



МОСКОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ТОМ 1**

# **СБОРНИК ДОКЛАДОВ**

**Национальной научно-технической конференции с международным участием**

**«Перспективные материалы**

**и технологии»**

**(«ПМТ - 2023»)**

**10 - 15 апреля 2023 г.**

**Москва**



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»  
**РТУ МИРЭА**

**Национальная научно-техническая конференция  
с международным участием**  
**«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ТЕХНОЛОГИИ»**  
**(«ПМТ - 2023»)**  
**ТОМ 1**

Сборник докладов конференции  
**«Перспективные материалы и технологии»**  
Института перспективных технологий и индустриального программирования  
РТУ МИРЭА

*Под редакцией д.ф.-м.н., профессора Юрасова А.Н.*

Москва — 10 - 15 апреля 2023 г.

УДК: 539.2; 538.9; 5; 535; 54; 535.53; 621.3

ББК 94.3

П 26

**Национальная научно-техническая конференция с международным участием. Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2023). Том 1.** [Электронный ресурс]: Сборник докладов конференции «Перспективные материалы и технологии» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА / Под редакцией Юрасова А.Н. — М.: РТУ МИРЭА, 2023. — 542 с.

В сборнике опубликованы работы, представленные на Национальной научно-технической конференции с международным участием «Перспективные материалы и технологии» (ПМТ-2022), а также работы ведущих ученых и специалистов, занимающихся исследованиями и разработкой перспективных материалов и технологий.

Сборник трудов может быть полезен для научных работников и инженеров, работающих по смежным научным направлениям, а также для аспирантов и студентов технических вузов.

Материалы сборника могут быть использованы научно-педагогическими работниками, аспирантами и студентами в научно-исследовательской, учебно-методической и практической работе.

*Материалы публикуются в авторской редакции. За содержание, достоверность статей и соблюдение законов об интеллектуальной собственности ответственность несут авторы. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов статей. При использовании и заимствовании материалов ссылка на издание обязательна.*

**Главный редактор:**

*д.ф.-м.н., профессор Юрасов А.Н.*

**Редактор:**

*к.т.н., доцент Тюрина С.А.*

Минимальные системные требования:

Наличие операционной системы Windows, поддерживаемой производителем.

Наличие свободного места в оперативной памяти не менее 128 Мб.

Наличие свободного места в памяти хранения (на жестком диске) не менее 30 Мб.

Наличие интерфейса ввода информации.

Дополнительные программные средства: программа для чтения pdf-файлов (Adobe Reader).

Подписано к использованию по решению Редакционно-издательского совета Московского технологического университета от \_\_\_\_\_ 2023 г.

Тираж 1 экз.

© РТУ МИРЭА, 2023

## Оглавление:

### ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНЫХ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУРАХ Фетисов Л.Ю., Фетисов Ю.К., Мусатов В.И.....	11
ЭКСПРЕСС-МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ИЗМЕНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БУФЕРНОГО ТРАВИТЕЛЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ. Терашкевич И.М., Кондратенко В.С., Тупикин В.Ф., Лачугин В.Г. ....	17
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ И ШЛИФОВАНИЯ (ХМПШ) НОВЫМИ ТИПАМИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА Кондратенко В.С., Кадомкин В.В., Кобыш А.Н., Ващенко О.А., Бобков А.В., Тупикин В.Ф., Терашкевич И.М. ....	26
ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА КАРБИДА КРЕМНИЯ. Кондратенко В.С., Кадомкин В.В., Сорокин А.В., Наумов А.С., Великовский И.Э.....	36
АКУСТИЧЕСКИЕ СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ В МАГНОН-ФОНОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ РЕЗОНАТОРАХ. Ползикова Н.И., Алексеев С.Г., Лузанов В.А., Раевский А.О., Никитов С.А. ....	43
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРАХ. Юрасов А.Н., Гладышев И.В., Яшин М.М., Бахвалова Т.Н. ....	49

### СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ НИТЕЙ С НАНООСТРОВКОВОЙ ТОПОЛОГИЕЙ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР АЛЮМИНИЯ. Мальцев П.П., Ганжа А.А., Павлов В.Ю., Михалев А.О., Козлитин А.И., Сарайкин В.В. ....	55
ЛИНЕЙНЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОЛЬЦЕВОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ АМОРФНЫЙ ФЕРРОМАГNETИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК. Болотина Е.В., Мусатов В.И., Савельев Д.В., Федулов Ф.А. ....	66
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМЕ $(1-X)\text{BaTiO}_3 \cdot \text{XPbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ $0 \leq X \leq 0.25$ . Федулов Д.Ю., Киров И.А., Буш А.А., Козлов В.И. ....	71
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТИТАНА ПУТЁМ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ КРИОГЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ Шурыгина Н.А., Глезер А.М., Сундеев Р.В., Дьяконов Д.Л.....	79
МАГНИТОРЕФРАКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ Co/Pt. Сайфулина Д.А., Юрасов А.Н. ....	85

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ПОЛЯРНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$ . Титов М.И., Буш А.А., Агеева Т.А., Давыдова М.Н., Фомичев В.В. ....	91
МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТОРЕФРАКТИВНОГО ЭФФЕКТА В НАНОКОМПОЗИТАХ $CO-AL_2O_3$ В РАМКАХ ПРИБЛИЖЕНИЯ БРУГГЕМАНА Мухутдинова М.А., Юрасов А.Н. ....	100
МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН НИКЕЛЯ. Савельев Д.В., Мусатов В.И., Джапаридзе М.В., Фетисов Л.Ю. ....	110
МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И АНАЛИЗА МИКРОПЛАСТИКА В ВОДЕ И МОРЕПРОДУКТАХ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ Дубицкий Н.В., Юрасов А.Н. ....	115
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ УДАРНЫХ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОВОДНИКАХ, Скворцов О.Б., Сташенко В.И. ....	122
УСТАЛОСТНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ, Сташенко В.И., Скворцов О.Б. ....	128

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

---

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $InGaMgO_4$ , Янишевский А.В., Кондратьева О.Н., Смирнова М.Н., Никифорова Г.Е. ....	134
ОЦЕНКА РЕСТАВРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, Карзакова В.С., Баданюк С.Д. ....	139
НЕУГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ, Коновалов Е.П. ....	145
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРОЦЕСС СМЕЩЕНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ ВНУТРИ ФЕРРОМАГНЕТИКА Головченко Д.А., Сандуляк А.А., Сандуляк Д.А. ....	153
ОСОБЕННОСТИ ТРИБООКИСЛЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ПОКРЫТИЯ $(AlCrZrTiTa)N$ ВО ВРЕМЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО СУХОГО РЕЗАНИЯ Ковалёв А.И., Вайнштейн Д.Л. Коновалов Е.П., Вахрушев В.О., Дмитриевский С.А., Ражковский А.Ю., Томчук А.А., Фукс-Рабинович Г.С. ....	158
ПРОИЗВОДСТВО СИСТЕМ ДЛЯ КАПЕЛЬНОЙ МИКРОФЛЮИДИКИ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ. Полдушов М.А., Ермачков Н.Д. ....	168
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ, Оболенский В.А., Микаева С.А. ....	170
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИФРОВОЙ КОПИИ ОБЪЕКТА С ТЕМНОЙ ГЛЯНЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D-СКАНИРОВАНИЯ, Еремин Д.С. Кружкова М.С., Кислова А.В. ....	174

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ КАУЧУКОВ Чернышов С.В., Люсова Л.Р., Махмудова С.Р.....	178
ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО АКТИВАТОРА ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СХЕМ Сафонов Т.С., Матвеев Е.Ю., Иванов В.С.....	183
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КРЕПЕЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ, Мышечкин А.А., Скрипник С.В., Кузнецова К.Д., Григорьев Е.А....	190
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИЗДЕЛИЙ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА, Преображенская Е.В., Кудрявцев И.В., Скрипник С.В., Чохели И.Д. ....	197
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ Матасов А.В., Буш А.А., Козлов В.И. ....	201
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(1-x)Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3 \cdot xPbTiO_3$ ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) Козлов В.И., Буш А.А. ....	209
ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ Краско А.С., Князев Я.О., Боровик Т.Н., Котов Д. С. ....	217
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДГЕЗИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИМЕР – ПОВЕРХНОСТЬ ПЕЧАТНОГО СТОЛА В ПРОЦЕССЕ ТРЁХМЕРНОЙ FFF (FDM) ПЕЧАТИ, Фенько М.А., Юркин А.А. ....	222
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТРЁХМЕРНОЙ FFF-ПЕЧАТИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ Иванова А.Н., Юркин А.А..	225
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ Мышечкин А.А., Шумило Е.А., Босикашвили И.Г., Попов И.А., Павловский А.П.....	227
ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ МИКРОТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ АНОДИРОВАНИЯ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $Al_2O_3$ Шиманович Д.Л.....	234
ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НРНТ И CVD АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖЕК ЭЛЕКТРОННОГО КАЧЕСТВА, Клепиков И.В., Колядин А.В., Алтухов А.А., Зяблюк К.Н., Большаков А.П., Лебеденко А.В. ....	241
АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ Симакина З.Д., Шудрова Е.А. Гольцов А.Н.	248
МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ, Попова С. М., Резниченко Д.С., Резниченко С.А. ....	253
ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДИОКСИД КРЕМНИЯ Хамидулина А.Р, Хоанг В.К., Емельянов С.В., Резниченко С.В. ....	256

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КВАДРАТИЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ БОРШТАНГИ ПРИ РАСТАЧИВАНИИ ОТВЕРСТИЙ КОРПУСНЫХ ДЕТАЛЕЙ, Лутьянов А.В., Баранова Н.С., Сухоруков К.А. ....	259
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ Бурцев В.В., Моисеева Д.С., Попок В.Н. ....	264
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АРГОНА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА Шаранов К.П., Лаптева М.С. ....	267
НАСТРОЙКА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ FERH ПРИ ПОМОЩИ ЛЕГИРОВАНИЯ Перов Н.С., Комлев А.С., Селезнев М.С. .....	273
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ДЕФЕКТОВ FDM ПЕЧАТИ И МЕТОДИКА ИХ УСТРАНЕНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ, Белоусов И.В., Лим А.А., Пирогов В.В. ....	276
ИССЛЕДОВАНИЕ В Q-FORM УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СВАРНОГО ШВА ПРИ ПРЕССОВАНИИ МЕДИ НА КОМБИНИРОВАННЫХ МАТРИЦАХ Белов В. Г., Королев К. В. .....	283
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КОНТРОЛЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ Полисмакова М.Н., Сандуляк А.В., Сандуляк Д.А., Харин А.С. ....	290
ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ 18 ЛУЧЕВОГО КЛИСТРОНА Утц О.А. ....	296
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕСТАВРАЦИИ СТЕКЛОВИДНЫХ ЭМАЛЕЙ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРЕДМЕТАМ КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ Карзакова В.С., Баданюк С.Д., Сенченков В.С., Тюрина С.А., Дёмин В.Л. ....	303
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ 3D-ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ PLA И PETG, Дальская Г. Ю., Вега В. ....	309
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ИЗ МИКРОКАПСУЛ Андреева С.А., Тюрина С.А., Дальская Г.Ю. ....	319
МЕТОДИКА АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ Рашутин Н.А., Безель Ф. Б., Тюрина С.А., Демин В.Л. ....	326
НЕКОТОРЫЕ ИННОВАЦИИ В ДИСКРЕТНОЙ МАТЕМАТИКЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЦИФРОВЫМ И АДДИТИВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ Выборнов А.Н., Юдин Г.А., Тюрина С.А., Демин В.Л. ....	331
МЕТОДЫ КОМБИНАТОРНОГО АНАЛИЗА В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ Выборнов А.Н., Юдин Г.А., Тюрина С.А., Демин В.Л. ....	336
ПРИМЕНЕНИЕ ЗЕЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРАКТИКЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ Макарова А.В. Тюрина С.А., Демин В.Л. ....	339
МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК Рашутин Н.А., Тюрина С.А. ....	346

