатиме від кількості вільних функціональних груп, які містяться у полімерному ланцюгу. Таким чином, основна задача алгоритму полягає у випадковому виборі молекул з урахуванням кількості функціональних груп. Відповідно опис масиву макромолекул включає відомості одночасно про молекулярну масу і функціональність молекул.

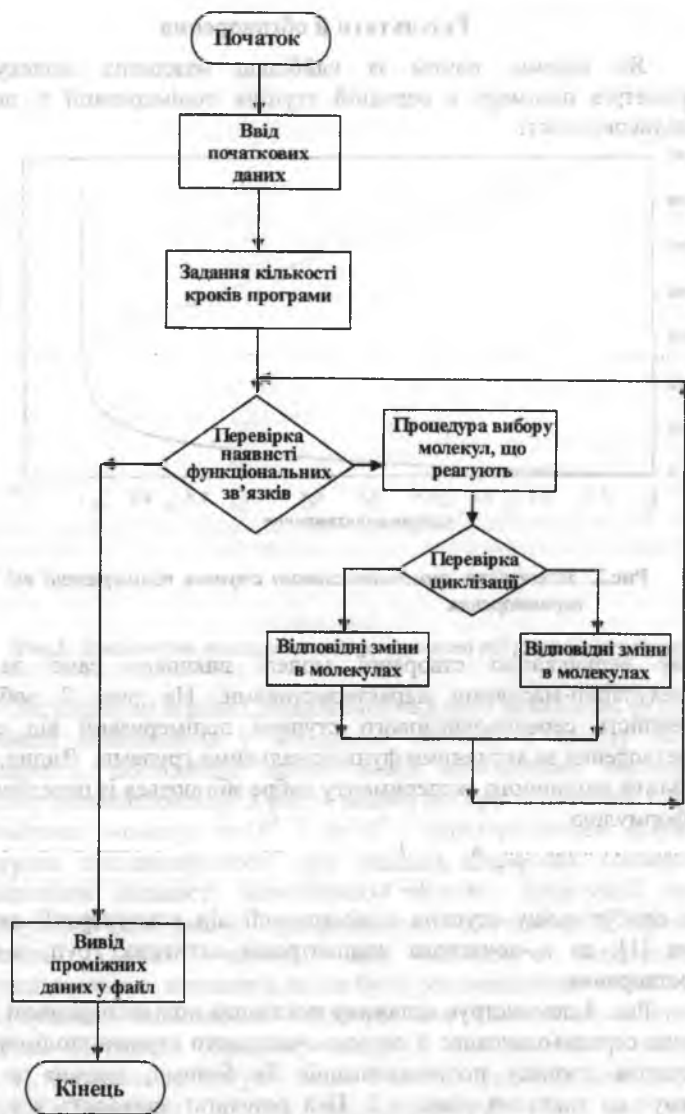


Рис.1. Алгоритм моделі процесу поліконденсації.

Результати й обговорення

Як відомо, одним із найбільш важливих молекулярних параметрів полімеру є середній ступінь полімеризації й показник полідисперсності.

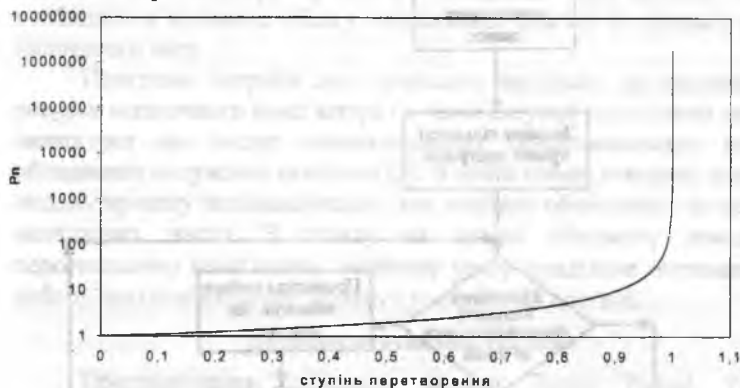


Рис.2. Залежність середньочислового ступеня полімеризації від ступеня перетворення.

Тому верифікацію створеної моделі виконано саме за цими молекулярно-масовими характеристиками. На рис. 2 зображено залежність середньочислового ступеня полімеризації від ступеня перетворення за активними функціональними групами. Видно, що результати машинного експерименту добре збігаються із передбаченими за формулою

$$P_n = \frac{a_0}{a} = \frac{1}{1-x} \quad (1),$$

яка описує зміну ступеня полімеризації від концентрації активних груп [1], де a_0 -початкова концентрація активних груп, x -ступінь перетворення.

Рис. 3 демонструє величину показника полідисперсності (відношення середньовагового й середньочислового ступеня полімеризації) протягом процесу поліконденсації. Як бачимо, вказана величина прямує до значення рівного 2. Цей результат знаходиться у повній відповідності з теоретичним прогнозом [1], який передбачає утворення розподілу Флорі з $M_w/M_n=2$.

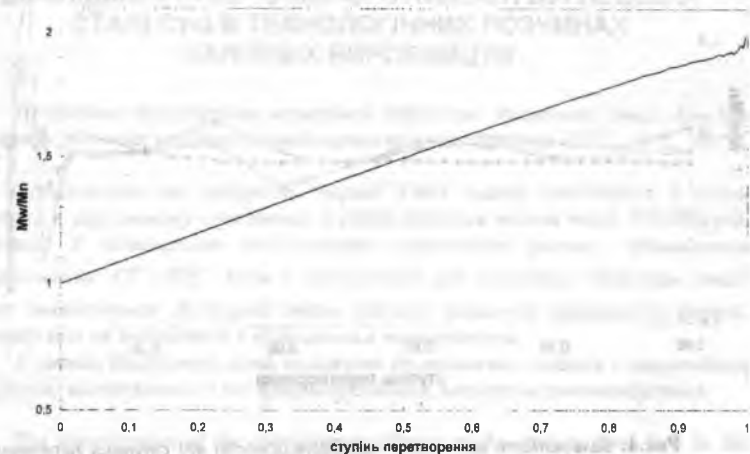


Рис.3. Залежність показника полідисперсності від ступеня перетворення.

Як уже було вказано, моделі Монте-Карло виявляють чутливість до числа компонентів у модельній системі. З огляду на таку особливість, досліджено вплив числа мономерних молекул на кінетику поліконденсації. З рис. 4 видно, що при початковій кількості мономерних молекул $n=10^4$ і $n=10^5$ спостерігаються флуктуації показника полідисперсності при великих значеннях конверсії. Зі збільшенням кількості мономерних молекул флуктуації суттєво зменшуються (див. рис. 4) і при досягненні величини $n=10^6$ практично зникають. Таким чином, для випадку поліконденсації біфункціональних мономерів може бути рекомендовано моделювання на сукупності мономерних молекул, яка налічує не менше 10^6 одиниць. Методика обрахунку молекул, використана в алгоритмі (рис. 1), дозволяє досягнути таких і вищих розмірів досліджуваної системи. Вивчення процесу поліконденсації [5,6] дає подібні результати, але, внаслідок іншого підходу до даної проблеми (алгоритм враховує стан кожного мономеру зокрема), поки що не дозволяє досліджувати такі системи на персональних комп'ютерах.

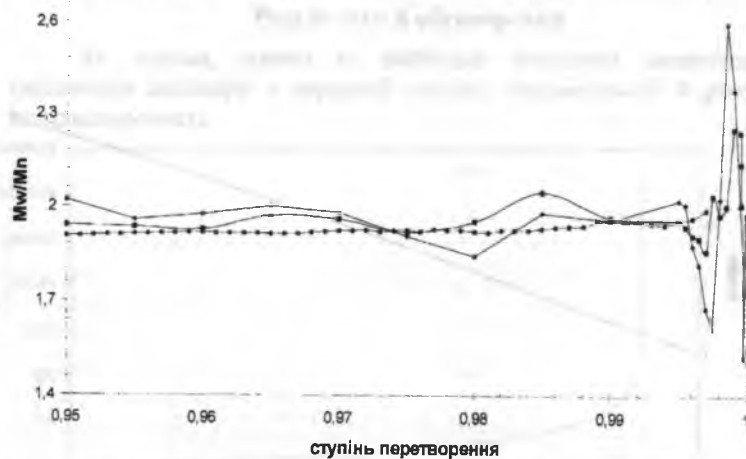


Рис.4. Залежність показника полідисперсності від ступеня перетворення для систем із кількістю молекул: 10^4 (●), 10^5 (■), 10^6 (▲).

Висновки

Створено машинну модель поліконденсації, яка надійно описує кінетику процесу і молекулярно-масові характеристики отриманого полімеру. Модель може бути застосована для уточнення кінетики й оптимізації процесів синтезу поліамідів, поліефірів, поліуретанів тощо. Знайдено оптимальну кількість мономерних молекул, яка повинна становити величину в межах 10^7 - 10^8 .

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1984. – С.430-433.
2. Кучанов С.И. и др. Графы в химической физике полимеров. Применение теории графов в химии. – Новосибирск: Наука, 1988. – С.182-194.
3. Heerman D.W., Stunffer D. Phase diagram for three-dimensional correlated side – band percolation //Ztchr. Phys. Ser. B. – 1981. – Bd.44. – №4. – С.339-344.
4. Shyichuk A.V. Digital Model of macromolecule crosslinking //Jornal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol.61. – P.1703-1706.
5. Galina H., Lechowicz J. An Algorithm for Monte Carlo Modeling of Step-Wise Crosslinking Polymerization with Cyclezation//Comp. Polym. Sci. – 1995. – №5. P.197-201.
6. Galina H., Lechowicz J. Monte-Carlo modeling of polymer network formation// Progr. Colloid Polym. Sci. – 1996. – 102: 1-3.

В.П.Беженар, С.В.Федюк.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ Ст-3 В ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНАХ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

Проведено дослідження корозійної стійкості вуглецевої сталі Ст-3 в агресивних розчинах калійного виробництва при температурі 20 °С, 40 °С, 60 °С, 80 °С.

Встановлено, що швидкість корозії Ст-3 значно змінюється з часом витримки в агресивному середовищі й стабілізується тільки після 300-400 год. експозиції. З підвищенням температури агресивного розчину, збільшенням співвідношення $Cl^- : SO_4^{2-}$ іонів і зменшенням рН корозійна стійкість сталі значно зменшується. Вуглецева сталь підлягає посиленій рівномірній корозії, характер якої не змінюється з підвищенням температури.

В умовах досліджень вона належить до понижено стійких і малостійких матеріалів, застосування її без протикорозійного захисту не рекомендується.

The investigation of the corrosive resistance of the carbon steel St-3 in the corrosive solutions of the potassium production at the temperatures 20 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C has been made.

It was determined, that the corrosion rate of St-3 is significantly changed with the time of its keeping in the corrosive medium and is stabilized only after 300-400 hours of the exposure. With temperature rise of the corrosive solution, with the increase of ions $Cl^- : SO_4^{2-}$ and with pH decrease the corrosive resistance is considerably reduced. Carbon steel is subjected to the moderate uniform corrosion, the nature of which is not changed with temperature increase.

At present conditions of the investigations it is related to the less stable and not stable materials and its usage without corrosion-resisting protection is not recommended.

Переважна більшість металічного обладнання, трубопроводів і споруд, які експлуатуються в різних агресивних середовищах, виготовлено з вуглецевих сталей. Необхідне визначення їх корозійної стійкості в хлоридно-сульфатних середовищах калійного виробництва для раціонального використання як самого металу, так і захисних покриттів.