### **СЕКЦИЯ 3. МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА**

---

ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА С КОНЦЕВОЙ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ НА ПАРАМЕТРЫ ТОНКИХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК Воротынцев Д.А, Вишневецкий А.С., Серегин Д.С., Воротилов К.А.....	350
ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ГАЗОВ В ПОРИСТЫХ LOW-K ДИЭЛЕКТРИКАХ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ Гайдукасов Р.А., Мяконьких А.В. ....	355
ИНТЕРПОЗЕРЫ НА ОСНОВЕ ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -МЕМБРАН СО ВСТРОЕННОЙ СИСТЕМОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ Шиманович Д.Л. ....	358
РЕАЛИЗАЦИЯ ФИЗИЧЕСКИ НЕКЛОНИРУЕМОЙ ФУНКЦИИ НА ПЛИС, Лебедев В.Р.,....., Певцов Е.Ф. ....	365
АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ СИГНАЛА ИК ПРИЕМНИКА, Пикунов П. А., Карпов С. А.....	373
ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОПРИЕМНИКА, Чукита В.И., Воронова А.В., Фещенко В.С..	381
ПРОГРАММИРУЕМЫЙ ДВУХКАНАЛЬНЫЙ ГЕНЕРАТОР ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ДВУПОЛЯРНЫХ ИМПУЛЬСОВ, Рогачев В.А.386, Певцов Е.Ф., Малето М.И. ....	386
ПРОЕКТ ИС ОПЕРАЦИОННОГО УСИЛИТЕЛЯ, Шумов А.Д., Певцов Е.Ф. ....	393
ПРОЕКТИРОВАНИЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРА В САПР OPENLANE, Аряшев С.С., Роцин Д.А., Певцов Е.Ф.....	398
РЕАЛИЗАЦИЯ В ПЛИС ПРОЦЕССОРА С АРХИТЕКТУРОЙ RISC Ковалко М.И., Певцов Е.Ф. ....	404

### **СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

ЗОЛИ С НА НОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА С УПРАВЛЯЕМЫМИ РАЗМЕРАМИ ЧАСТИЦ. ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА. ПЕРСПЕКТИВЫ., Гайнанова А. А., Ярошенко М.А., Лобанова Н. А., Терехова Р. П.....	413
ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ 4,7-ДИПАРА-БИФЕНИЛ-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ Сорокин Т.А., Постников В.А., Сорокина Н.И., Юрасик Г.А., Лясникова М. С., Кулишов А.А., Борщев О.В, Скоротецкий М.С., Свидченко Е.А., Сурин Н.М.....	419
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАЛИТОВ HZSM-5 (ТИП MFI) НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ N <sub>2</sub> O Доморошина Е.Н., Павлов И.С., Васильев А.Л., Кустов А.Л., Пирютко Л.В. ....	424



ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА В ЭПОКСИАМИННЫХ МАТРИЦАХ, Жаворонок Е.С., Журбенко А.С., Сенчихин И.Н.....	431
РОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ИОНОВ-АКТИВАТОРОВ $RE^{3+} = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm, Yb$ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ $SrMoO_4$ В ПРОЯВЛЕНИИ СВОЕОБРАЗИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ Каурова И.А., Кузьмичева Г.М., Ивлева Л.И., Рыбаков В.Б. ....	437
ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА В ВАКУУМЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$ , Деев Г.Ю., Козлова Н.С., Забелина Е.В., Касимова В.М., Пилюшко С. М., Бузанов О.А. ....	443
ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРОЕНИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА $Cu/(Ce+Zr)O_2-Al_2O_3$ , Чуклина С.Г., Мартынова К.В., Жукова А.И. ....	451
ДИЗАЙН ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI В СИСТЕМЕ $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times_w H_2O - [Ti^{4+}_y Si^{4+}_{12-y}O_{24}] \times_w H_2O$ Кравченко Г.В., Павлов И.С., Васильев А.Л., Храмов Е.В., Пирютко Л.В., Маркова Е.Б., Пастухова Ж.Ю., Брук Л.Г. ....	457

## **СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

---

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА SMF-28, Гасин А.С., Кабисов А.М. ....	468
АНАЛИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ ФАЗОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГИЛЬБЕРТА, Шипунов Н.А., Кретушев А.В. ....	473
СТЕНД ТЕПЛОВИЗИОННОГО КОНТРОЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЭКБ И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ, Пылев С.С., Певцов Е.Ф. ....	476
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ p-(Al)GaN ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ СИНЕ-ЗЕЛЕННОЙ И БЛИЖНЕЙ УФ-ОБЛАСТЕЙ СПЕКТРА, Хотеева А.В., Сабитов Д.Р., Мармалюк А.А. ....	483
АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛАСТИНЫ ИЗ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ, Терехова М. С., Станкевич А. А., Рудиков С. И., Насонова Н. В., Шкадаревич А. П. ....	486
АДАПТИВНАЯ ВИДЕОСИСТЕМА ОПЕРАЦИОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ВИТРЕОРЕТИНАЛЬНОЙ ХИРУРГИИ, Гаврилюк С.С., Певцов Е.Ф. ....	493
МИКРОЛАЗЕР НА $Cr:LiSrAlF_6$ С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ И ПАССИВНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ДОБРОТНОСТИ, Кузнецов Е.В., Умнов В.О., Шестаков А.В. ....	500
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТИЧЕСКОГО ГАЛОГЕНИД-СЕРЕБРЯНОГО ВОЛОКНА Пилюшко С. М., Деев Г. Ю., Умнов В. О., Зараменских К.С., Кузнецов М.С., Бутвина Л.Н., Пахомова А. А. ....	507

К АНАЛИЗУ СТРУКТУРЫ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОЙ ФАЗОВОЙ МИКРОСКОПИИ С.М. Зуев, А.В. Кретушев, А.М. Фиронов, Д.А. Прохоров, И.А. Демин, С.А. Фетисов .....	514
РАЗРАБОТКА ТРЕБОВАНИЙ К ИСТОЧНИКАМ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ РЕЗЕРВУАРНЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ИСКУССТВЕННЫХ ФОТОННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ, Шабельник К.В., Белкин М.Е. ....	520
МЕТОДЫ ИМИТАЦИИ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, Емельянов А.М., Ширяев М. А. , Гасин А.С., Зеневич Г.А., Сможный А.М. ....	528
СВЯЗЬ ПОМЕХОУСТОЙЧИВОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ПРИЁМНИКАХ ПРЯМОГО ФОТОДЕТЕКТИРОВАНИЯ, КОГЕРЕНТНОГО И НЕКОГЕРЕНТНОГО ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ, Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Иванов В.К., Маняк А.П. ....	535

УДК 537.63: 538.955: 538.956

## МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНЫХ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУРАХ

**Фетисов Л.Ю.**

д.ф.-м.н., доцент, ведущий научный сотрудник НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», РТУ МИРЭА

**Фетисов Ю.К.**

д.ф.-м.н., профессор, директор НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», РТУ МИРЭА.

**Мусатов В.И.**

аспирант кафедры наноэлектроники ИПТИП ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Рассмотрены линейный и нелинейные магнитоэлектрические (МЭ) эффекты в кольцевых композитных гетероструктурах типа ферромагнетик-пьезоэлектрик при различных ориентациях постоянного и переменного магнитных полей. Показано, что нелинейные МЭ эффекты возникают только при циркулярном возбуждении структур переменным полем. В то же время отсутствие размагничивания при такой ориентации приводит к существенному уменьшению оптимальных магнитных полей, при которых наблюдается максимум МЭ эффекта.*

***Ключевые слова:** магнитоэлектрический эффект, композитные структуры, нелинейные эффекты, магнитострикция, пьезоэффект.*

## MAGNETOELECTRIC EFFECT IN COMPOSITE RING STRUCTURES

**Fetisov L.Y.**

Dr. of Sc., leading researcher in the Research and Education center «Magnetolectric materials and structures» MIREA – Russian Technological University.

**Fetisov Y.K.**

Dr. of Sc., Director of the Research and Education center «Magnetolectric materials and structures» MIREA – Russian Technological University.

**Musatov V.I.**

PhD student, Department of Nanoelectronics, MIREA – Russian Technological University

**Annotation.** *Linear and nonlinear magnetoelectric (ME) effects in ring composite heterostructures of the ferromagnet-piezoelectric type are considered for various orientations of constant and alternating magnetic fields. It is shown that nonlinear ME effects arise only in the case of circular excitation of structures by an alternating field. At the same time, the absence of demagnetization in this orientation leads to a significant decrease in the optimal magnetic fields, at which the maximum of the ME effect is observed.*

**Keywords:** *magnetoelectric effect, composite structures, nonlinear effects, magnetostriction, piezoeffect.* Магнитоэлектрические (МЭ) эффекты в слоистых гетероструктурах ферромагнетик-пьезоэлектрик (ФМ-ПЭ) проявляются в виде генерации напряжения при действии на структуру переменного магнитного поля [1]. Эффекты возникают вследствие комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэлектричества в ПЭ слое. Магнитострикция приводит к деформации ФМ слоя, эта деформация передаётся ПЭ слою и он, из-за пьезоэффекта, генерирует напряжение между электродами. МЭ эффекты в структурах со слоями из различных материалов интенсивно исследуют в связи с перспективами создания на их основе высокочувствительных датчиков магнитных полей, устройств электроники (индукторы, гираторы, трансформаторы) и автономных источников энергии [2].

До недавнего времени основное внимание уделяли изучению различных МЭ эффектов в планарных слоистых композитных структурах. Однако, в последние годы вырос интерес к исследованию МЭ эффектов в кольцевых слоистых композитах. В таких структурах линейный МЭ эффект исследовали в кольцевых структурах со слоями из Ni и цирконата-титаната свинца (PZT) [3,4] и аморфного сплава Metglas и PZT [5] при намагничивании структур внешним полем в плоскости или перпендикулярно к плоскости. Однако, наиболее перспективными представляются кольцевые структуры с циркулярным намагничиванием [6-7]. В таких структурах магнитный поток замкнут и отсутствуют эффекты размагничивания, что должно приводить к увеличению МЭ эффектов и уменьшению управляющих полей.

Кроме того, в слоистых композитах наблюдается большое количество нелинейных МЭ эффектов, таких как генерация гармоник и комбинационных частот, бистабильность, подавление гистерезиса и других [8-9]. Они обусловлены сильной нелинейностью ФМ и ПЭ материалов. Ранее эти эффекты в кольцевых структурах не исследовали.

В данной работе впервые детально исследованы линейный и нелинейные МЭ эффекты в кольцевых структурах типа ферромагнетик-пьезоэлектрик при различных ориентациях постоянного и переменного магнитных полей.

Исследуемая структура (см. рис.1) представляет собой двухслойное кольцо с внешним слоем из пьезоэлектрика (ПЭ) и внутренним слоем из ферромагнетика (ФМ). Кольцо из пьезокерамики состава  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT) имеет внутренний диаметр 16 мм, толщину  $a_p=1$  мм и ширину 5 мм. На внешнюю и внутреннюю поверхности PZT-кольца нанесены Ag-электроды и оно поляризовано в радиальном направлении. Пьезомодуль PZT равен  $d_{31}=175$  pC/N, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 1750$ . ФМ слой структуры выполнен из ленты аморфного сплава состава FeBSiC (Metglas 2605SA1) длиной 50.2 мм, шириной 5 мм и толщиной 27  $\mu$ m и наклеен на внутреннюю поверхность PZT-кольца с помощью цианоакрилатного клея. Магнитострикция насыщения Metglas  $\lambda_S \approx 25 \cdot 10^{-6}$ , магнитная проницаемость  $\mu \approx 10^4$ . Слой клея толщиной  $\sim 3$   $\mu$ m обеспечивал механическую связь между PZT-кольцом и слоем Metglas.

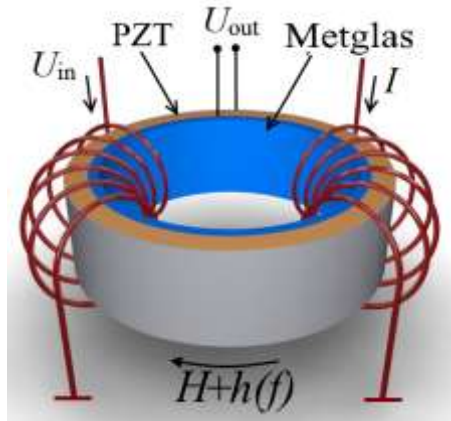


Рис. 1. Схематическое изображение кольцевой гетероструктуры Metglas-PZT.

На кольцо намотаны две катушки медным проводом диаметром 0.2 мм, по 90 витков каждая. Витки катушек равномерно распределены по длине кольца. Одна катушка создает постоянное управляющее циркулярное магнитное поле  $H = 0-50$  Э при пропускании через нее тока  $I$  до 5 А. Вторая катушка создает возбуждающее циркулярное магнитное поле  $h\cos(2\pi ft)$  с амплитудой  $h = 0-1.8$  Э и частотой  $f = 0-100$  кГц при пропускании через нее тока  $i(f)$  с амплитудой до 0.2 А от генератора Agilent 33210А. Величину полей оценивали по формуле для тороидальной катушки. Генерируемое между электродами PZT-кольца МЭ напряжение  $u$  измеряли вольтметром АКIP 2401 с входным сопротивлением 10 МΩ. Форму и спектры частот МЭ напряжения регистрировали на осциллографе Tektronix TDS3032В. Для создания постоянного и переменного магнитных полей, направленных в плоскости кольца или перпендикулярно ей, использовали катушки Гельмгольца. Измеряли зависимости напряжения  $u$  от частоты  $f$  и амплитуды  $h$  возбуждающего поля и постоянного поля  $H$ .

В качестве примера на рисунке 2 приведены характеристики линейного МЭ эффекта для случая, когда и постоянное и переменного магнитные поля были направлены циркулярно. На рисунке 2а приведена зависимость МЭ напряжения от частоты возбуждающего поля амплитудой  $h = 0.02$  Э при  $H = 0.75$  Э. Виден резонансный максимум вблизи частоты  $f_{\text{res}} = 54.8$  кГц. Данная частота соответствует радиальным колебаниям структуры. Величина МЭ коэффициента на частоте резонанса составила  $\alpha = 2.7$  В/(Э см). На рисунке 2б приведена полевая зависимость МЭ напряжения на резонансной частоте. Следует отметить, что максимум наблюдается в поле  $H_m \approx 1.9$  Э, что в несколько раз меньше оптимального поля для планарной структуры, что обусловлено отсутствием размагничивания при циркулярном намагничивании структуры.

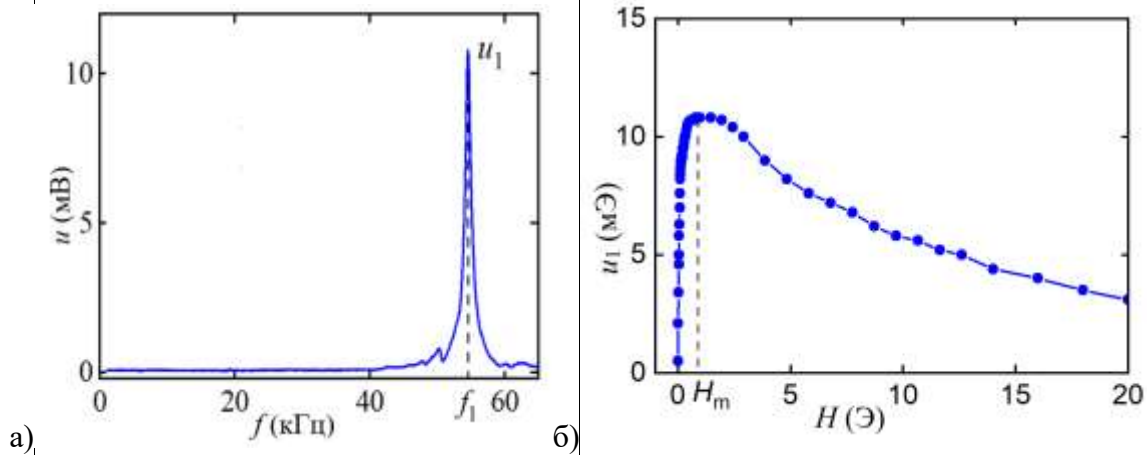


Рис. 2. а) Зависимость МЭ напряжения  $u$  от частоты возбуждающего поля  $f$  амплитудой  $h = 0.02$  Э и при  $H = 0.75$  Э. б) Зависимость МЭ напряжения  $u$  от постоянного поля  $H$  на частоте резонанса.

Нелинейные МЭ эффекты наблюдали лишь в тех случаях, когда возбуждающее переменное магнитное поле было направлено циркулярно. В тоже время ориентация постоянного могла быть как циркулярной, так и плоскости или перпендикулярно плоскости кольца. В частности, на рисунке 3 приведен спектр МЭ напряжения при возбуждении циркулярным магнитным полем частотой 1 кГц и амплитудой  $h = 3.45$  Э в постоянном поле  $H = 1$  Э, направленном в плоскости кольца. На рисунке видно более 20 гармоник напряжения. Были измерены зависимости амплитуд 1,2 и 3-й гармоник от постоянного магнитного поля. Зависимости пропорциональны  $n$ -й производной магнитострикции по полю, как и предсказывает теория нелинейных эффектов.

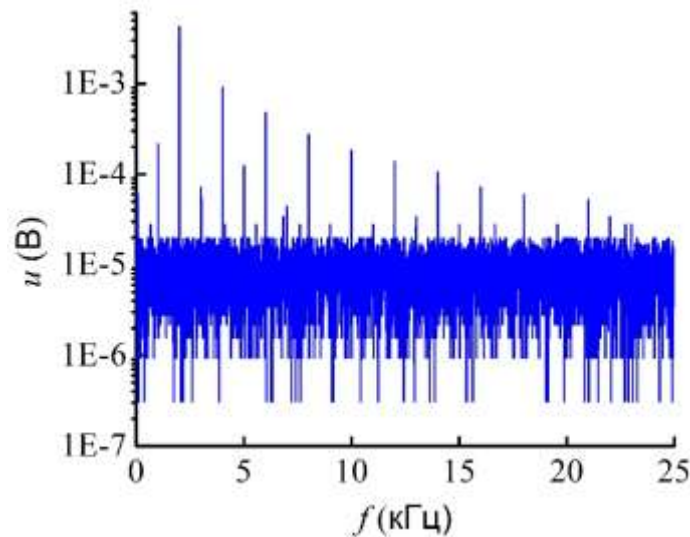


Рис. 3. Спектр гармоник МЭ напряжения, полученный при возбуждении кольцевой структуры Metglas-PZT циркулярным магнитным полем с амплитудой 3.45 Э и частотой 1 кГц при ориентации постоянного магнитного поля  $H = 1$  Э в плоскости кольца.

Результаты исследования нелинейного МЭ эффекта в кольцевой структуре ФМ-ПЭ позволяют отметить некоторые особенности. В отличие от кольцевых структур в планарных

структурах магнитное поле внутри ФМ слоя  $H_{in}$  связано с внешним полем  $H$  соотношением  $H_{in} = H/(1+N\mu)$ , где  $N$  – размагничивающий фактор,  $\mu$  – магнитная проницаемость ферромагнетика. Отсюда следует, что размагничивание уменьшает как постоянное, так и возбуждающее переменное поле внутри ФМ слоя в планарной гетероструктуре. В кольцевой гетероструктуре при циркулярном намагничивании магнитный поток в ФМ слое замкнут,  $N \approx 0$ , и поэтому поля внутри ФМ слоя  $H_{in} \approx H$  и  $h_{in} \approx h$ , что приводит к изменению формы зависимости магнитострикции от внешнего поля  $\lambda(H)$ , в частности, к уменьшению поля насыщения магнитострикции.

Таким образом в работе проведено исследование МЭ эффектов в кольцевой структуре на основе пьезокерамики ЦТС и аморфного ФМ сплава Metglas при различных ориентациях магнитных полей. Обнаружен большой по величине линейный резонансный МЭ эффект. Причем МЭ коэффициенты были больше для случая, когда магнитный слой был наклеен на внешнюю сторону пьезокольца. Вследствие отсутствия размагничивания при циркулярном намагничивании замкнутого ФМ слоя нелинейные МЭ эффекты проявляются при значительно меньших амплитудах возбуждающего переменного и управляющего постоянного магнитного поля по сравнению с планарными гетероструктурами. Показано, что нелинейные МЭ эффекты возбуждаются только для случая циркулярного возбуждения структуры переменным полем. Были обнаружены нелинейные эффекты генераций гармоник МЭ напряжения. При различных ориентациях постоянного магнитного поля наблюдали более 20 гармоник. Также наблюдали нелинейный эффект удвоения частоты.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 19-79-10128-П.

**Список использованных источников:**

1. G. Srinivasan Magnetolectric materials // Annu. Rev. Mater. Res.- 2010. – V. 40. – P. 153.
2. X. Liang, H. Chen, N.X. Sun Magnetolectric materials and devices // APL Mater. – 2021. - V. 9. - 041114.
3. D.A. Pan, J. Bai, A.A. Volinsky, W.Y. Chu, L.J. Qiao Giant magnetolectric effect in Ni–lead zirconium titanate cylindrical structure // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. - 052904.
4. K. Bi, W. Wu, Q.L. Gu, H.N. Cui, Y.G. Wang Large magnetolectric effect and resonance frequency controllable characteristics in Ni–lead zirconium titanate–Ni cylindrical layered composites // J. Alloys and Comp. – 2011. – V. 509. – pp. 5163-5166.
5. D. V. Savelev, L. Y. Fetisov, D. V. Chashin and Y. K. Fetisov Magnetolectric Ring-Type Inductors Tuned by Electric and Magnetic Fields // IEEE Sensors Letters. – 2021. – V. 5. - №. 11. - 7003304.
6. S. Dong, J.-F. Li, and D. Viehland Circumferentially magnetized and circumferentially polarized magnetostrictive/piezoelectric laminated rings // J. App. Phys. -2004. – V. 96. – pp. 3382–3387.
7. J. Zhang, B. Ge, Q. Zhang et al., Non-reciprocal voltage–current and impedance gyration effects in ferrite/piezoelectric toroidal magnetolectric composites // Appl. Phys. Lett. – 2021. – V. 118. - 042402.