Корозійні дослідження проводили в лабораторних умовах ваговим і електрохімічним методами при температурі 20 °С, 40 °С, 60 °С, 80 °С, в залежності від часу витримки в маточному шенітовому, обезсульфаченому й карналітовому розчинах комплексної переробки

полімінеральних руд Прикарпаття. Солевий склад розчинів (% по масі) наведений нижче.

Найменування розчинів	Солевий склад розчинів, %					
	CaSO ₄	MgSO ₄	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Маточний шенітовий	–	6,39	11,43	7,62	6,69	–
Обезсульфачений	0,34	–	5,56	9,22	18,07	0,8
Карналітовий	0,03	–	6,03	2,86	20,27	2,1

Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст-3 в залежності від температури представлені на рис. 1.

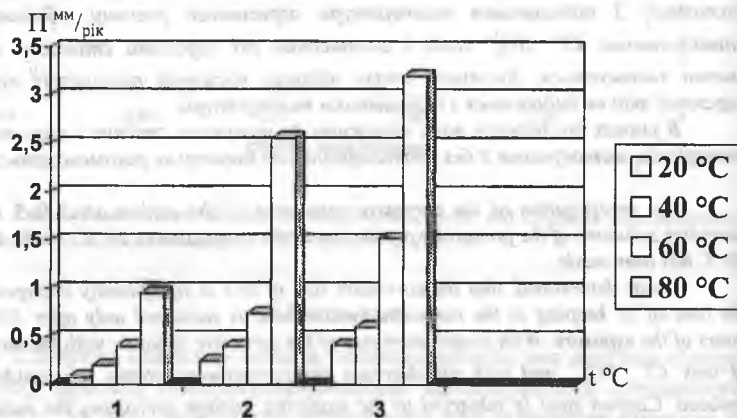


Рис. 1. Швидкість корозії вуглецевої сталі Ст-3 в хлоридно-сульфатних розчинах, у залежності від температури агресивного середовища:
1 – маточний шенітовий розчин;
2 – обезсульфачений розчин;
3 – карналітовий розчин.

У всіх досліджуваних середовищах вуглецева сталь Ст-3 підлягає рівномірній корозії, швидкість якої зростає в середньому з підвищенням температури у 1,5 раза для 40 °С, у 3,5 раза для 60 °С і більше ніж на порядок для 80 °С у порівнянні з дослідженням при 20 °С. При цьому характер корозії сталі не змінюється. Бал її корозійної стійкості коливається в межах 5-8 і сталь належить до групи понижено стійких і малостійких матеріалів.

У процесі переробки розчинів від маточного шенітового розчину до обезсульфаченого й карналітового збільшується вміст

іонів хлору і зменшується рН розчинів з 6,5 до 4,5. Це підвищує корозійну активність середовища й спричинює значне збільшення швидкості корозії вуглецевої сталі.

Швидкість корозії вуглецевої сталі в початковий період досліджень достатньо висока і значно зменшується протягом перших 300-400 год., а потім залишається майже постійною до кінця досліджень. Це пояснюється тим, що спочатку руйнується захисна окисна плівка й відбувається інтенсивний корозійний процес, а потім утворена на металі іржа гальмує протікання цього процесу, тобто володіє деякими захисними властивостями.

Поляризаційні криві, одержані для вуглецевої сталі Ст-3 у різних хлормагнієвих розчинах при температурі 40 °С зображені на рис. 2.

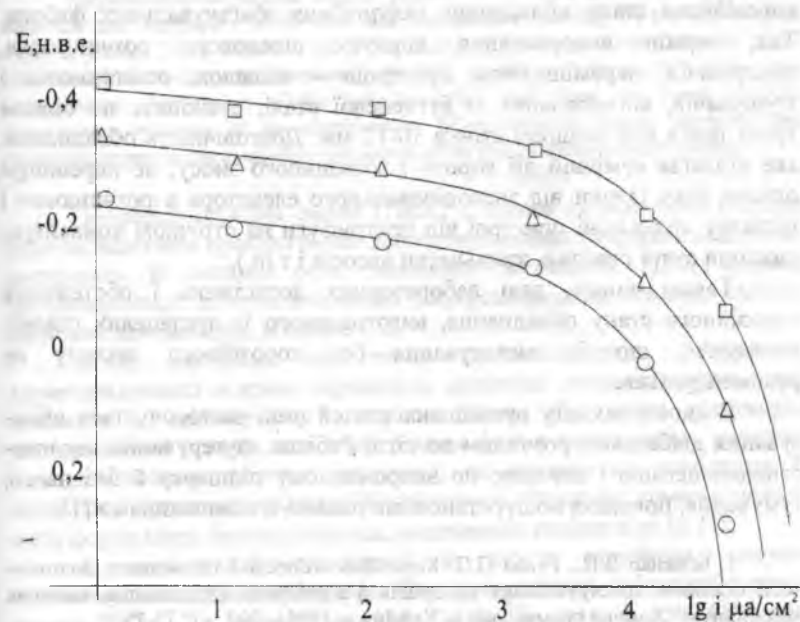


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві вуглецевої сталі в хлоридно-сульфатних розчинах при 40 °С:
Δ – маточний шенітовий розчин;
□ – обезсульфачений розчин;
○ – карналітовий розчин.

Вид поляризації кривих, для 20 °С, 60 °С і 80 °С, принципово не відрізняється від кривих, зображених на рис. 2. Результати електрохімічних досліджень вуглецевої сталі відповідають даним, одержаним ваговим методом. На анодних поляризаційних кривих не спостерігається область пасивного стану, а відбувається різке збільшення густини струму при незначному зміщенні потенціалу від його стаціонарного значення в позитивну сторону. Останнє свідчить про те, що ця сталь не пасивується в досліджуваних агресивних середовищах. Зміщення поляризаційних кривих в сторону більш від'ємних потенціалів по ряду: маточний шенітовий розчин — обезсульфачений розчин — карналітовий розчин — вказує на збільшення агресивності розчину щодо досліджуваного матеріалу.

Дані лабораторних досліджень підтверджуються обстеженням корозійного стану обладнання галургійних збагачувальних фабрик. Так, термін використання корпусу шнекового розчинювача, підігрівачів, перемішувачів пристроїв – мішалок, освітлювачів і згущувачів, виготовлених із вуглецевої сталі, становить не більше трьох років при товщині стінки 10-12 мм. Довговічність обладнання, яке підлягає сумісній дії корозії і абразивного зносу, не перевищує одного року (течки від зневоднювального елеватора в розчинювач і мішалку, пересипні пристрої від центрифуги на стрічкові конвейери, циклоні сухої очистки, крильчатки насосів і т.ін.).

Таким чином, дані лабораторних досліджень і обстеження корозійного стану обладнання, виготовленого із вуглецевих сталей, показують, що їх застосування без корозійного захисту не рекомендується.

В якості захисту вуглецевих сталей нині застосовується обмазування діабазовим розчином по сітці Рабітца, футерування кислото-стійкою цеглою і плиткою по непроникному підшарку й без нього, гумування, покраска поліуретановими лаками й композиціями [1].

1. Беженар В.П., Гуцал П.П. Корозійна стійкість і підвищення довговічності основних конструкційних матеріалів в агресивних середовищах калійних виробництв // Хімічна промисловість України. – 1995. – №2. – С.73-75.

С.А.Курта, Т.Б.Мельник, Я.І.Корнага

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ПІНОПЛЕНІВ

З метою дослідження можливості одержання рівномірно спіnenих полівінілхлоридних матеріалів на паперовій або тканинній основі з однорідним розподілом пор було визначено вплив різних пластифікаторів, пороутворювачів, наповнювачів, пігментів та барвників на якість одержуваного спіненого емульсійного полівінілхлориду. В результаті проведених досліджень було підібрано оптимальну рецептуру інгредієнтів полівінілхлоридного піноплєну з високими якісними та кількісними показниками, що може бути використано для одержання високоспіnenих декоративних матеріалів та шпалєр.

Polyvinylchloride flexible cellular plastics have broad use for the application materials and wallpapers in the civil and manufacture building, in the automobiles ships, airplanes. These materials often characterized unhomogeneous foam and poro-formation. For the target production of the PVC flexible cellular plastics, there have homogeneous distribution of the poro-formation and foam, we carry out the investigation influence of the plastificators, fillers, blowing agents, pigments and colouring agents on the qualitative properties of the PVC flexible cellular plastics.

Полівінілхлоридна смола (ПВХ) є одним із основних широко розповсюджених продуктів, які застосовують при одержанні спіnenих матеріалів. В останні роки матеріали на основі ПВХ широко застосовуються для облицювання внутрішніх стін, споруд, салонів легкових автомобілів, літаків і т. д.

М'які матеріали на основі полівінілхлориду (піноплєни) характеризуються яскраво вираженою фізичною неоднорідністю, через наявність у полімерному матеріалі більш або менш рівномірно диспергованих газових включень. Газова фаза в полімерному матеріалі розподіляється в пустотах (кишенях), які називаються комірками. В залежності від методу спінення й особливості структури, комірки можуть мати форму сфер, багатогранників, видовжених капілярів та ін. [1].

У вітчизняній технології в якості порофора широко застосовується азодикарбонамід. Так, при розкладі азодикарбонаміду марки ЧХЗ – 21 виділяється 194 – 230 м^н/г газу, із них 65% газу складає азот, повний розклад ЧХЗ – 21 відбувається у вузькому інтервалі температур 170 - 210°С. Азодикарбонамід і продукти його розкладу не токсичні, не викликають зміну забарвлення й корозію, не надають запаху виробам, стійкі при зберіганні. Він добре розчиняється в ПВХ композиції, є високодисперсним продуктом [2].

В якості пластифікаторів для одержання м'якого спіненого полівінілхлориду (піноплену) найчастіше використовуються висококиплячі рідини, здатні добре змішуватися з полівінілхлоридом. З цією метою застосовують диоктиловий ефір фталевої кислоти – диоктилфталат і дибутиловий ефір фталевої кислоти – дибутилфталат.

Асортимент використовуваних термостабілізаторів для ПВХ дуже широкий. Це стеарати кальцію і кадмію, карбонати кальцію і кадмію, оловоорганічні сполуки, органічні стабілізатори та ін. Вибір стабілізаторів визначається призначенням матеріалу, ступенем токсичності і т. д. [3].

Спінений полівінілхлорид повинен мати гладку закриту поверхню, однорідність розподілення пор, відповідний товарний вигляд і блиск. Сучасна продукція, що випускається підприємствами хімічної промисловості, не завжди відповідає технічним вимогам. Недоліком піноплену, що випускається, є нерівномірність пор, рвана поверхня, відсутність блиску.

Основна мета роботи – створення в лабораторних умовах м'яких взірців на основі спіненого ПВХ, які б відповідали всім вітчизняним і зарубіжним технічним вимогам.

Лабораторний процес одержання м'якого спіненого полівінілхлориду (піноплену) складався із наступних стадій:

- приготування композиційної пасти;
- нанесення пасти на паперову основу або тканину;
- желатинізація (спінення) взірців в сушильній шафі;
- гаряче тиснення спіненого взірця по формі.