8. D.A. Burdin, N.A. Ekonomov, D.V. Chashin, Y.K. Fetisov, S.N. Gordeev Anisotropy of magnetoelectric effects in an amorphous ferromagnet-piezoelectric heterostructure // J. Mag. Magn. Mater. – 2019. – V. 485. – P. 36.
9. Y.K. Fetisov, D.A. Burdin, N.A. Ekonomov, L.Y. Fetisov, A.A. Berzin, P. Hayes, E. Quandt Bistability in a multiferroic composite resonator // Appl. Phys. Lett. – 2018. – V. 113. - 022903.



УДК 543.42.061

## **ЭКСПРЕСС-МЕТОД ДИАГНОСТИКИ ИЗМЕНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БУФЕРНОГО ТРАВИТЕЛЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ.**

**Терашкевич И.М.**

к.т.н., заместитель директора ООО «ЭЛЕКТРОТЕРА» по научной работе

**Кондратенко В.С.**

д.т.н., профессор, советник ректората,  
профессор кафедры наноэлектроники ИПТИП, РТУ МИРЭА

**Тупикин В.Ф.**

Генеральный директор ОАО «НИИПМ»

**Лачугин В.Г.**

Первый заместитель генерального директора ОАО «НИИПМ»

***Аннотация.** Доклад посвящён применению экспресс-метода диагностики изменений элементного состава жидкостей для контроля состава буферного травителя, применяемого для травления технологических слоёв оксида кремния при производстве изделий твердотельной электроники. В докладе представлена информация о регистрации спектрограмм свежего и отработанного травителя, представлен анализ элементного состава этих травителей, определены их отличия, подтверждена целесообразность применения указанного экспресс-метода для контроля пригодности буферного травителя и определены возможности применения экспресс-метода для входного контроля химических реактивов в высокотехнологичном производстве.*

***Ключевые слова:** твердотельная электроника, технологические слои, буферный травитель, элементный состав технологического раствора, спектральный анализ, парожидкостный плазмотрон.*

## **EXPRESS METHOD FOR DIAGNOSTICS OF CHANGES IN ELEMENTAL COMPOSITION OF BUFFER ETCHANT FOR PRODUCTION OF SOLID STATE MICROELECTRONICS PRODUCTS.**

**Terashkevich I. M.**

Candidate of Technical Sciences, Deputy Director of LLC "ELEKTROTERA" for scientific work

**Kondratenko V.S.**

D.Sc., professor,  
professor of Department of Nanoelectronics,  
Physic-technological institute of MIREA – Russian Technological University

**Tupikin V.F.**

General Director of OAO «NIIPM»

**Lachugin V.G.**

First Deputy General Director of OAO «NIIPM»

**Annotation.** *The report is devoted to the use of an express method for diagnosing changes in the elemental composition of liquids to control the composition of a buffer etchant used to etch technological layers of silicon oxide in the production of solid-state electronics. **Keywords:** solid-state electronics, technological layers, buffer etchant, elemental composition of the technological solution, spectral analysis, vapor-liquid plasma torch.*

Метод диагностики изменений элементного состава анализируемых жидкостей был разработан в ходе выполнения НИОКР «Разработка мобильной тест-системы комплексной диагностики изменений элементного состава воды», профинансированной ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках программы «Кооперация» (Соглашение №387 – ГР 42045 от 13.07.2018) [1]. Указанный метод идеально подходит для диагностики изменений элементного состава буферного травителя, применяемого в производстве изделий твердотельной электроники для жидкостного травления слоёв оксида кремния, фосфорно-силикатного стекла и других технологических слоёв со схожими свойствами. Буферные травители, чистый и отработанный, были предоставлены предприятием АО «ВЗПП – МИКРОН», г. Воронеж.

Состав чистого буферного травителя, исследованного в рамках данной работы, представлял собой водную смесь фтористого аммония, плавиковой кислоты и деионизованной воды в соотношении 8:1:1. Для проведения анализа элементного состава исходные травители были разбавлены деионизованной водой с удельным сопротивлением 18 Мом/см до уровня концентрации 10% от исходного уровня. Регистрация спектрограмм обоих разбавленных травителей была проведена в соответствии с лабораторным технологическим регламентом ООО «ЭЛЕКТРОТЕРА». Регистрация спектрограмм была проведена с применением парожидкостного плазмотрона, системы фокусирования излучения в объектив спектрографа, широкодиапазонного спектрографа (аналог спектрографа 2S36501640) и программно-аппаратного комплекса с соответствующим программным обеспечением. Технические характеристики спектрографа представлены в таблице №1.

*Таблица 1. Технические характеристики спектрографа*

№	Наименование параметров	Значение параметров
---	-------------------------	---------------------

1.	Спектральный диапазон	189 – 960 нм
2.	Разрешение спектрометра в диапазоне 189 – 330 нм	0,007 – 0,01 нм
3.	Разрешение спектрометра в диапазоне 330 - 960 нм	0,02 – 0,03 нм
4.	Марка ПЗС - детекторов	TCD 1304 (Toshiba)
5.	Количество ПЗС - детекторов	24

Алгоритм регистрации спектрограмм включает следующие технологические операции:

1. Промывка горелки плазмотрона деионизованной водой.
2. Регистрация спектрограммы деионизованной воды.
3. Контроль чистоты горелки по спектрограмме деионизованной воды.
4. Регистрация спектрограммы анализируемой жидкости.
5. Промывка горелки плазмотрона деионизованной водой.
6. Далее – п. №3.

Такой алгоритм действий при регистрации спектрограмм исключает возможность влияния результатов предыдущих измерений на параметры следующих спектрограмм.

Дополнительно необходимо отметить, что возбуждение дугового разряда в разрядной камере плазмотрона в среде анализируемой жидкости осуществляется без использования технологических газов и при давлении, превышающем атмосферное давление в диапазоне от 10 до 100 мм. рт. ст. в зависимости от режимов работы плазмотрона. Эта особенность процесса генерации дугового разряда в разрядной камере горелки плазмотрона исключает попадание атмосферного воздуха в зону разряда, что значительно повышает точность регистрации спектрограмм.

Далее необходимо отметить, что регистрация спектрограмм обоих разбавленных травителей была выполнена в полностью идентичных условиях и в идентичных режимах работы парожидкостного плазмотрона. Фрагменты зарегистрированных спектрограмм представлены на рисунках 1 – 7.

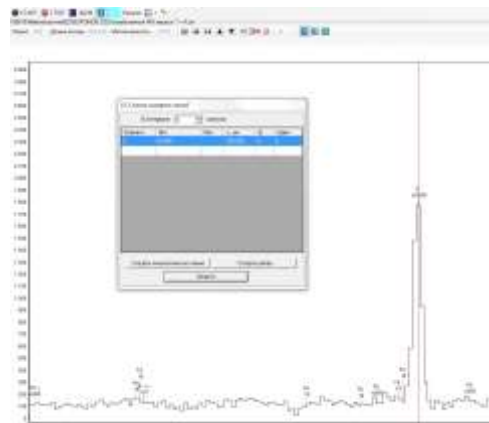
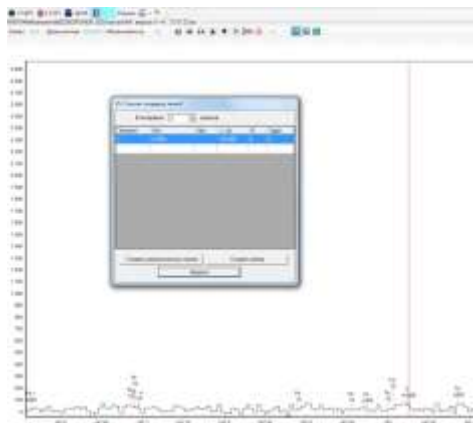


Рис. 1 Пик углерода на длине волны 193,025 нм на спектрограмме чистого травителя (слева) и отработанного травителя (справа).

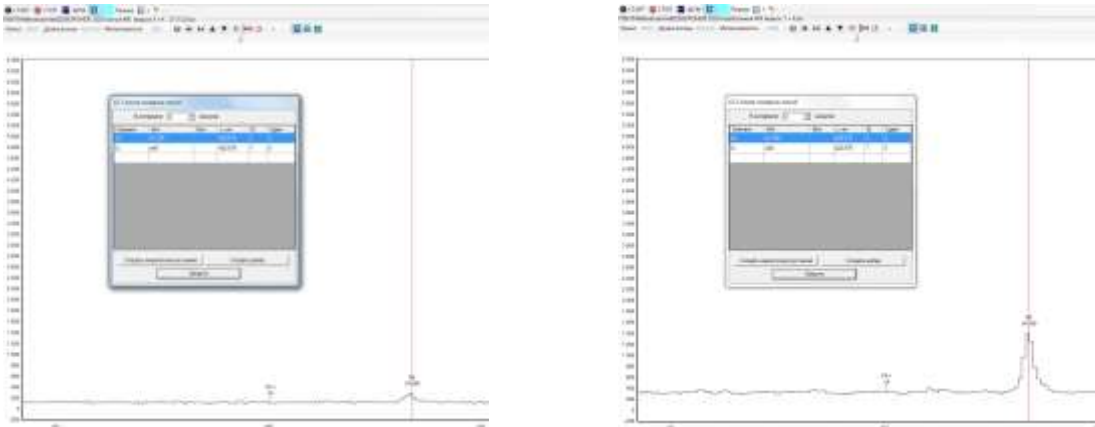


Рис. 2 Пик кальция на длине волны 422,673 нм на спектрограмме чистого травителя (слева) и отработанного травителя (справа).

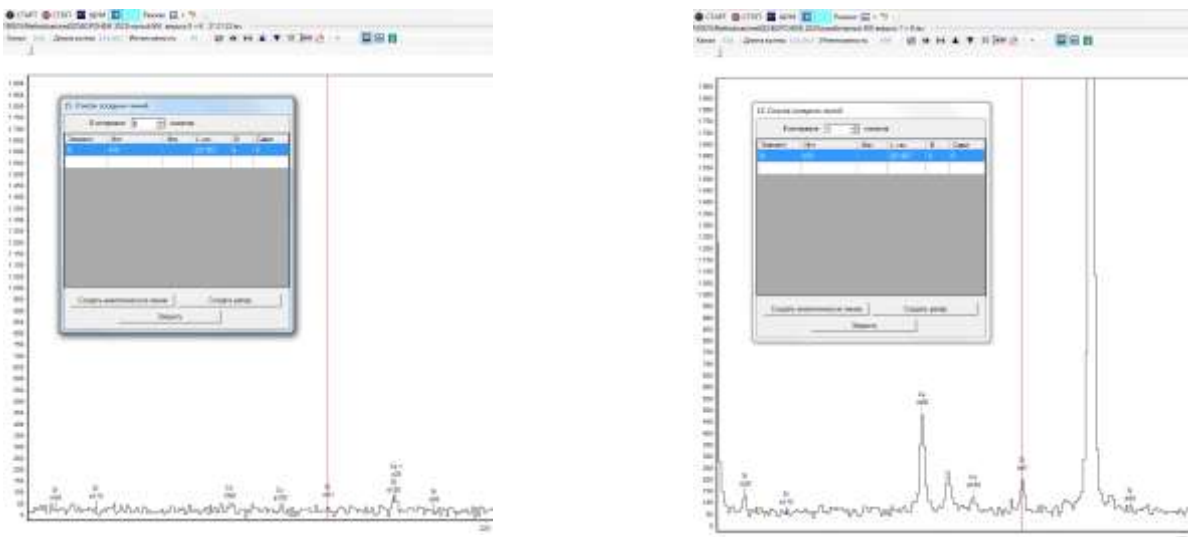


Рис. 3 Пик кремния на длине волны 221,667 нм на спектрограмме чистого травителя (слева) и отработанного травителя (справа).

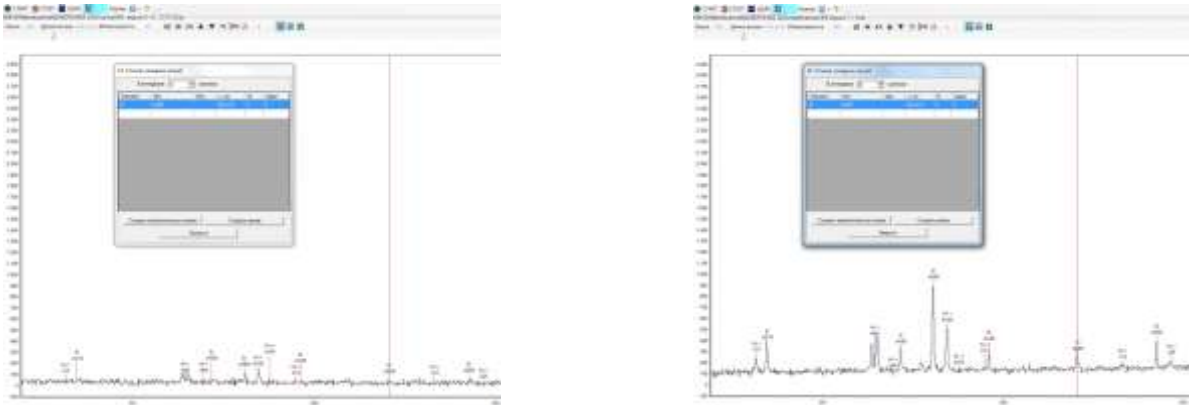


Рис. 4 Пик кремния на длине волны 252,412 нм на спектрограмме чистого травителя (слева) и отработанного травителя (справа).

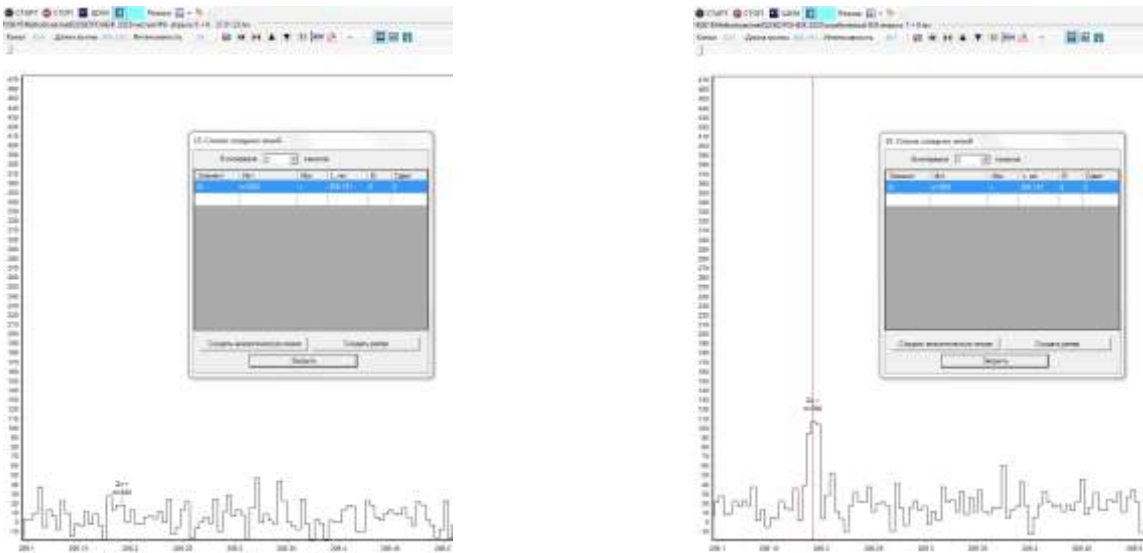
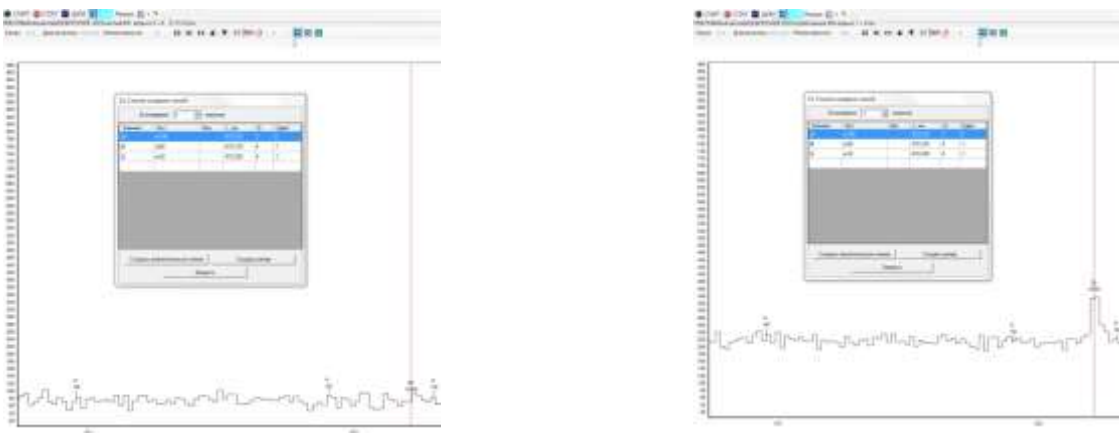


Рис. 5 Пик цинка на длине волны 206,191 нм на спектрограмме чистого травителя (слева) и отработанного травителя (справа).



*Рис. 6 Пик цинка на длине волны 472,216 нм на спектрограмме чистого травителя (слева) и отработанного травителя (справа).*

Результаты, полученные из спектрограмм, сведены в таблицу №2.

Таблица № 2

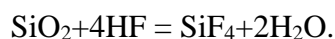
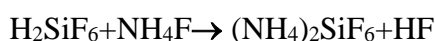
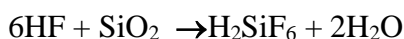
№	Наименование элемента	Длина волны характеристического излучения элемента (нм)	Интенсивность излучения (высота пика) (усл. ед.)		Примечание
			Чистый травитель	Отработанный травитель	
1.	Углерод	193,025	57	1775	Наличие соединений углерода в составе отработанного травителя не вызывает сомнений.
2.	Кальций	422,673	282	1399	Наличие соединений кальция в составе отработанного травителя требует дополнительных исследований
3.	Кремний	221,667	34	198	Наличие соединений кремния в отработанном травителе не вызывает сомнений.
4.	Кремний	252,412	27	245	
5.	Цинк	206,191	18	107	Наличие соединений цинка в отработанном травителе не вызывает сомнений.
6.	Цинк	472,216	71	332	

### Анализ результатов.

Для начала необходимо отметить, что фтор является самым активным неметаллом, а также самым сильным окислителем из всех простых веществ.

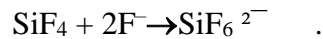
В состав буферного травителя входят, как было отмечено выше,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Буферный травитель такого состава используется в производстве изделий твердотельной электроники для жидкостного травления технологических слоёв  $\text{SiO}_2$ , фосфорно-силикатного стекла и других технологических слоёв со схожими свойствами.

Перечень основных химических реакций, происходящих при взаимодействии буферного травителя с соответствующими технологическими слоями представлен ниже:



При травлении оксида кремния через фоторезистивную маску, как правило, применяется буферный травитель, содержащий фтористый аммоний  $\text{NH}_4\text{F}$ . Наличие фтористого аммония

приводит к повышению концентрации ионов фтора, и газообразное соединение  $\text{SiF}_4$  переводится в устойчивое  $\text{SiF}_6^{2-}$ :



Набором именно этих, а возможно и других соединений, объясняется наличие пиков кремния в отработанном буферном травителе.

Дополнительно необходимо отметить, что при взаимодействии буферного травителя с резистивной органической маской происходит её частичное растворение с образованием фторидов углерода. Этот факт является одним из объяснений обнаружения углерода в составе отработанного буферного травителя.

По поводу регистрации пиков кальция в спектрограмме отработанного буферного травителя необходимо отметить, что кальций является одним из самых распространённых элементов на Земле. В земной коре – его содержание составляет 3,25%. Наиболее распространённые соединения кальция – известняк ( $\text{CaCO}_3$ ). Источниками загрязнения отработанного буферного травителя соединениями кальция в условиях гермозоны могут быть нарушения работы приточно-вытяжной вентиляции, технологическая одежда персонала и другие нарушения электровакуумной гигиены. Вероятнее всего соединения кальция в буферном травителе присутствуют в форме фторида кальция ( $\text{CaF}$ ). Информация о возможном наличии соединений кальция в буферном травителе является сигналом для начала поиска источника этих загрязнений.

При анализе спектрограмм отработанного буферного травителя нами были обнаружены пики цинка. Вероятнее всего соединения цинка в отработанном буферном травителе присутствовали в виде молекул фторида цинка ( $\text{ZnF}_2$ ). Источником загрязнения травителя в данном случае могли стать технологическая оснастка, оцинкованные трубопроводы для деионизованной воды, технологические перчатки и другие предметы, имеющие в своём составе оцинкованные металлические детали или загрязнения с соединениями цинка.

#### **Выводы**

1. Представленный экспресс-метод диагностики изменений элементного состава буферного травителя для производства изделий твердотельной микроэлектроники позволяет гарантированно определить отличия в элементном составе чистого и отработанного травителя.
2. Представленный экспресс-метод может быть использован для диагностики и контроля пригодности технологических растворов для их использования при производстве высокотехнологичных изделий.
3. Экспресс-метод может стать эффективным инструментом для оптимизации и повышения эффективности производства высокотехнологичной продукции.

#### **Перспективы применения экспресс-метода**

1. Представленный экспресс-метод может быть применён для контроля элементного состава химических травителей в технологии производства изделий твердотельной микроэлектроники.
2. Экспресс-метод может быть применён в производстве изделий микроэлектроники для организации входного контроля качества химических реактивов.



3. Экспресс-метод может быть применён для мониторинга технологической дисциплины при производстве высокотехнологичной продукции.

Применение экспресс-метода диагностики изменений элементного состава химических реактивов в высокотехнологичном производстве повысит воспроизводимость технологических операций, повысит качество выпускаемой продукции и будет способствовать повышению эффективности производства.

Литература:

1. Терашкевич. И.М., Кондратенко В.С. Способ определения элементного состава капельных жидкостей // Патент РФ №2779718 по заявке №20211108890 (019220) от 01.04.2021; Оpubл. 12.09.2022, Бюл. №26.