В апарат (змішувач) місткістю 2 літри, споряджений відцентровою мішалкою, з числом оборотів біля 350 об/хв й охолоджувальною сорочкою, завантажували заздалегідь перетерті в ступці сухі компоненти: ПВХ, спінювач, наповнювач, стабілізатор і пігмент. Вся суміш перемішувалась у змішувачі протягом 10 хв. Загальний час перемішування – 60 хв. Потім додавали пластифікатор. Температура композиції підтримувалась за рахунок охолодження змішувача у межах 20-22°C.

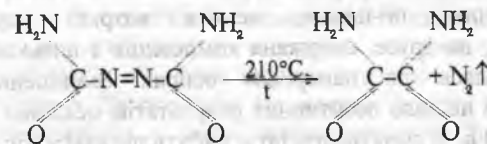
В якості вихідної основної сировини при одержанні в лабораторних умовах взірців м'якого ПВХ використовували полівінілхлоридну пастоутворюючу емульсійну смолу марок ЕП-6602А і ЕП-7002С, яку одержують в цеху з виробництва полівінілхлоридної смоли, яка повинна характеризуватись:

- пониженою гігроскопічністю;
- добрим змішуванням з пластифікатором;
- великою пористістю зерен;
- вузьким розподіленням частин за розмірами, що гарантує однорідну пористість у виробках.

Витрати ПВХ складають 100 в. ч. (вагових частин), і розрахунок усіх компонентів, що входять в композицію, виходив із розрахунку основного продукту ПВХ.

Важливе значення для одержання м'якого піноплену із закритою поверхнею мають витрати пороутворювача. Одержані взірці із вмістом 0,5-1,5 в. ч. порофору марки ЧХЗ-21 були слабоспіненими, з дрібнокомірковою структурою й жорсткі. Зі збільшенням кількості пороутворювача спінення взірців зростало пропорційно кількості газової фази, що виділяється при його розкладі. Проте збільшувати витрати пороутворювача більше 5 в. ч. на 100 в. ч. ПВХ не слід, оскільки в результаті інтенсивної дифузії газу через поверхню зразків на їх поверхні утворювались чисельні пори й раковини.

Реакція розкладу ЧХЗ-21 [6] показана нижче:



Використання спінювача марки ЧХЗ – 57 не дало позитивних результатів, оскільки температура його розкладу висока (вище, ніж в ЧХЗ – 21), а при високих температурах на стадії желатинізації відбувалося обуглення (деструкція) полімеру й підгорання паперової основи. Тому якщо для жорстких спінених полівінілхлоридних та інших матеріалів ЧХЗ – 57 міг би бути придатним, то для м'яких полівінілхлоридних матеріалів він мало, або ж зовсім непридатний.

У табл. 1 наведені характеристики одержаних взірців при різних витратах пороутворювача ЧХЗ – 21.

Таблиця 1.

Витрата ЧХЗ – 21, в. ч.	Температура желатинізації °С	Характеристика взірця
2,0	170-185	Твердий, неспінений
4,0	160-186	М'який, поверхня гладка, структура дрібнокоміркова
4,0	170-190	" "
5,0	175-190	" "
15	170-185	Поверхня рвана
20	170-185	" "

З вищевикладеного слід зробити висновок, що оптимальна витрата пороутворювача азодикарбонаміду марки ЧХЗ – 21 складає 3-5 в. ч. на 100 в. ч. емульсійного ПВХ.

З метою покращення поверхневих характеристик спіненого полівінілхлориду, в якості пластифікатора ПВХ в лабораторній рецептурі була використана суміш диоктилфталату й дибутилфталату в приблизно однакових вагових співвідношеннях. Вміст пластифікаторів у композиції складає в сумі 70-90 в.ч. на 100 в. ч. полівінілхлориду.

Слід зауважити, що зі збільшенням вмісту пластифікатора від 70 до 90 в.ч. зростає число пор із середнім розміром, структура полімеру стає більш однорідною, взірці м'які, поверхня гладка й еластична. Збільшувати витрату пластифікатора більше ніж на 90 в. ч. недоцільно з двох причин: по-перше, велика витрата дорогоцінного пластифікатора; по-друге, одержана композиція з низькою в'язкістю легко розливалась на паперовій основі. Зменшення витрати пластифікаторів не дало позитивних результатів, оскільки композиція при вмісті до 60 в. ч. диоктилфталату, дибутилфталату або ж їх суміші була в'язкою, погано переміщувалась (комкувалась) у змішувачі, дуже погано наносилася на паперову основу і, звичайно, одержані взірці були неякісні.

У табл. 2 наведені дані про вплив пластифікаторів диоктилфталату й дибутилфталату на властивості одержаних взірців.

З результатів наведених у таблиці, а також із вищевикладеного видно, що оптимальна витрата пластифікаторів – 75-90 в.ч. в сумі диоктилфталату й дибутилфталату на 100 в. ч. емульсійного пастоутворюючого полівінілхлориду.

Таблиця 2.

Витрата на 100 в. ч. ПВХ		Характеристика взірця
ДФФ в. ч.	ДФБ в. ч.	
–	60	Твердий, погано спінений
–	80	Твердий, погано спінений
125	–	Поверхня рвана, твердий
45	35	М'який, є поверхня
45	45	М'який, є поверхня
70	–	Малоспінений, поверхня гладка
75	–	Малоспінений, поверхня гладка
45	45	Добре спінений, структура однорідна, поверхня закрита
40	40	Такий самий

Стабілізатори в композицію вводять у порівняно малих кількостях – 1-2 в.ч. із розрахунку на вагову кількість полівінілхлориду. Зі збільшенням кількості стабілізатора збільшується кількість пор середнього й великого розміру, що призводить до зниження міцності й погіршення зовнішнього вигляду взірця [4].

У лабораторній рецептурі поряд із барієво-кадмієвим стабілізатором використовується також ацетат кадмію. Ацетат кадмію вводиться у композицію з метою пом'якшення структури взірців. Витрата ацетату кадмію складає 1-1,5 в. ч., витрата барієво-кадмієвого стабілізатора – 0,5-1,0 в. ч. на 100 в. ч. ПВХ.

Завдання лабораторних експериментів, що стосується вибору (підбору) фарбуючих пігментів (барвників), зводилось не тільки до підбору різноманітних забарвлень при виробництві спіненних матеріалів, але й полягало у визначенні їх світлостійкості, тобто у визначенні їх стабільності під дією сонячного світла. Часто трапляються фарби, які дуже швидко втрачають свій колір під дією сонячного світла. Це особливо характерно для тих барвників, які під дією світла темніють, а потім знебарвлюються. До них, наприклад, належить лак рубіновий червоний "СК", пігмент жовтий світлостійкий, пігмент голубий фталоціановий.

Для визначення світлостійкості вищеперелічених барвників у лабораторних взірцях одну сторону взірців ретельно затемнювали чорним фотографічним папером, потім взірці виставляли на сонячне світло. Через місяць проводили порівняння забарвлень затемненої і незатемненої частин взірців. Виявилось, що незатемнена сторона помітно вицвіла в усіх взірцях.

Аналогічні експерименти на взірцях проводили з новими барвниками. Було отримано сім кольорів барвників, з них:

1. Пігмент синій антрахіновий.
2. Пігмент жовтий світлостійкий "З".
3. Пігмент червоний "С".
4. Пігмент яскраво-жовтий "Ж".
5. Пігмент зелений.
6. Лак червоний.
7. Лак яскраво-рожевий.

На даних барвниках готували серію взірців з однаковою рецептурою, тільки з різною кількістю фарбуючого пігменту. Як виявилось, після двомісячного перебування на сонці вищеперелічені фарби у взірцях виявились стійкими до дії світла й зберегли своє попереднє забарвлення.

Тому надалі, щоб запобігти випуску бракованих товарів побутової хімії, зокрема пінопліву, необхідно попередньо проводити лабораторні дослідження на взірцях з використовуваними барвниками.

Барвники вводять у композицію в порівняно малих кількостях: від 0,5 до 2 в.ч. на 100 в.ч. ПВХ. Для приглушення яскравого кольору барвника в піноматеріалі можна поєднувати два барвники і більше, наприклад, жовтий із зеленим, червоний з жовтим і т. д. [5].

Для дослідження впливу наповнювачів на поверхню і властивості одержаних взірців було використано два типи наповнювачів:

- а) зернисті (двоокис титану, окис цинку і крейда);
- б) дисперсні (з високорозвинутою поверхнею аеросил марки 175, 300 і 380 і аеросил модифікований ДМДХС – АМ-1 і АДЕГ).

Аеросили модифіковані й немодифіковані позитивно впливають на покращення поверхневих характеристик взірців, що виготовляються, але тільки в тому випадку, коли їх додають із компонентом в малих кількостях. Так, взірці з домішкою 0,51 в.ч. аеросилу, модифікованого диетиленгліколем (АДЕГ), відрізняються еластичністю.

Зі збільшенням витрат модифікованого аеросилу більше 2-х в.ч. в'язкість пасти різко зростає, а немодифікований аеросил викликає значне збільшення в'язкості вже при його вмісті в композиції 1,0 в.ч.

Зернисті наповнювачі TiO_2 , ZnO і крейда у малих кількостях також покращують поверхню одержуваних взірців. Зі збільшенням їх витрат у композиції більше 3 в.ч. зростає твердість взірців.

У табл. 3 наведені дані характеристик взірців у залежності від застосованих наповнювачів.

Таблиця 3.

Аеросил немодифікований	Аеросил модифікований	Зернистий наповнювач	Кількість в.ч.	Характеристика взірців
-	АДЕГ	-	0,5	Взірець з гарною комірковою структурою і поверхнею
A-300	-	-	1,0	В'язка паста ПВХ
-	АМ-1-300	-	0,5	- " -
-	АМ-1-300	-	1,0	- " -
-	АДЕГ	-	1,0	- " -
-	АДЕГ	-	1,0	- " -
-	-	TiO_2	3,0	Поверхня закрита, еластична, тверда
-	-	TiO_2	2,0	Поверхня закрита, еластична, м'яка

Порівнюючи характеристики одержаних взірців з різними наповнювачами можна зробити висновок, що всі вищеперелічені

наповнювачі виявляють позитивну дію на покращення поверхні взірців.

На якість виробів значно впливає температурний режим желатинізації. На стадії желатинізації взірця при визначеній температурі, незалежно від виду й фізичного стану пороутворювача, тиск у взірці зростає. При цьому в композиції утворюється безліч пор, які збільшуються до встановленого рівномірного стану між тиском газу в них і поверхневим натягом. Таким чином процес спінення можна розділити на три стадії:

- а) виникнення бульбашок;
- б) збільшення середніх розмірів;
- в) стабілізація спіненої структури.

На якість виробу значно впливають дві останні стадії (б) і (в).

Слід відмітити, що короточасна дія високої температури в початковий період спінення (185-195 °С) при використанні порофора ЧХЗ-57 або ЧХЗ-21 призводить до розриву стінок між окремими комірками, утворення сполучених між собою порожнин і, звичайно, зниження характеристик міцності зразків. І навпаки, при зниженні температури (150-170 °С) спінення не відбувається або проходить дуже слабо [7].

У табл. 4 наведена характеристика зразків у залежності від температури желатинізації.

Таблиця 4.