УДК 621.92

## **ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ И ШЛИФОВАНИЯ (ХМПШ) НОВЫМИ ТИПАМИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА**

**Кондратенко В.С.**

д.т.н., профессор, советник ректората, кафедра нанoeлектроники Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Кадошкин В.В.**

к.т.н., доцент кафедры нанoeлектроники Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Кобыш А.Н.**

к.т.н., доцент кафедры нанoeлектроники Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Ващенко О.А.**

директор департамента перспективных исследований и интеллектуальной собственности АО «Швабе»

**Бобков А.В.**

к.т.н., генеральный директор ООО «Эффективные технологии»

**Тупикин В.Ф.**

генеральный директор НИИ полупроводникового машиностроения

**Терашкевич И.М.**

к.т.н., заместитель генерального директора по науке ООО «ЭЛЕКТРОТЕРА»

***Аннотация.** В работе описаны примеры успешного внедрения новых типов связанного алмазного инструмента на органической связке для прецизионной обработки тонких пластин из различных материалов (стекло, сапфир, кремний), широко применяемых в микро- и оптоэлектронике.*

***Ключевые слова:** связанный алмазный инструмент, смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ), шлифование, шероховатость поверхности, нарушенный слой.*

**HIGHLY EFFICIENT TECHNOLOGIES OF CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING AND GRINDING (CMP) WITH NEW TYPES OF DIAMOND TOOLS**

**Kondratenko V.S.**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Advisor to the Administration, Department of Nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**Kadomkin V.V.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**Kobysh A.N.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**Vashchenko O.A.**

Director of the Department for Advanced Studies and Intellectual Property of Shvabe JSC

**Bobkov A.V.**

Candidate of Technical Sciences, General Director of Efficient Technologies LLC

**Tupikin V.F.**

General Director of the Research Institute of Semiconductor Engineering

**Terashkevich I.M.**

Candidate of Technical Sciences, Deputy General Director for Science, ELECTROTERA LLC

**Annotation.** *The paper describes examples of the successful implementation of new types of organically bonded diamond tools for precision machining of thin wafers made of various materials (glass, sapphire, silicon), which are widely used in micro- and optoelectronics.*

**Key words:** *bonded diamond tool, cutting fluid (coolant), grinding, surface roughness, damaged layer.*

**Введение**

Бурное развитие компонентной базы микро- и оптоэлектроники, связанное с постоянно растущими их быстродействием и энергетической нагрузкой при одновременном уменьшении габаритов, накладывает повышенные требования к точности и качеству обработки фотошаблонных заготовок и подложек для приборных пластин из таких используемых материалов, как стекло, сапфир, карбид кремния, различные полупроводниковые материалы. Указанный класс обрабатываемых изделий относится к разряду тонких прецизионных пластин с относительной толщиной менее  $h/D < 1/50$ , ( $h$  – толщина пластины,  $D$  – диаметр или диагональ пластины), прецизионное шлифование и полирование поверхности которых является задачей, технически сложно реализуемой из-за деформаций пластин в процессе их обработки. В связи с этим, как правило, при прецизионной обработке тонких пластин с относительной толщиной  $h/D < 1/5$  используются технологии шлифования и полирования поверхностей пластин с помощью суспензий свободного абразива.

К основным недостаткам технологии механической обработки тонких стеклопластин с помощью свободных абразивов следует отнести:

- низкая производительность на операциях шлифования, обусловленная низкими удельными нагрузками ( $\sim 10...15$  кПа), допустимыми при обработке тонких пластин;
- большая глубина нарушенного при шлифовании слоя, определяющая продолжительность последующих операций полирования;
- ограниченные возможности получения пластин с заданным минимальным отклонением от плоскостности;
- низкая производительность на операциях полирования из-за необходимости съёмов

больших припусков после тонкого шлифования.

Выполненные глубокие теоретические и экспериментальные исследования в области прецизионного шлифования и полирования широкого класса материалов микро- и оптоэлектроники с помощью новых типов связанного алмазно-абразивного инструмента позволили разработать и внедрить в массовое производство новые высокоэффективные технологии, соответствующие высшим мировым достижениям [1-3].

В работе [3] описаны неоспоримые преимущества при обработке оптических материалов связанным алмазным инструментом со связующим материалом на основе вспененной эпоксидно-диановой смолы по сравнению с другими известными типами алмазно-абразивного инструмента. Данный инструмент обеспечивает феноменальное достижение – снижение шероховатости поверхности и глубины нарушенного, трещиноватого слоя в десятки и сотни раз по сравнению с традиционными инструментами. Достижение полученных результатов химико-механического шлифования и полирования обеспечивается следующими условиями:

- оптимизацией прочностных характеристик алмазных порошков и вспомогательных абразивов;
- оптимизацией и управлением теплофизическими и упруго-эластичными свойствами связки инструмента;
- оптимизацией химико-механического механизма шлифования и полирования за счет применения специальных составов смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ).

Важной отличительной особенностью описанного инструмента является низкая концентрация алмазного порошка в составе алмазно-абразивной массы, составляющей от 1 до 5 массовых процентных долей от общего состава, а также наиболее низкая прочность применяемых алмазов марки АС2 и АС4 [3]. В свою очередь, процессы шлифования материалов связанным алмазным инструментом с небольшой массовой долей алмазов приводит к формированию на поверхностях алмазов в зоне контакта с обрабатываемым материалом тепловых потоков порядка  $1000 \text{ кВт/м}^2$ . Это приводит к необходимости рассматривать тепловые процессы в контактной зоне «алмаз – связка – материал» при использовании инструментов на органической связке с низкой теплопроводностью и низкой механической и термической прочностью, в частности, связки на основе эпоксидной смолы и теплопроводных полимерных композитов.

В работах [4-7] описана математическая модель тепловых процессов, протекающих в процессе шлифования связанным алмазным инструментом. Благодаря разработке математической модели и расчету тепловых процессов при алмазном шлифовании в контактной зоне «алмазное зерно – связующий материал (связка) – обрабатываемый материал» удалось не только оптимизировать состав и структуру связанного алмазного инструмента, но и оптимизировать состав смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) и технологические режимы грубого и тонкого шлифования и полирования различных материалов.

### **Примеры внедрения новых типов связанного алмазного инструмента.**

**Технология алмазной обработки ФШЗ.** Первый опыт успешного применения связанного алмазного инструмента с органическими связками на основе эпоксидно-диановой смолы начинается с внедрения в масштабах Министерства электронной промышленности СССР технологии алмазной обработки фотошаблонных заготовок (ФШЗ) взамен импортной технологии шлифования гранатовыми абразивными порошками на станках немецкой компании “Peter Wolters” [8, 9], которая, кстати, в последующем купила лицензию на использование этой технологии.

Помимо того, что разработанный связанный алмазный инструмент работает в режиме самозатачивания при требуемых низких удельных давлениях, исключающих деформацию заготовок при шлифовании, он обеспечивает ещё одно существенное преимущество, на которое обратим особое внимание. Одним из основных требований к фотошаблонным заготовкам является максимально высокая плоскостность рабочей полированной поверхности пластины, то есть минимальное отклонение поверхности от идеальной плоскости. Эта задача является достаточно сложной при обработке на операциях шлифования свободным абразивом. Дело в том, что даже при получении минимальных отклонений от плоскостности на операциях финишного шлифования, это не обеспечивает высокой плоскостности после полирования этой шлифованной поверхности. Связано это с тем, что на операциях полирования происходит «заваливание» краев пластины даже при использовании достаточно твердых полировальных материалов (Рис. 1а). В то же время применение связанного алмазного инструмента в виде отдельных таблеточных шлифовальных элементов позволяет фиксировать их на поверхности шлифовальных дисков по такому алгоритму [10, 11], обеспечивающему на операциях финишного шлифования получение вогнутой поверхности с заданной кривизной, которая после полирования приобретает плоскую поверхность с минимальным отклонением от идеальной плоской поверхности (Рис. 1 б).

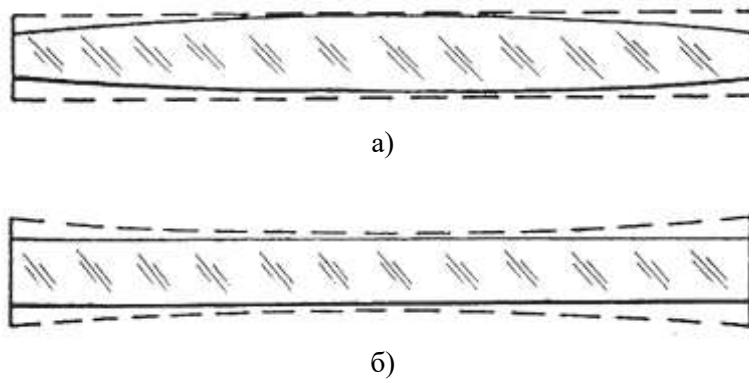
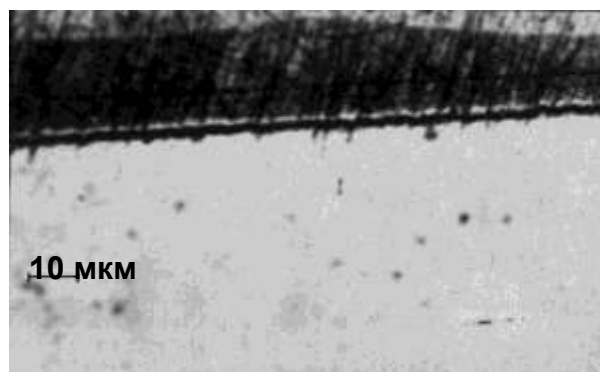


Рис. 1. Изменение профиля шлифованной поверхности (штриховая линия) плоской (а) и вогнутой (б) после полирования (непрерывная линия)

Таким образом, важным преимуществом связанного таблеточного алмазного инструмента для получения плоских пластин с высокими требованиями к плоскостности полированной поверхности является возможность обеспечения на операциях финишного шлифования заданной вогнутой поверхности, которая определяется размерами шлифуемых пластин, глубиной нарушенного трещиноватого слоя, влияющего на длительность последующих операций полирования.

**Утонение приборных пластин.** Связанный алмазный инструмент РТ20Р1 был успешно использован на операции утонения кремниевых пластин диаметром 150 мм со сформированными структурами приборов. Утонение проводилось от исходной толщины 50 мкм до толщины 180 мкм. На Рис. 2 представлены микрофотографии косых шлифов ( $1,5^{\circ}$ ) кремниевой подложки после шлифования нерабочей стороны на станке MPS-2R300 фирмы G&N (ФРГ) по традиционной технологии с помощью алмазного инструмента на металлической связке с зернистостью 45 мкм (а) и с помощью инструмента на органической связке РТ20Р1 (б). Как видно

на фотографии (Рис 2а), при традиционном утонении единичные глубокие трещины проходят после утонения на всю толщину пластины и разрушают структуру полупроводникового прибора, в то время, как при использовании нового связанного инструмента, на основе вспененного пеноэпоксида РТ20Р1 максимальная глубина трещиноватого слоя не превышает 10 мкм и на значительной глубине материала, прилегающего к структуре прибора, трещин не наблюдается (Рис. 1 б).



а)

б)

*Рис. 2. Микрофотографии косых шлифов ( $1,5^\circ$ ) кремниевых подложек после шлифования нерабочей стороны на станке MPS-2R300 фирмы G&N по традиционной технологии с помощью инструмента зернистостью 45 мкм (а) и с помощью инструмента РТ20Р1 (б).*

Это означает, что использование нового алмазного инструмента может обеспечить утонение приборных пластин до толщины 30 мкм и менее, что и было реализовано на практике при утонении сапфировых пластин с кристаллами светоизлучающих диодов (LED).

Новые типы связанного алмазного инструмента были успешно использованы как на операциях различных стадий шлифования поверхности пластин, так и на операциях утонения приборных пластин из сапфира, кварца, кремния и других материалов. В работе [12] предложена новая схема и устройство для утонения с безнаклеочной фиксацией приборных платин.