№ композиції	Температура желатинізації, °С	Час желатинізації, хв.	Характеристика зразка
17	160-165	10	Слабо спінений, твердий
17	160-185	10	М'який, комірковий, поверхня закрита
18	180-200	2	Злегка підгорів, поверхня нерівномірна
18	200	2	Такий же
20	195	3	Підгорів, поверхність нерівномірна
20	205	2	Такий же
20	160-180	5	М'який, комірковий, поверхня гладка
49	160-180	4	Такий же
56	155-180	10	Такий же
57	170-192	5	Такий же

Із вищенаведеного можна зробити висновок, що температура має особливо важливе значення для одержання зразків з однорідною комірковою структурою і гладкою поверхнею.

При підвищеній температурі й короткочасній желатинізації немає спінення або спінення слабе. Необхідна температура для одержання м'якої піни з розвиненою структурою зразків, а потім і матеріалів, – температура 165-185 °С з часом желатинізації 5-10 хв., зі зростанням температури з часом.

Необхідно відзначити, що стабільність всіх параметрів, особливо структура виробів, залежить від якості змішування композиції. В результаті поганого перемішування композиції на стадії випікання виникає перепад тиску в двох сусідніх порах. При зіткненні такі пори прагнуть з'єднатися, утворюючи при цьому пористу неоднорідну структуру. В подальшому газоутворенні така нестабільна композиція сприяє збільшенню пор, а не утворенню нових. Одержані зразки в таких випадках відрізняються порваною структурою, незакритою поверхнею, поганим зовнішнім виглядом. Найретельніше перемішування композиції досягається у швидкісному змішувачі відцентрового типу. Рівномірне змішування може забезпечуватися перетиранням приготовленої композиції після відцентрового змішувача через фарботерку, але перетирання проходить дуже повільно й погано впливає на текучість, збільшує в'язкість композиції.

Досліджувана рецептура належить до галузі отримання спінених полімерних матеріалів і може використовуватися для декоративного облицювання стін приміщень, салонів пасажирських поїздів, літаків, автобусів і т.д.

На основі проведених досліджень була розроблена рецептура одержання м'якоспіненого полівінілхлориду з метою поліпшення якості його поверхні й спінення:

1. ПВХ емульсійний пастоподібний марки Е-66П, Е-70	– 100 в.ч.
2. Пороутворювач азодикарбонамід ЧХЗ-21	– 3-5 в.ч.
3. Диоктиловий ефір фталевої кислоти	– 40-45 в.ч.
4. Дибутиловий ефір фталевої кислоти	– 40-45 в.ч.
5. Двоокис титана або аеросила	– 1-3 в.ч.
6. Окис цинку	– 0,1 в.ч.
7. Барій – кадмієвий стабілізатор	– 0,5-1,0 в.ч.
8. Кадмій оцтовокислий, стабілізатор	– 1-1,5 в.ч.
9. Фарбуючий пігмент	– 0,5-2,0 в.ч.

1. Коршак В.В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1976. – 605 с.
2. Справочник химика: В 4 т. – Т.1. – Л.: Химиздат, 1966. – 1070 с.
3. Розробка технології одержання пастоутворюючого полівінілхлориду // Звіт центральної лабораторії. – Калуш: ВАТ „Оріана“, 1998. – 27 с.
4. Шаргородський А.М. и др. Принцип разработки нетоксичных рецептур на основе ПВХ // Пластмассы. – 1976. – №9. – С.43-45.
5. Плехонова Е.Е. и др. Исследование зависимости структуры пластиков на основе ПВХ, ПВС от содержания и природы пластификаторов. – Донецк: УкрНИИ пластмасс, 1977. – 12 с. – Деп. в ОНИИТЕХИМ 11.07.1978, №1887/78 деп.
6. Пенопластмассы. – М.: Оборонгиз, 1960. – 182 с.
7. Лебедев Н.Н. Технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975. – 732 с.

М.П.Матківський

ОРГАНОМІНЕРАЛИ В ПРОЦЕСАХ
ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД

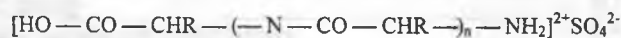
У статті запропонований метод очистки органічними мінералами стічних вод від аніонних барвників. Встановлено, що ступінь освітлення залежить від рН середовища стічних вод та температури процесу осадження. Запропонований варіант утилізації осаду.

The article describes the method of the sewages cleaning from anionic dyes by means of organic minerals use. It is approved that degree of lightning depends on the PH- environment of sewages and the temperature of the sedimentation process. Besides, the method of the sediment utilisation is proposed in the article.

Відомо, що природні дисперсні мінерали (монтморилоніт, вермикуліт), поверхня яких заряджена негативно, ефективно поглинають зі стічних вод поверхнево-активні сполуки, основні барвники і полімери катіонного характеру [1,2]. В свою чергу, аміноорганомінерали володіють адсорбційною здатністю по відношенню до речовин аніонного характеру. Тому їх доцільно використовувати для очистки стічних вод від прямих та кислотних барвників.

Вихідні стічні води були відібрані на Івано-Франківській фірмі "БАРВА" (корпус аніонних барвників) з проміжками в 10 днів між пробами. Добовий об'єм стічних вод з корпусу складає 340-350 м³, вміст барвника ≈ 0,5 кг/м³, рН від 5,0 до 9,8.

Відомо, що попередньо приготовлені аміноорганомінерали витягують з води до 90-120 г барвників на 100 г мінералу [3]. Тому очистку води проводили шляхом сумісного осадження барвників мінералом (черкаським монтморилонітом) та амінованим гідролізатом колагену (АГК), припускаючи утворення аміноорганомінералу безпосередньо в процесі очистки. АГК являє собою продукт гідролізу відходів шкіряного виробництва (хромової стружки) у сульфаті амонію з формальдегідом із вмістом азоту ≈ 13% (масових) і формулою амінофрагменту



...—N—..., де R - вуглецеводневий радикал.

Ступінь добування барвника визначали по зменшенню оптичної густини в освітленій рідкій фазі за відомою методикою [4]. Характеристика вихідних і очищених стічних вод приведена в таблиці.

Як встановлено, кількість добутих барвників досягає 150 % від маси мінералу. Кількість гідролізату колагену, необхідна для освітлення води, не перевищує 25% від маси барвника.

Таблиця. Характеристика вихідних і очищених стічних вод.

№ п/п	Характеристика вихідних стічних вод			Характеристика очищених стічних вод			
	Вміст барвника, г/л	рН	Хімічна потреба кисню (ХПК), кгО ₂ /м ³	Вміст барвника, кг/м ³	Хімічна потреба кисню (ХПК), кгО ₂ /м ³	Ступінь освітлення, %	Об'єм осаду, %
1.	0,5	5,1	10,2	0,0005	0,48	99,9	4,8
2.	0,6	8,2	12,4	0,0012	0,57	99,8	5,0
3.	0,5	9,8	10,7	0,0885	0,51	82,3	6,0

Найвища ступінь добування барвника (99,9 %) отримана для кислих вод (проба 1.). Лужні стічні води освітлюються менше (82,3 %), однак з підвищенням кислотності середовища до рН ≈ 6 ступінь освітлення практично така ж, як і в першому випадку. Седиментація утвореної суспензії при нагріванні до 353-363 К наступала миттєво, при 293 К- протягом години.

Сам процес інтенсивного виділення барвника можна пояснити тим, що гідролізат колагену реагує одночасно з мінералом і аніонними барвниками, утворюючи гетерокоагуляційний комплекс, що містить мінеральний компонент. Вони відзначаються більшою густиною і розмірами агрегатів і, як наслідок, осаджуються швидше, ніж безмінеральні агрегати.

Осади, отримані з вказаних 3-х проб, мали переважно темно-коричневий колір від червуватого до синюватого

відтінків. З метою утилізації вони були апробовані в якості фарбуючих добавок до цементного каменю.

Осад (водні пасти з вмістом сухого залишку 30-40 %) додавали до цементу М-400 Івано-Франківського цементно-шиферного комбінату в кількості 1-4% сухої речовини від маси цементу. З цементного тіста нормальної густини формували кубики $(2 \times 2 \times 2) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, які затвердівали в повітряно-вологих умовах. Аналіз отриманих результатів показав, що введення забарвлених органомінералів в цемент збільшує його водопотребу. Додавання в кількості 1 % сприяє збільшенню міцності всіх досліджуваних зразків, витриманих 28 діб, 2% - не відбивається на міцності цементного каменю; 4%-добавка знижує міцність цементного каменю і підсилює інтенсивність коричневого забарвлення.

Електронномікроскопічні дослідження портланд-цементного каменю показали, що він складається з цементних блоків шарової структури різних розмірів.

В той же час камінь, наповнений органомонтморилонітовим пігментом на основі АГК і осаджених барвників аніонного чорного для шкіри та аніонного червоного 8С, складається, в основному, з мікроагрегатів, які сприяють утворенню високодисперсних новоутворень в одиниці об'єму, внаслідок чого формується більш об'ємна та кристалічна структура.

Таким чином, доведено, що природний мінерал монтморилоніт, модифікований амінованим гідролізатом колагену, є ефективним адсорбентом для очистки стічних вод від аніонних барвників. Ступінь освітлення води досягає 99,8%. Осад після очистки води може бути утилізований шляхом введення в якості добавки до цементного каменю.

1. Лойко А.В., Успенская И.Г., Вдовенко Н.В., Черняк Б.И. Очистка сточных вод аминоорганическими минералами // Химия и технология воды. - Т.2. - К. - 1980. - с.356-359.

2. Панасевич А.А., Климова Г.М., Максимова В.П., Тарасевич Ю.И. Применение бентонитовых глин для очистки пластовых вод от неинионогенных ПАВ // Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. - Ужгород. - 1988. - с.110-121.

3. Кравцов В.С., Тюрина Т.Г., Занько О.А., Успенская И.Г. Очистка сточных вод от красителей и ПАВ аминоорганическими минералами // Вопросы химии и химической технологии. - Харьков. - 1981. - с.63-65.

4. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии // Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич. - М.: Химия. - 1974. - 224с.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ СВІТЛОЧУТЛИВОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ І СИСТЕМ НА ЙОГО ОСНОВІ

Розглянуто особливості хімічних перетворень і формування структури діоксиду титану та систем $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ в умовах пірогенного синтезу. Вивчено структурні, фотокаталітичні і магнітні властивості одержаних зразків. Показана можливість впливу на якісні характеристики фотокаталізаторів шляхом зміни технологічних факторів та введення в кристалічну ґратку незначних добавок іонів-модифікаторів.

Chemical transformation particularities and formatin of titanium dioxide structure as well as $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ systems under conditions and pyrogenic syntesis a exeminatе. Structural, photocatalitic and magnetic abilities of obtained samples are scrutinized. Herewidht is show the opportunity of influence on qualitative distinctions of photocatalysts by means process factors modification and introduction of small ion-modifiers additivies into crystalline grate.

Діоксид титану і системи на його основі все ширше використовуються в якості світлочутливих компонентів полімерних композицій та носіїв фотографічного ефекту пам'яті в діелектричних та напівпровідникових матеріалах [1].