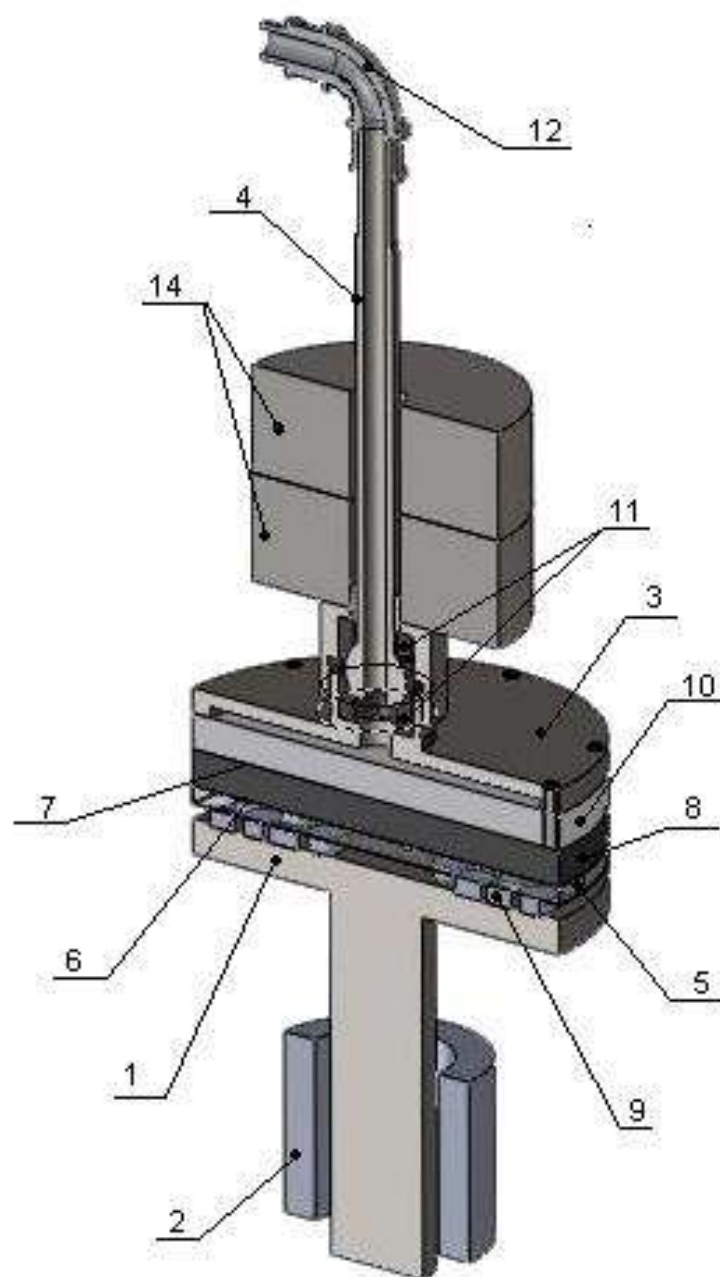


Рис. 3. Схема устройства для утонения приборных пластин.

Устройство содержит нижний шлифовальный стол 1 с закрепленными алмазными элементами (таблетками) 9 и привод вращения 2. Сверху на алмазный инструмент размещают обрабатываемые пластины 5, которые рабочей поверхностью 6 фиксируются к поверхности планшайбы 7, расположенной на шпинделе 3 через упруго-эластичную прокладку 8 с помощью вакуума, подаваемого через поводок перемещения верхнего шпинделя 4. При этом зоны фиксации пластин на планшайбе 7 содержат микроотверстия или выполнены из пористого ма-

териала 10, а поводок перемещения шпинделя содержит вакуумно-плотные втулки 11 и соединитель 12 с вакуумным шлангом 13. Регулируемая нагрузка на обрабатываемые пластины передается с помощью устройства нагружения 14.

Шлифовальный инструмент выполнен из пористых алмазных таблеток в виде кольцевой зоны, которые обеспечивают работу в режиме самозатачивания при минимальных удельных давлениях, что в сочетании с использованием упруго-эластичных прокладок обеспечивает равномерное распределение нагрузки на поверхности пластины в процессе утонения и исключает её деформацию.

#### **Утонение плоских дисплейных панелей**

В последнее время в области производства различной бытовой электронной техники на базе плазменных и жидкокристаллических дисплейных панелей наблюдается тенденция уменьшения толщины последних с целью уменьшения массы всего изделия и повышения качества изображения.

Первоначально использовалась единственная технология утонения стеклянных подложек дисплейных панелей путем химического травления в смеси фтористой кислоты и полирующей суспензии.

На этой операции применялись станки двустороннего шлифования и полирования планетарного типа. Основные недостатки данной технологии химического травления:

- невозможность получения поверхности стеклянных подложек с высокими геометрическими параметрами из-за неравномерности травления подложки в центре и на периферии за счет неравномерности разогрева пластины в процессе полирования;
- приблизительно равномерное утонение обеих стеклянных подложек, хотя оптимальным условием является максимальное утонение внутренней стеклянной подложки и незначительное утонение внешней подложки;
- плохие экологические условия технологического процесса утонения, связанные с вредными условиями работы персонала и вредным воздействием на окружающую среду.

Появление описанного связанного алмазного инструмента на органической связке серии РТНР1, обеспечивающего при высоких удельных съемах материала минимальную глубину нарушенного слоя и низкую шероховатость поверхности, позволило успешно использовать новую технологию утонения дисплейных панелей.

Для реализации технологии было разработано новое технологическое оборудование для одностороннего шлифования методом свободного притира (рис. 4).





*Рис. 4. Станки для утонения стеклянных подложек плоских дисплейных панелей*

Шлифовальный алмазный инструмент в виде наклеенных алмазных таблеток расположен на нижней планшайбе, а обрабатываемая деталь фиксируется на верхней планшайбе без наклеивания с помощью специальной упругой полимерной подложки.

Шлифование стеклянных подложек осуществляется в два перехода. На операции предварительного шлифования используется алмазный инструмент РТ100Р1 или РТ50Р1 в зависимости необходимого суммарного съема стекла, а на операции финишного шлифования используется инструмент РТ10Р1 или РТ14Р1, обеспечивающий минимальную глубину нарушенного слоя и шероховатость поверхности. Это позволяет свести до минимума время последующего полирования поверхности стеклянной подложки.

Хорошие результаты при утонении дисплейных панелей получены при использовании оборудования с кольцевым алмазным инструментом (рис. 5).



*Рис. 5. Станок для утонения стеклянных подложек дисплейных панелей с помощью кольцевого алмазного инструмента.*

На нижней планшайбе фиксируется обрабатываемая деталь. Шлифовальный кольцевой инструмент, расположенный на верхнем вращающемся шпинделе, представляет собой расположенные по периметру металлические бруски, на которых наклеены алмазные таблетки.

Особенностью шлифовального инструмента является то, что эти бруски расположены на двух кольцевых направляющих, имеющих пневматический привод для их перемещения в вертикальной плоскости. На одном из кольцевых направляющих расположены бруски с алмазными таблетками для грубого шлифования, а на втором – для финишного шлифования. Такая конструкция шлифовального инструмента обеспечивает резкое повышение производительности труда и качества обработки, так как не требуется перемещения обрабатываемой детали с одного станка на другой.

В частности, в показанном на фотографии станке комбинированный шлифовальный инструмент содержит 48 брусков с наклеенными алмазными таблетками. Из них 36 шлифовальных брусков-элементов предназначены для грубого шлифования, а 12 – для финишного шлифования.

Как показали сравнительные испытания по утонению дисплейных панелей на оборудовании обоих типов с помощью описанного алмазного инструмента серии РТNP1 и других типов алмазных инструментов мировых производителей, описанный инструмент обладает следующими преимуществами:

- повышение производительности на операциях шлифования в 1,5 - 2 раза;
- работа инструмента в режиме самозатачивания;

– сокращение времени полирования в 4–5 раз за счет соответствующего уменьшения глубины нарушенного слоя.

**Список использованных источников:**

1. *Кондратенко В.С.* Алмазная обработка материалов. Монография. М.: «Машиностроение». 2011. 191 с. ISBN 978-5-94275-564-5.
2. *Кондратенко В.С., Кобыш А.Н., Рогов А.Ю.* Шлифовка и полировка по-новому // «РИТМ». Москва. 2015. №1. - С. 34-40.
3. *Кондратенко В.С.* Высокоэффективные технологии обработки материалов на базе новых типов алмазного инструмента // «Стекло и керамика». №5. 2018. Москва. С. 39-43.
4. *Кондратенко В.С., Кадомкин В.В.* Расчет тепловых процессов в связанном алмазном инструменте при шлифовании стекла и других материалов // «Стекло и керамика». №11. 2018. Москва. – С. 13-21.
5. *Kondratenko V.S., Kadomkin V.V.* Calculation of Thermal Processes in a Bonded Diamond Tool During Grinding of Glass and Other Materials // Glass and Ceramics. 2019. Vol. 75. Nos. 11-12. - Pp. 428-434.
6. *Кондратенко В.С., Кудж С.А., Кадомкин В.В., Ващенко О.А.* Влияние теплофизических процессов в связанном алмазном инструменте на параметры обработки оптических материалов // Оптический журнал. 2020. Т. 87. № 5. - С. 81-88.
7. *Kondratenko V.S., Kudzh S.A., Kadomkin V.V., Vashchenko O.A.* Influence of thermo-physical processing in bonded diamond tools of the processing parameters of optical materials // Journal of Optical Technology. 2020. Vol. 87, Issue 5. - Pp. 313-317.
8. *Кондратенко В.С., Алейник И.И., Гукетлев Ю.Х., Емельянов В.А., Кобыш Н.И., Кондратенко С.С.* Особенности алмазной шлифовки прецизионных стеклопластин // Электронная промышленность. 1988. № 1Т. - С. 56-59.
9. *Кондратенко В.С., Алейник И.И., Гукетлев Ю.Х., Емельянов В.А.* Алмазная прецизионная шлифовка и полировка стеклопластин для фотосаблонов // Электронная промышленность, №1(69), 1988. - С. 26-28.
10. *Кондратенко В.С.* Шлифовальный инструмент и масса для его изготовления // Патент РФ № 2169657. 2000-06-27.
11. *Кондратенко В.С.* Шлифовальный инструмент и состав для его изготовления // Международная публикация WO02/34469 по заявке РСТ/RU 01/00424 от 22.05.2002
12. Патент РФ № 2478463 по заявке № 2011150868 М. Кл.5 В24 В 37/04 от 14.12.2011. Опубликовано 10.04.2013. Устройство для одностороннего утонения пластин/С. Д. Айзенштат, И. В. Голубятников, В. С. Кондратенко, Н. И. Кобыш.

УДК 314.748

## ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА КАРБИДА КРЕМНИЯ

**Кондратенко В.С.**

д.т.н., профессор, советник ректората, профессор кафедры наноэлектроники ИПТИП РТУ МИРЭА

**Кадомкин В.В.**

к.т.н., доцент кафедры наноэлектроники ИПТИП РТУ МИРЭА

**Сорокин А.В.**

к.т.н., доцент кафедры наноэлектроники ИПТИП РТУ МИРЭА

**Наумов А.С.**

к.т.н., директор отдела лазерных применений и исследований компании «Nanoplus Technology Corp.», Тайвань

**Великовский И.Э.**

к.т.н., советник президента компании по международному сотрудничеству компании «Nanoplus Technology Corp.», Тайвань

***Аннотация:** Работа посвящена исследованию различных методов лазерной обработки карбида кремния. Приведены результаты использования пикосекундного Nd: YAG лазера, с длиной волны 1064 нм при лазерном сверлении отверстий в подложке SiC.*

***Ключевые слова:** Лазерное сверление, подложка из карбида кремния, иммерсионная лазерная обработка материалов.*

## LASER PROCESSING OF SILICON CARBIDE

**Kondratenko V.S.**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Advisor to the Rectorate, Professor of the Department of Nanoelectronics, IPTIP RTU MIREA

**Kadomkin V.V.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Nanoelectronics IPTIP RTU MIREA

**Sorokin A.V.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Nanoelectronics IPTIP RTU MIREA

**Naumov A.S.**

Ph.D., Director of Laser Applications and Research Department, Nanoplus Technology Corp., Taiwan

**Velikovsky I.E.**

Ph.D., Advisor to the President of the company for international cooperation of Nanoplus Technology Corp., Taiwan

**Annotation:** The work is devoted to the study of various methods of laser processing of silicon carbide wafer. The results of using a picosecond Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm for laser drilling holes in the SiC substrate are presented.