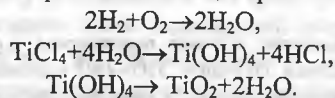
Промислові зразки TiO_2 , одержані як сірчанокислотним, так і хлорним методами, мають непогані пігментні властивості, але практично позбавлені фотокаталітичної активності. Це пов'язано з структурною оксидів і їх низькою дисперсністю ($S_{\text{пит}} \approx 1\text{-}2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Суттєву перевагу в цьому відношенні мають зразки діоксиду титану, одержані в процесі полум'яного гідролізу летких сполук відповідного елемента, наприклад TiCl_4 [2, 3]. Враховуючи подібність властивостей вихідних реагентів та вимог до одержуваних продуктів, спостерігається певна відповідність закономірностей формування структури дисперсних оксидів з низькотемпературної плазми, вивчених нами раніше на прикладі одержання діоксиду кремнію спалюванням SiCl_4 в киснево-водневому полум'ї [4, 5]. Водень при цьому відіграє декілька функцій:

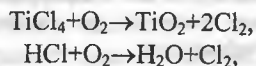
1. Утворює при згорянні воду, необхідну для гідролізу тетрахлориду;
2. Служить джерелом тепла для підтримання високої швидкості реакцій;

3. Створює високотемпературне поле в реакторі, що сприяє обезводненню проміжних продуктів та відновленню легуючих добавок.

Основні хімічні перетворення можна відобразити схемою:



Частково протікають реакції:



внесок яких не перевищує 10%, що легко оцінити за вмістом хлору в продуктах реакції.

Високотемпературному гідролізу піддавали як чистий TiCl_4 , так і його гомогенні суміші з парами інших хлоридів (SiCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2). Залежно від співвідношення реагентів одержували продукти з вмістом від 5 до 100% діоксиду титану, який включає дві модифікації TiO_2 – анатаз і рутил приблизно в рівній пропорції. Проведення процесу полум'яного гідролізу на нижній межі температурного інтервалу (700-800 °С) сприяє підвищенню вмісту анатазу, тоді як підвищення температури (1100-1400 °С) веде до зростання вмісту рутилу.

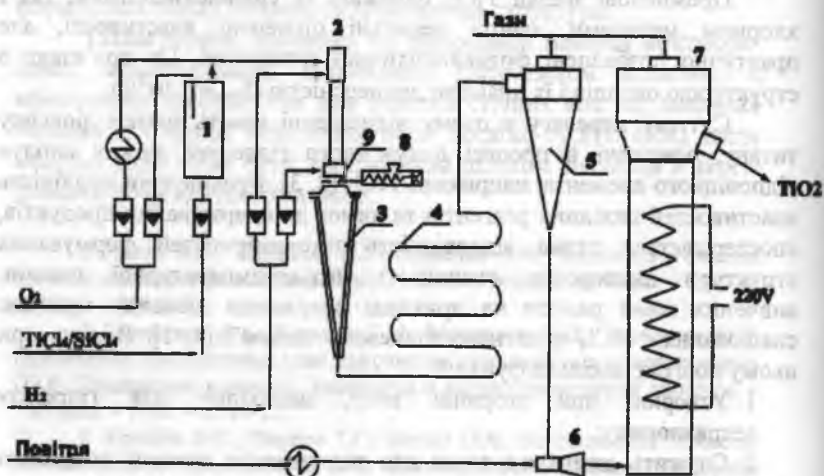


Рис. 1 Схема установки синтезу фотоактивного TiO_2 і систем на його основі.

В умовах дослідної установки (Рис. 1) пари хлоридів гомогенізуються з киснем або повітрям у випарнику (поз. 1), а потім з воднем в пальниковому пристрої (поз. 2). На виході з пальника при температурі згоряння, що визначається величиною подачі та співвідношенням компонентів суміші, утворюється пірогенний діоксид у вигляді диму. За рахунок розрідження, створеного в системі, продукти реакції поступають на охолодження в реактор (поз. 3) і після коагуляції (поз. 4) відділяються від газів в циклоні (поз. 5). Кислі гази нейтралізуються, а дисперсний оксид інжектором (поз. 6) подається в десорбер (поз. 7), де в "киплячому" шарі при температурі понад 700° С звільняється від адсорбованих на його поверхні HCl і Cl_2 . При необхідності внесення модифікуючих добавок в поверхневий шар одержуваного оксиду безпосередньо в полум'я вводять пари сполуки відповідного елемента з сублиматора (поз. 8) або транспортуємим газом через форсунку у вигляді розчину. Стабільні результати в промислових умовах одержані нами при використанні насадки у вигляді тороїдального кільця (поз. 9), розташованого між пальником і реактором. Струмені парів модифікатора, що виходять через дрібні отвори з внутрішньої сторони кільцевої насадки, пронизують полум'я, взаємодіючи з активними центрами поверхні мікроглобул TiO_2 .

Характеристики одержаних зразків приведені в таблицях 1, 2. Якість продукту визначалась за величиною активності (А пит.) в реакції відновлення метиленового голубого до лейкоформи, магнітну сприйнятливість вимірювали за методом Гуї. Характер поверхні досліджували на тонких спресованих пластинках оксиду методом ІЧ-спектроскопії [6]. Кислотність оцінювали за рН 4 %-ної водної суспензії, питому поверхню визначали за низькотемпературною адсорбцією азоту (БЕТ), а структурні перетворення TiO_2 вивчалися рентгенофазовим аналізом (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ -випромінювання).

Вміст іонів-модифікаторів визначали на атомно-абсорбційному спектрометрі КАС-120-МІ.

Таблиця 1. Характеристики зразків TiO_2-SiO_2 , одержаних високотемпературним гідролізом $TiCl_4-SiCl_4$.

№ зразка	TiO_2 , мас. %	SiO_2 , мас. %	S пит., $м^2/г$	pH	A пит., $г/(л \cdot хв \cdot м^2)$
1	100	0	45	3,80	1,8
2	97	3	50	3,75	$5,9 \cdot 10^{-1}$
3	90	10	62	3,90	$4,6 \cdot 10^{-1}$
4	76	24	75	3,95	$8,3 \cdot 10^{-2}$
5	60	40	69	4,00	$6,2 \cdot 10^{-2}$
6	50	50	90	4,05	$5,0 \cdot 10^{-2}$
7	35	65	112	4,10	$3,6 \cdot 10^{-2}$
8	20	80	148	4,15	$2,0 \cdot 10^{-2}$
9	10	90	186	4,10	$4,3 \cdot 10^{-3}$
10	0	100	210	4,20	0

Таблиця 2. Характеристики зразків TiO_2-ZnO , одержаних високотемпературним гідролізом $TiCl_4-ZnCl_2$.

№ зразка	ZnO , мас. %	TiO_2 , мас. %	в т. ч.		Ph	Спит., $м^2/г$	Апит., $г/(л \cdot хв \cdot м^2)$
			анатаз	рутил			
1	0	100	90	10	3,6	100	1,80
2	1	99	87	13	4,0	87	2,46
3	5	95	65	35	4,1	76	2,60
4	10	90	76	24	4,1	62	1,80
5	20	80	60	40	4,0	35	1,40
6	30	70	53	47	4,2	32	1,15
7	40	60	52	48	4,1	30	1,05
8	50	50	45	55	4,0	28	0,97
9	60	40	36	64	4,1	25	0,72
10	70	30	32	68	3,9	20	0,58
11	80	20	44	56	3,8	16	0,49
12	90	10	58	42	3,7	14	0,34

Дослідження магнітної сприйнятливості (χ) зразків підтвердило, що в процесі пірогенного синтезу TiO_2 утворюється високодефектна структура з великою кількістю парамагнітних центрів, високою дисперсністю та фотокаталітичною активністю.

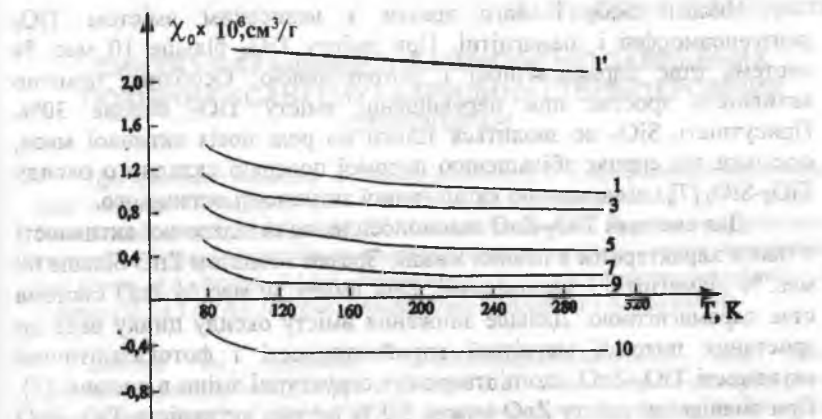


Рис. 2 Температурні залежності питомої магнітної сприйнятливості зразків TiO_2-SiO_2 (табл.1): 1-100 мас % TiO_2 ; 10-100 мас % SiO_2 ; 1'-зразок №1 модифікований 0,01 мас % W^{6+} .

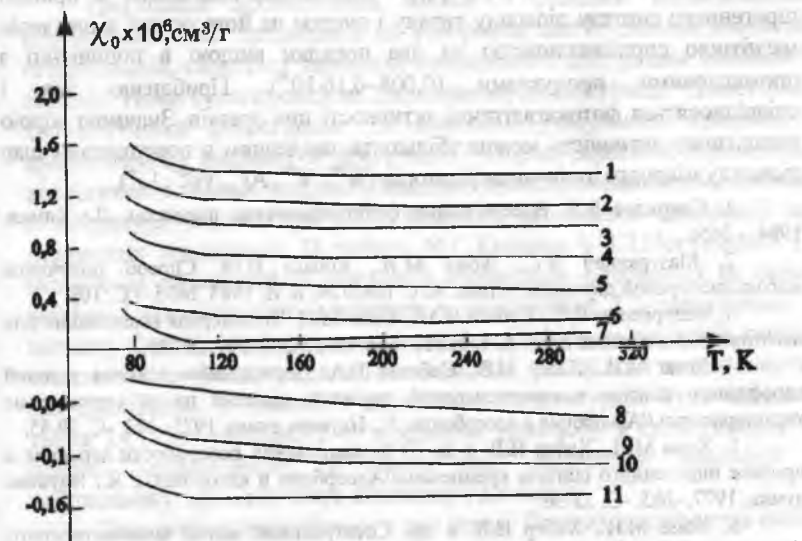


Рис. 3 Температурні залежності питомої магнітної сприйнятливості зразків TiO_2-ZnO з вмістом: 1-1,0; 2-5,0; 3-10,0; 4-20,0; 5-30,0; 6-40,0; 7-50,0; 8-60,0; 9-70,0; 10-80,0; 11-90,0; мас % ZnO відповідно.

Чистий SiO_2 і його зразки з невисоким вмістом TiO_2 рентгеноаморфні і діамантні. При вмісту TiO_2 більше 10 мас. % система стає парамагнітною і фотоактивною. Особливо помітно активність зростає при перевищенні вмісту TiO_2 більше 30%. Присутність SiO_2 не зводиться тільки до ролі носія активної маси, оскільки він сприяє збільшенню питомої поверхні складного оксиду $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ [7] і підвищенню каталітичної активності останнього.

Для системи $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ взаємопосилення каталітичної активності є також характерним в певних межах. Зразки з вмістом ZnO більше 60 мас. % діамантні і малоактивні. При вмісті 50 мас. % ZnO система стає парамагнітною. Дальше зниження вмісту оксиду цинку веде до зростання питомої магнітної сприйнятливості і фотокаталітичної активності $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, що підтверджує структурні зміни в системі [8]. При зменшенні вмісту ZnO нижче 5,0 % питома активність $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ поступово знижується до величини активності чистого TiO_2 .

А пит. чистого TiO_2 дорівнює $1,8 \text{ г}/(\text{л}\cdot\text{хв}\cdot\text{м}^2)$,

А пит. чистого ZnO дорівнює $2,1 \cdot 10^{-1} \text{ г}/(\text{л}\cdot\text{хв}\cdot\text{м}^2)$.

Наведені дані підтверджують можливість одержання в процесі пірогенного синтезу діоксиду титану і систем на його основі з питомою магнітною сприйнятливістю на два порядки вищою в порівнянні з промисловими продуктами ($0,008\text{--}0,16 \cdot 10^{-6}$). Приблизно так і співвідносяться фотокаталітичні активності цих зразків. Значною мірою каталітичну активність можна збільшити введенням в поверхневий шар діоксиду мікродоз іонів-модифікаторів (W^{6+} , V^{5+} , Al^{3+} , Pd^{2+} , Li^+).

1. Свиридов В.В. Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. - 365с.

2. Мазуркевич Я.С., Хома М.И., Кобаса И.М. Способ получения высокодисперсной двуокиси титана. А. с. 1043154, Б. И. 1983, №35. - С. 109.

3. Мазуркевич Я.С., Кобаса И.М., Хома М.И. Полимерная композиция для изготовления печатных плат. А. с. 1266175, Б. И. 1985, №30. - С. 184.

4. Хома М.И., Хабер Н.В., Соболев В.А. Исследование влияния условий парофазного синтеза высокодисперсной двуокиси кремния на её структурные характеристики // Адсорбция и адсорбенты. К.: Наукова думка, 1975. - №3. - С. 79-85.

5. Хома М.И., Хабер Н.В. и др. О формировании поверхности аеросила в процессе пирогенного синтеза кремнезёма // Адсорбция и адсорбенты. К.: Наукова думка, 1977. - №5. - С. 32-36.

6. Хома М.И., Хабер Н.В. и др. Спектральный метод количественного анализа дисперсных кремнезёмов. М.: НИИТЕХИМ, 1975. - С. 5-10.

7. Чуйко А.А. и др. Изучение структурных превращений титаносодержащих кремнезёмов // Ж. прикл. химии. - 1983. - т. 57. - №6. - С. 1230-1234.

8. Мазуркевич Я.С., Кобаса И.М. Керамические материалы на основе $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ // Химия и химические технологии. - 1998. - Т. 41. - №4. - С. 59-61.

Н.І.Луцишин, О.М.Верста

СИНТЕЗ ПАРА-ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ ЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ КСАНТЕНУ І АКРИДИНУ І ТЕРМОХРОМНИХ СПІРОПІРАН

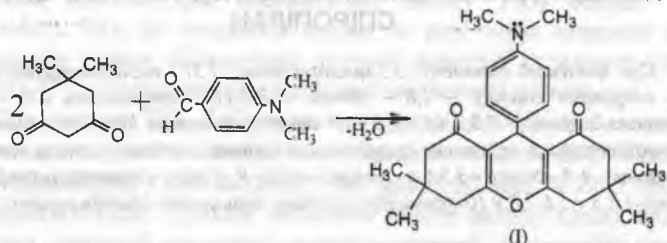
При циклізації димедону (5,5-циклогексанону-1,3) і парадиметилбензальдегіду було одержано сполуку – 1,8 – діоксо – 3,3,6,6 – тетраметил – 9 – (пара – диметиламінофеніл) – 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 – декагідроксантиен. Результатом подальшої взаємодії сполуки з первинним ароматичним аміном, аніліном, стали четвертинні солі азинів – 1,8 – діоксо – 3,3,6,6 – тетраметил – 9 – (пара – диметиламінофеніл) – 10 – феніл – 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 – декагідроакридину перхлорату і диперхлорату.

Attached to cyclization 5,5-dimethylcyclohexanone-1,3 and para-dimethylbenzaldehyde was received a junction – 1,8-dioxo-3,3,6,6-tetramethyl-9-(para-dimethylaminophenyl)-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decahydroxantene. By result of further matter interaction from primary aromatic amine, by aniline, became quaternaries salts – 1,8-dioxo-3,3,6,6-tetramethyl-9-(para-dimethylaminophenyl)-10-phenyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decahydroacridine perchloric and diperchloric.

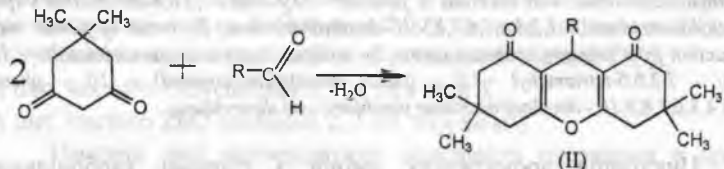
Циклізація ароматичних амінів з різними карбонільними структурами, яка призводить до утворення шестичленних азотистих гетероциклів, являється найбільш поширеним і доступним методом їх синтезу. Нами були проведені дослідження по циклізації дикетонів з ароматичними альдегідами та взаємодії утвореного продукту з ароматичними амінами в присутності хлорної кислоти. Проведення досліджень в такому напрямку являлось цілеспрямованим, оскільки в літературі є дані про різні напрями протікання циклізації для первинних ариламінів. В роботі М.С.Козлова і З.З.Ногуманова [1] вказано на неможливість циклізації азометинів, одержаних на основі аніліну і ароматичного альдегіду з циклічними 1,3-дикетонами. В випадку 2-нафтиламіну цими авторами [1] були виділені похідні оксотетрагідрофенантридина і встановлено, що аніліни не вступають в цю циклізацію. З'єднання з аналогічною структурою були одержані також І.Є.Лієлбрідсом [2-4] в реакціях димедону з азометинами на основі 2-нафтиламіну, а також при одночасній взаємодії 2-нафтиламіну, ароматичного альдегіду і димедону.

Дана робота проводилася в два етапи. Першим етапом став синтез двокомпонентної системи: 5,5-диметилциклогексанону-1,3 (димедону) ($M_r=140\text{г}/\text{моль}$, $T_{пл}=147^\circ\text{C}$) який належить до групи β - дикетонів і пара-диметиламінобензальдегіду ($M_r=149\text{г}/\text{моль}$, $T_{пл}=74^\circ\text{C}$) у співвідношенні (2:1) в присутності бутилового спирту як розчинника.

Реакція проводилась без присутності каталізаторів, проте було створено всі необхідні умови протікання синтезу. В результаті гетероциклізації було одержано: 1,8-діоксо-3,3,6,6-тетраметил-9-(пара-диметиламінофеніл)-1,2,3,4,5,6, 7,8,9,10-декагідроксантен (I).

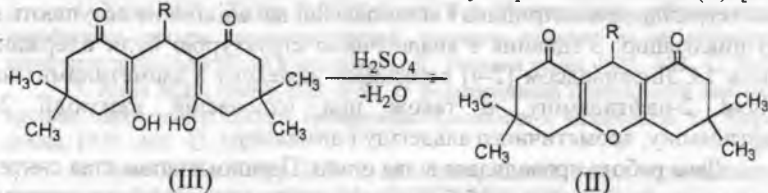


Було одержано саме таку кристалічну структуру



завдяки здатності 5,5-диметилциклогексанону-1,3 при взаємодії з альдегідами утворювати кристалічні сполуки з чіткими температурами плавлення [5]. Ця реакція проводиться завдяки наявності ефекту спряження між кисневими атомами, які надають атому водню, що знаходиться при атомі вуглецю в мезо-положенні, значної рухливості. Саме тому 1,3-дикетони проявляють дуже сильні С-Н-кислотні властивості [6], і реакційно здатні як по С=О, так і по С-Н зв'язках.

Ще в свій час Фрлендер [7] досліджував взаємодію двох молекул дигідрорезорцину з одним молекулом альдегіду. При цьому він отримав біс-(1,3-циклогександіоніл-2) метани (III). Пізніше було встановлено, що бісдимедоніл-метани під дією кислоти легко утворюють ксантени (II) [10]:



В хімічних довідниках було знайдено ксантенові похідні із значенням радикалу R: H, CH₃, C₂H₅. В даному випадку R = C₆H₄N(CH₃)₂- структура радикалу, яка створює стеричні утруднення в молекулі. При

дослідженні цієї кристалічної речовини (I) яскраво-жовтого кольору з Tпл=183°C було встановлено і деякі хімічні властивості, зокрема сольватохромію і термохромію. Сольватохромна властивість – це властивість речовини змінювати своє забарвлення при розчиненні в різнополярних розчинниках. Результати відображені в таблиці 1.

Таблиця 1. Властивості речовини (I).

	Вода	Етанол	Бутанол	Пропанол	Ацетон	Диетиловий ефір
За нормальних умов	H	M (P)	M (Ч)	M (ЖО)	M	M
При нагріванні	M (P)	P (Ч)	P (ЧО)	P (О)	P (ЖО)	P (ЧО)

Умовні позначення :

розчинність: H – нерозчинний, M – малорозчинний, P – розчинний;

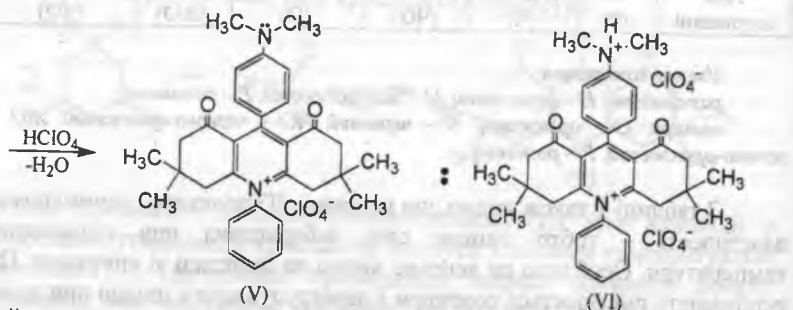
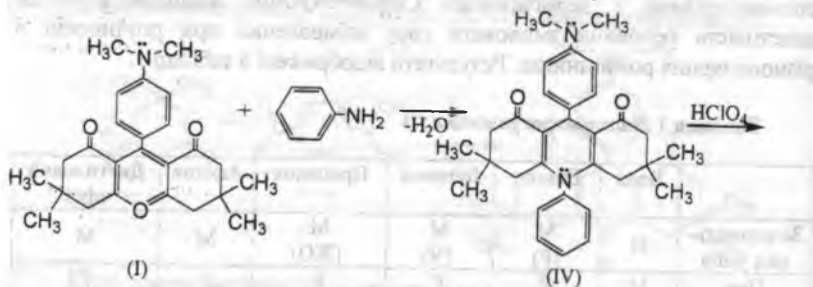
кольори: O – оранжевий, Ч – червоний, ЧО – червоно-оранжевий, ЖО – жовто-оранжевий, P – рожевий.

З таблиці 1 також видно, що речовина (I) проявляє і термохромні властивості – тобто змінює своє забарвлення при підвищенні температури. Особливо це яскраво видно на прикладі зі спиртами. Ця особливість пояснюється розривом і перегрупуванням циклів при зміні температури і середовища. Але в цьому випадку спостерігається повна втрата забарвлення при охолодженні речовини, тобто проходить повернення структури в свій попередній стан.

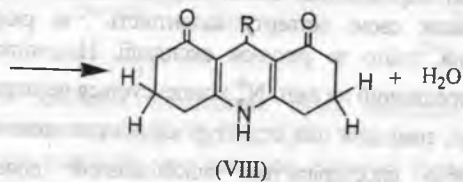
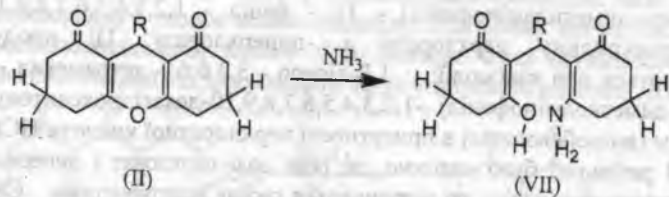
Другим етапом став синтез – 1,8 - діоксо - 3,3,6,6 - тетраметил - 9 - (пара-диметиламінофеніл) - 10 - феніл - 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 - декагідроакридину перхлорату і -диперхлорату. Ці продукти утворюються при взаємодії: 1,8-діоксо - 3,3,6,6 - тетраметил - 9 - (пара -диметиламінофеніл) -1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-декагідроксантену з аніліном (амінобензолом) в присутності перхлоратної кислоти HClO₄.

В результаті було виділено дві різні солі-перхлорат і диперхлорат оксотетрагідроакридинію, які відрізняються своїми властивостями. Саме в цьому випадку азот проявляє свою четверту валентність за рахунок неподіленої пари електронів, тобто за рахунок оксидатії. Надлишковий позитивний заряд, який зосереджений на азоті N⁺, компенсується негативним кислотним залишком ClO₄⁻, тому для цих структур характерне мезомерне вирівнювання заряду, тобто спостерігається локалізований донорно-

акцепторний зв'язок. Підтвердженням, що ці структури є саме перхлоратом і диперхлоратом, тобто наявності галоген-іону Cl^- , стала проба Бельштейна.

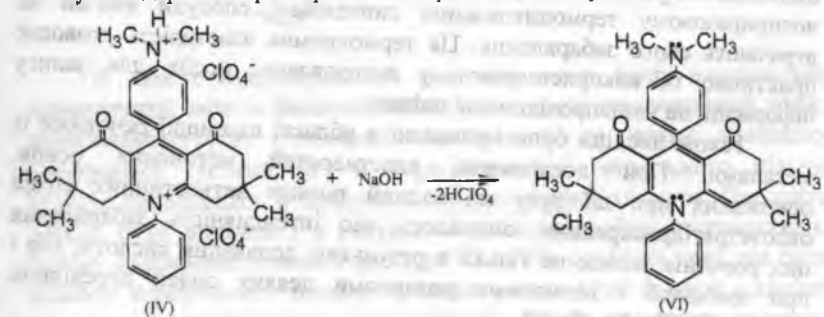


Цей синтез оснований на вже раніше встановленій реакції взаємодії похідних ксантену з аміаком [8]. В цьому випадку проходить розщеплення ксантенового кільця з утворенням оксіаміну, а згодом при циклізації в похідні діоксодекагідроакридину.



Перетворення третинних основ в четвертинні солі і утворення внаслідок цього позитивного заряду на атомі азоту, сприяє посиленню електрофільних властивостей внаслідок ефекту спряження, що в свою чергу призводить до значного зменшення електронної густини на сусідніх атомах вуглецю з метильними групами. Це підтверджується розрахунком електронної густини методом Хюккеля для третинних основ ($q_1=1,2161$) і протонованої молекули хіноліну ($q_2=1,609$) [9].

Проміжним продуктом в другому синтезі являється дегідропродукт (IV) – третинна основа оксотетраакридину. Тому для розділення цього ряду речовин була використана їхня особливість, а саме різна розчинність в ацетоні. Декагідропохідні майже не розчиняються в ацетоні, в той час як четвертинні солі розчиняються в ньому дуже добре. Також четвертинні солі являються дуже стійкими продуктами і не проявляють флуоресценцію, в той час як проміжний продукт флуоресцює і легко окислюється на повітрі киснем до метинової основи. Таку ж метинову основу ми одержали при обробці четвертинної солі лугом.



Сіль перхлорату – речовина (V) – червоно-коричневого кольору, плавлення якої проходить з розкладом при температурі 262°C .

За своїми фізичними властивостями диперхлорат – речовина (VI) – це кристалічна сполука блідо-рожевого кольору, яка втрачає своє забарвлення за рахунок подвійного кислотного залишку. Ця кристалічна структура аналогічно речовині (V) плавиться з розкладом при температурі 289°C .

За рахунок того, що речовини в своїй структурі містять кислотний залишок ClO_4^- , то при взаємодії з сильною основою вони дають червоне забарвлення, і тому виявляють себе як барвники у реакції нейтралізації.

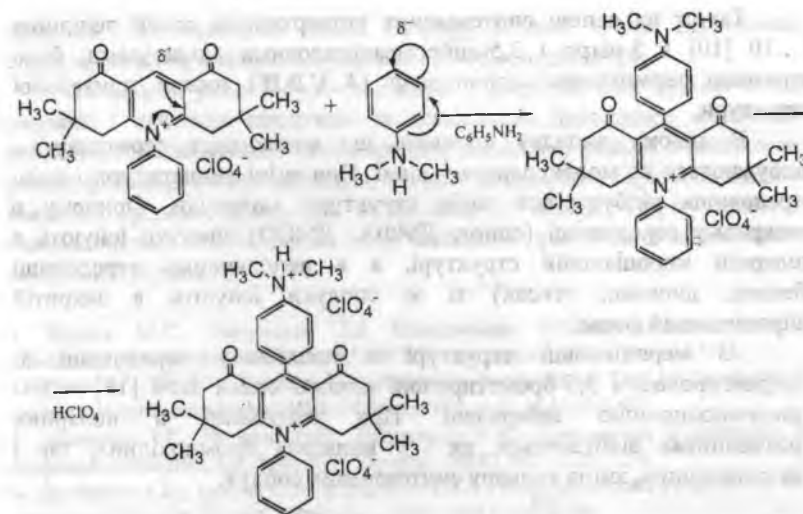
Тобто одержані нами солі оксотетрагідроакридину під дією лугу (NaOH) утворюють метинову основу, яка в більшості полярних розчинниках дає червоно-фіолетове забарвлення, а при подальшій взаємодії з кислотою знову знебарвлюється. Це дає можливість використовувати сполуки як кислотно-основні індикатори.

При проведенні ряду дослідів було з'ясовано особливості речовин (V), (VI). По-перше, оскільки дані препарати у своїй структурі містять ряд спряжених циклів, це дало підставу вважати, що речовини повинні б виявляти люмінесцентні властивості, тобто давати свічення при дії ультрафіолетового світла. Саме ця особливість була з'ясована практично, причому четвертинні солі оксотетрагідроакридину дають рожеву люмінесценцію. По-друге, аналогічно речовині (I) четвертинні солі оксотетрагідроакридину проявляють сольватохромні властивості, але причому дають набагато ширший спектр кольорів. Також ці сполуки проявляють і термохромні властивості, причому при охолодженні речовин колір втрачається лише через деякий час, а при чотириразовому термоциклованні синтезованих сполуки взагалі не втрачають свого забарвлення. Ця термохромна властивість дозволяє практично їх використовувати у виготовленні носіїв для запису інформації на напівпровідникові плівки.

Також досліди були проведені в області взаємодії речовини із металами. При дослідженні властивостей метинових основ, одержаних при дії лугу на водний розчин четвертинних солей оксотетрагідроакридину, виявилось, що інтенсивність забарвлення цих розчинів зникає не тільки в результаті додавання кислоти, але і при взаємодії з неводними розчинами деяких солей перехідних металів (Pb, Fe, Sn, Cr, V).

Для підтвердження будови отриманих гетероциклів був проведений зустрічний синтез.

Основний реагент, використаний для цього синтезу – 1,8 діоксо- 3,3,6,6 - тетраметил - 10 - феніл - 1,2,3,4,5,6,7,8 – октагідроакридин перхлорат, який був добутий раніше і будова якого була перевірена за допомогою ПМР і ІК спектрів. В цьому випадку четвертинна сіль азинів володіє електрофільністю і може вступати в реакцію нуклеофільного заміщення. Розподіл електронної густини, внаслідок ефекту спряження, призводить до її зниження (δ^+) в положенні 9 катіона оксотетрагідроакридину.



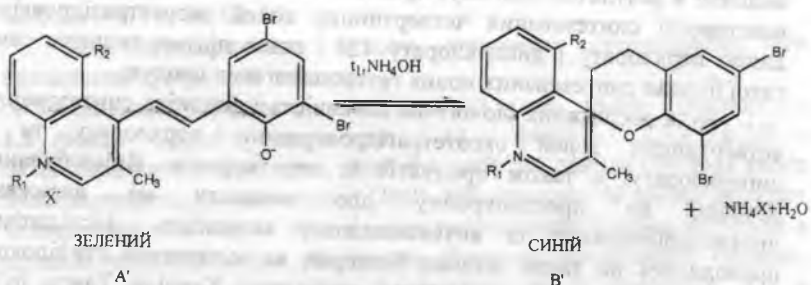
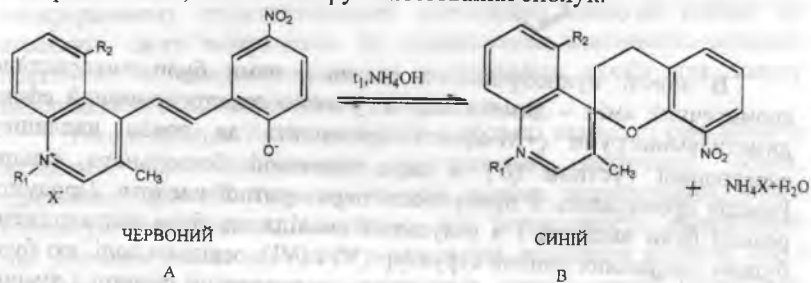
В якості нуклеофільного реагента нами було використано ароматичний амін – диметиланілін, у якого електродонорний ефект диметиламіногрупи (+M-ефект) призводить до появи надлишку електронної густини (δ^-) в пара-положенні бензольного кільця. Реакція проводилась в присутності перхлоратної кислоти. Продукти реакції були виділені і в результаті досліджень було підтверджено будову одержаних раніше структур (V) і (VI), оскільки солі, які були виділені в результаті синтезу, проявляли аналогічні фізичні і хімічні властивості синтезованих четвертинних солей оксотетрагідроакридину перхлорату і диперхлорату. Це і стало підтвердженням саме такої будови синтезованих нових гетероциклічних сполук.

Була досліджена біологічна активність і фотоніка синтезованих четвертинних солей оксотетрагідроакридину перхлорату та – диперхлорату, а також продуктів їх перетворення. Випробування речовин на протимікробну дію показали на виражену протистафілококову та антикандидозну активність. Дослідження проводились на таких штаммах бактерій, як золотистий стафілокок, сenna паличка, кишкова паличка і гриби типу Кандіда. Також було виявлено фунгіцидну активність одержаних препаратів на грибки-шкідники сільськогосподарських рослин. Тобто всі синтезовані нами речовини пригнічують ріст бактерій та являються потенційними протимікробними препаратами.

Також на основі синтезованих четвертинних солей лепідінію 1...10 [10] з 5-нітро і 3,5-дибромсаліциловими альдегідами, було отримано термохромні спіропірани (А,А',В,В') нижче приведеної структури.

В даному випадку причини, що викликають термохромію, відбуваються на молекулярному рівні. При зміні температури і зміні середовища відбувається зміна структури молекули. Причому в полярному середовищі (спирт, ДМФА, ДМСО) сполуки існують в полярній мероціановій структурі, а в неполярному середовищі (бензол, диоксан, гексан) ті ж сполуки існують в закритій спіропірановій формі.

В мероціановій структурі в полярному середовищі 5-нітростиролові і 3,5-бромстиролові похідні солей 1-10 [10] – 3,4-диметилхінолінію забарвлені. При нагріванні в полярних розчинниках відбувається, як і у випадках бромпохідних, так і нітропохідних, зміна кольору синтезованих сполук.



Синтезовані нами спіропірани були введені в кількості 50% в полівінілхлоридну плівку, де при нагріванні до 135°C в границях 5-7

градусів, спостерігалася зміна кольору плівки. Отже, синтезовані сполуки можуть використовуватись як термоіндикатори.

Подальша робота буде пов'язана з дослідженням будови самих речовин і побічних продуктів за допомогою протонного магнітного резонансу, дослідженням безпосередньо механізму реакції з допомогою різних фізико-хімічних методів, а також з добуванням барвників завдяки введенню різних замісників в ароматичні кільця. Проте одним з найважливіших етапів роботи стане знайдення практичного застосування невідомих речовин.

1. Козлов М.С., Ногуманов З.З. Конденсация 5,5-диметилгександиона-1,3 димедона) с азометинами//Вестни АН БССР, сер. хим.н.- 1968.- №1.-с.67-72.
2. Kessar S.V.,Singh I.,Lumb A.K.Kazasteroids. Synthesis of 7,8,9,10-Tetrahydro-7-oxobenzof[C]phenanthridines//Indian J.Chem.-1973.-v.11.-p.1105-1107.
3. Лієлбрідс І.Е., Чиркова В.В., Гудринієце Е.Ю. Приєднання β-дикетонів до шифових основ//Від.АН.Латв.РСР, сер.хім.- 1968.- №2.- с.251-256.
4. Лієлбрідс І.Е., Трусов С.Р.Гудринієце Е.Ю. Гетероциклізація речовин на базі дикетонів//Від.АН.Латв.РСР, сер.хім.- 1969.- №2.- с.193-196.
5. G.Klein, H.Linser. Zur Charakteristik und Analytik der Aldehydketonverbindungen//Chem.-Zbl.-1930.-В.1.-S.2085-2086.
6. Нейланд О.Я., Калнінь С.В. Кислотність і енолізація β-дикарбонільних утворень.– В кн.:Будова і таутомерні перетворення β-дикарбонільних утворень. Вид.Рига.-1977.- с.87-88.- 448 с.
7. Vorlender D. Methon als Aldehydreagent// Liebigs Ann.Chem.-1899.-v.309.- p.348.
8. Sonn A., Schreiber H. Zur Kenntnis der Dihydroresorcine// J.pr.Chem.-1940.-v.155.-p.65-76.
9. Zahradnik R.,Parkanyi C.Physical Properties and Chemical Reactivity of Alternant Hydrocarbons and Related Compounds VIII. Quantum Chemical Reactivity Indices of Ruridine-like Heterocycles//Collection of Czechoslovak Chemical Communications.- 1965.- v.30.- №2.- p.355-379.
10. Б.М.Гуцуляк, М.М.Корнілов, А.В.Туров, О.М.Ядлош-Верста. Циклізація вторинних ароматичних амінів з формальдегідом і метилетилкетонем в присутності хлорної кислоти //Журнал органічної хімії.-1982.-т.17.- 35.-с.1295-1300.

ЗМІСТ

МАТЕМАТИКА	3
Р.М.Тацій, М.І.Копач, В.В.Мазуренко. Аналітична залежність від параметра розв'язків узагальненого квазідиференціального рівняння другого порядку	3
І.В.Федак, С.А.Бабчук. Крайова задача для диференціально-операторного рівняння, зв'язаного з коливаннями стратифікованих рідин	7
Я.О.Баранецький, А.В.Копчук-Кашецький. Нелокальна багаточоткова задача для бігармонічного рівняння	12
Т.П.Гой. Нелокальна крайова задача для гіперболічного факторизованого оператора зі сталими коефіцієнтами, збуреного нелінійним доданком	16
Б.В.Василишин, Я.І.Войціховський, М.І.Копач. Ітераційні алгоритми з односторонньо-ліпшищівими операторами	24
Н.І.Мельничук, О.Р.Никифорчин. Спектральний аналіз формальних граматик	30
Б.В.Атаманюк. Збереження спектральної рухомості при шейповому домінуванні та розв'язки деяких відкритих проблем Веста	37
ФІЗИКА	41
В.В.Прокопів. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами	41
Д.М.Фреїк, О.В.Козич, М.В.Пиц, М.В.Калинюк, Н.І.Павлечко. Нестехіометричність та p-p-перехід у тонких плівках телуриду свинцю	50
Я.П.Салій. Зарядовий стан і розмірність кластеру In в $PbTe$	62
В.О.Коцюбинський, К.Б.Остафійчук, Б.І.Яворський, І.П.Яремій. Магнітна мікроструктура монокристалічних ферит-гранатових плівок, імплантованих іонами азоту	67
Р.І.Запухляк. Вплив радіаційного опромінення на термоелектричні властивості тонких плівок $PbTe$	73

Р.М.Федорак. Окалиностійкість залізного та цементованого сплаву VT1	78
В.Д.Федорів, В.Р.Горальчук, В.М.Пилипів. Властивості сплаву Ti-Al, отриманого методом спікання із порошків	82
М.Ф.Павлюк, М.В.Калинюк, Р.І.Запухляк. Термоелектричні властивості твердих розчинів на основі телуриду олова	87
О.П.Поплавський. Структура пористих плівок MgO	91
М.М.Яцура. Мессбауерівське дослідження карбідів, виділених із кобальтової і нікелевої сталей	95
С.П.Новосядлий. Проблеми гетерування в системній технології мікроелектроніки	101
Р.М.Федорак, М.В.Волинський. Зносостійкість дифузійно насиченого титану VT 1 залізом і вуглецем	108

ХІМІЯ	111
Д.М.Фреїк, В.В.Прокопів, М.Ф.Павлюк, О.В.Козич. Константи квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів Френкеля у кристалах PbS	111
Б.М.Рувінський, Г.В.Мухін, О.В.Шийчук. Моделювання процесу незворотної поліконденсації методом випадкових чисел	117
В.П.Беженар, С.В.Федюк. Дослідження корозійної стійкості вуглецевої сталі Ст-3 в технологічних розчинах калійних виробництв	123
С.А.Курта, Т.Б.Мельник, Я.І.Корнага. Дослідження якісних характеристик полівінілхлоридних пінопленів	127
М.П.Матківський. Органомінерали в процесах очистки стічних вод	136
М.І.Хома, М.В.Хабер. Особливості синтезу світлочутливого діоксиду титану і систем на його основі	139
Н.І.Луцишин, О.М.Верста. Синтез пара-диметиламінофеніл замішених похідних ксантену і акридину	145

CONTENTS

MATHEMATICS 3

R.M.Tatsiy, T.I.Kopach, V.V.Mazurenko. Analytical dependence of the parameter of solution of the summarized quasidifferential equation of the second level.	3
I.V.Fedak, S.A.Babchuk. Edge sum for differential-operational equations connected with vibration of stratification substances.	7
Y.O.Baranetsky, A.V.Kopchuk-Kachetsky. Unlocal multipoint sum for biharmonic equation.	12
T.P. Goy. Unlocal edge sum for hyperbolic factorized operator with standard coefficient, drilled by nonlinear addition.	16
B.V.Vasylyshyn, Y.I.Voitsikhovskyy, T.I.Kopach. Iterative algorithms with unilateral Lipschitz operators.	24
N.I.Melnychuk, O.R.Nykyforchyn. Spectrum analysis of formal grammars.	30
B.V.Atamanyuk. Preservation of spectrum movables with shaped domination and solution of some open Vesta problems.	37

PHYSICS 41

V.V.Prokopiv. Distinguishing of component phases attached of the synthesis of chalcogenides lead films by quasibalanced methods.	41
D.M.Freik, O.V.Kozych, M.V.Pyts, T.V.Kalynyuk, N.I.Pavlenko. Neteheometricity and n-p transition in the films of lead telluride.	50
Y.P.Saly. Charge condition and dimension of cluster In in PbTe.	62
V.O.Kotsyubynskyy, K.B.Ostafiychuk, B.I.Yavorsky, I.P.Yaremiy. Magnetic microstructure monocrystal ferrit-garnet films, implanted by the ions of nitrogen	67
R.I.Zapukhlyak. Influence of radioactive irradiation on thermo-electrical peculiarities of thin PbTe films.	73
R.M.Fedorak. Ironed and cemented alloy BT1 oxide.	78
V.D.Fedoriv, V.R.Horalchuk, V.M.Pylypiv. Peculiarities of Ti-Al alloy received by the method of powders heating	82
T.F.Pavlyuk, M.V.Kalynyuk, K.I.Zapukhlyak. Thermoelectrical properties of solid solutions based on tin telluride.	87

O.P.Poplavskyy. Structure of porous MgO films.	91
M.M.Yatsura. Messbauer research of carbides, separated from cobalt and nickel steel.	95
S.P.Novosyadlyy. Problems of heterorizing in system microelectronic technologies.	101
R.M.Fedorak, M.V.Volynskyy. Durability of diffusion satiated BT 1 titanium by iron and carbon-hydrate.	108

CHEMISTRY 111

D.M.Freik, V.V.Prokopiv, M.F.Pavlyuk, O.V.Kozych. Constants of quasichemical reactions of own atom Frenkel defects in PbS crystals.	111
B.M.Ruvinskyy, G.V.Muhin, O.V.Shyichuk. Process modelling of irreversible polycondensation by the method of random numbers.	117
V.P.Bezhenar, S.V.Fedyuk. Research on corrosive resistant hydro-carbon Ct-3 steel in technological solutions of potassium productions.	123
S.A.Kurta, T.B.Melnyk, Y.I.Kornaga. Research of qualitative characteristics of polyvinylchloride pinopen.	127
M.P.Matkivskyy Organic minerals in the processes of sewage purification.	136
M.I.Khoma, M.V.Khaber. Peculiarities of the synthesis lightsensitive titan dioxide and systems based on it.	139
N.I.Lutsyshyn, O.M.Versta. Synthesis of paradimethylaminophenyle derivatives of xantene and akridyne.	145

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника

ВІСНИК
Прикарпатського університету

МАТЕМАТИКА. ФІЗИКА. ХІМІЯ.
1999. Випуск 2.

Видається з 1995 р.

Адреса редколегії: 76000, Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57, тел. 59-60-29

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника

(Українською мовою)

Ministry of Education and Science of Ukraine
Precarpathian University

NEWSLETTER
Precarpathian University

MATHEMATICS. PHYSICS. CHEMISTRY.
1999. Release 2.

Published since 1995

Publishers' address: 57, Shevtchenko Str.,
76000 Ivano-Frankivsk. tel. 2-33-79
Precarpathian University named after Vasyl Stefanyk

Технічний редактор О.П.Бойчук
Коректура і комп'ютерна верстка Т.І.Луцишин

Друкується українською мовою.
Реєстраційне свідоцтво КВ №435.

Здано до набору 12.05.2000. Підп. до друку 22.08.2000 р. Формат 60x84/16. Папір офсетн.
Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 9.90. Видає. арк. 10.01. Зам. 362. Тираж 300 прим.

Друкарня видавництва "Плаї" Прикарпатського університету.
76000 Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57.

5.00

НБ ПНУС



631212