**Keyword:** Laser drilling, silicon carbide wafer, immersion laser processing of materials.

Карбид кремния (SiC) является в настоящее время одним из самых перспективных материалов при производстве изделий микроэлектроники и обладает рядом несомненных преимуществ по сравнению с другими материалами, используемыми в микроэлектронике. К таким преимуществам относятся большая ширина запрещенной зоны, высокая теплопроводность, увеличенное значение напряжения пробоя и др. Основные характеристики карбида кремния по сравнению с другими полупроводниковыми материалами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сравнение основных параметров полупроводниковых материалов, используемых при производстве микроэлектроники

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность электронов, см <sup>2</sup> /В·с	Напряжение пробоя, мВ/см	Дрейфовая скорость электронов при V <sub>нас</sub> , см/с	Теплопроводность Вт/м/К
Si	1,12	1,1	0,6	1·10 <sup>7</sup>	150
GaAs	1,42	6,0	0,6	8·10 <sup>8</sup>	50
GaN	3,39	1,0	3,3	2,5·10 <sup>7</sup>	130
3C-SiC	2,2	750	2	2,5·10 <sup>7</sup>	500
4C-SiC	3,26	800	3	2·10 <sup>7</sup>	490
6C-SiC	3	370	3	2·10 <sup>7</sup>	490

Карбид кремния структурно является алмазоподобным веществом с сильными химическими связями (313 кДж/моль), что и обеспечивает его высокую химическую, радиационную, температурную и механическую прочность, а комплекс его свойств делает применение карбида кремния перспективным в электронике при создании компонентной базы для работы в экстремальных условиях и с экстремальными характеристиками по напряжению, плотности тока, рабочим температурам и давлениям, радиационному фону и др.

Однако применение карбида кремния в качестве подложки при изготовлении изделий микроэлектроники из-за высокой механической прочности и твердости (9-9,5 по шкале Мооса) накладывает высокий уровень требований при разделении подложки на готовые изделия и другие виды механической обработки. Существует множество проверенных способов обра-

ботки SiC с помощью субтрактивного производства, в основном электроэрозионной обработкой (EDM), а также шлифованием, алмазной токарной обработкой, струйной резкой и лазерной обработкой.

Одной из самых затратным и труднореализуемых задач при обработке карбида кремния является сверление отверстий и в подложке карбида кремния, которая решалась с применением как обычного метода лазерной резки, так и лазерного иммерсионного метода обработки материалов [1-4], результаты применения которых и приведены в настоящей работе. В соответствии с заданием Заказчика (производителя изделий микроэлектроники) рассматривалась возможность лазерного сверления отверстий в подложке карбида кремния с нанесенным эпитаксиальным слоем. Использовалась подложка карбида кремния толщиной 0,4 мм с нанесенным эпитаксиальным слоем и выполнялось в подложке сверление отверстий диаметром 1 мм. Для лазерного сверления использовался инфракрасный пикосекундный лазер с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса не более 10 пс.

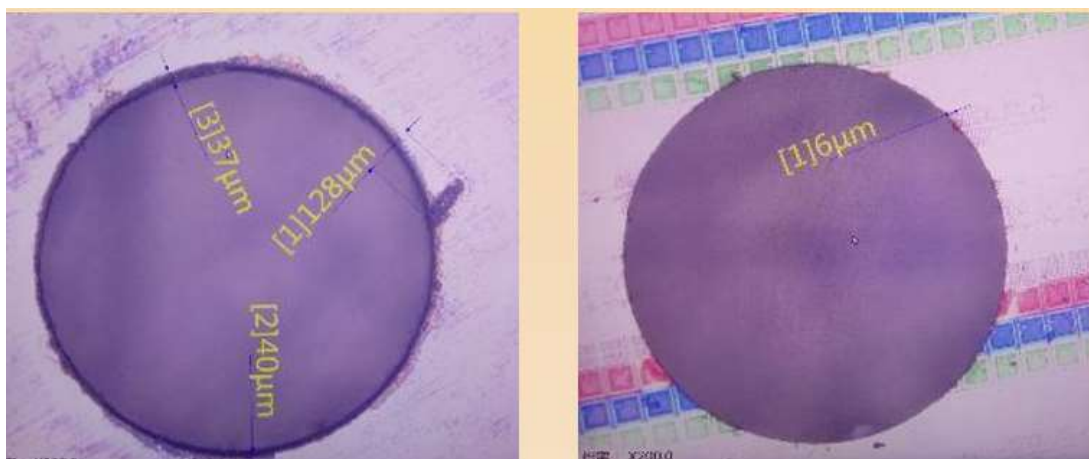
Целью рассматриваемого эксперимента являлось выбор рабочих режимов технологического процесса лазерной резки для получения отверстий с минимальной зоной теплового воздействия, минимальной конусностью и минимальной дефектной зоной материала на входе и выходе отверстия подложки из карбида кремния с эпитаксиальным слоем.

Принципиальная схема установки для обработки карбида кремния приведена на рис. 1. В качестве источника излучения был использован пикосекундный Nd: YAG лазер с длиной волны 1064 нм и максимальной мощностью излучения до 30 Вт, компании Spectra Physics. Также был использован гальванический сканатер компании Scanlab для длины волны 1064 нм, с максимальной скоростью маркировки до 2 м/с. В качестве фокусирующей линзы использовался фокусирующий телецентрический объектив f-Theta разработанный специально для повышения точности лазерных сканирующих систем, а также систем лазерной гравировки. Эти объективы позволяют формировать более точные размеры пятна, повышать разрешение при сканировании, а также увеличивать интенсивность при гравировке или сверлении. Важно отметить, что интенсивность и разрешение постоянны на всей плоскости изображения.



Рис. 1. Упрощенная схема технологического процесса сверления подложки карбида кремния толщиной 0,4 мм с нанесенным эпитаксиальным слоем.

В начале эксперимента было произведено сверление отверстия диаметром 1 мм со стороны подложки на которой не расположен эпитаксиальный слой. Время сверления составило 35 секунд. Вид полученного отверстия показан на рис.2. Дефект кромки в совокупности с шириной зоны теплового воздействия составили 45 мкм для стороны без эпитаксиального слоя и 6 мкм для стороны с эпитаксиальным слоем. Конусность отверстия (разница диаметров отверстия на входе и выходе) составила 30 мкм.



а) вид отверстия со стороны входа лазерного излучения (без эпитаксиального слоя)

б) вид отверстия со стороны выхода лазерного излучения (с эпитаксиальным слоем)

Рис. 2. Упрощенная схема технологического процесса сверления подложки карбида кремния толщиной 0,4 мм с нанесенным эпитаксиальным слоем.

В рамках эксперимента были использованы возможности известного метода лазерной обработки материалов – лазерной иммерсионной обработки материалов (ЛИИОМ). Метод лазерной иммерсионной обработки материалов относится к новым методам обработки широкого спектра материалов и берет свое начало в 2018 году. Среди материалов, которые могут быть обработаны с помощью, ЛИИОМ присутствуют как хрупкие неметаллические материалы, так и различные виды металлов и сплавов [1-4]. Принципиальная схема установки для обработки карбида кремния методом ЛИИОМ приведена на рис.3.



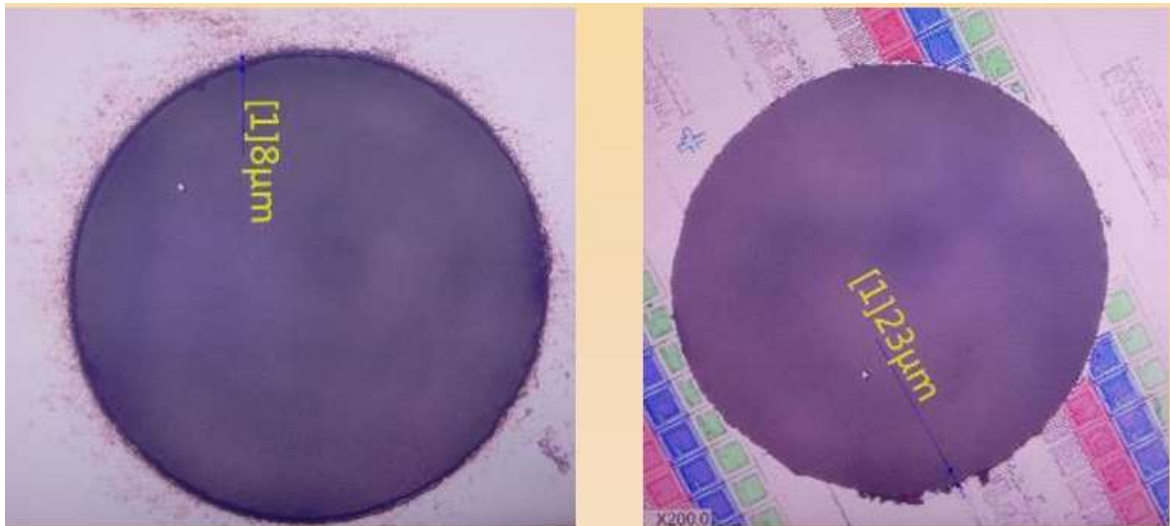
Рис. 3. Упрощенная схема технологического процесса сверления подложки карбида кремния толщиной 0,4 мм с нанесенным эпитаксиальным слоем с применением метода ЛИИОМ.

Для обработки такого материала как карбид кремния с использованием лазера с длиной волны 1064 нм использование данного метода было ограничено невозможностью сверления подложки с нижней стороны подложки при подъёме изображения, формируемого лазером за счет постепенного движения горизонтальной оси перемещения, на которой закреплен сканер и объектив. Такая возможность присутствует только для материалов прозрачных для длины волны 1064 нм.

В нашем случае охлаждающая жидкость за счет контакта с нижней поверхностью подложки способствовала охлаждению обрабатываемого материала и снижению температурных дефектов обработки, однако до прорезания эпитаксиальный слой охлаждение выполняется жидкостью в ее обычном состоянии, для которого теплопроводящие свойства существенно ниже чем для жидкости после перехода в состояние сверхкритического флюида. При этом мощность излучения лазера была увеличена в три раза, что способствовало получению отверстия в течение 5 секунд. Сверление производилось со стороны подложки на которой не расположен эпитаксиальный слой. Вид полученного отверстия показан на Рис. [4]. Дефект кромки



в совокупности с шириной зоны теплового воздействия составили 8 мкм для стороны без эпитаксиального слоя и 23 мкм для стороны с эпитаксиальным слоем. Конусность отверстия (разница диаметров отверстия на входе и выходе) составила 30 мкм. Таким образом при значительном увеличении скорости обработки материала удалось значительно снизить тепловые дефекты. Фактически при необходимости подбора подходящего режима для максимального снижения тепловых дефектов возможно выбрать режим, при котором тепловые дефекты отверстий будут сокращены до значений менее 10 мкм, при этом обработка одного отверстия займет порядка 10 секунд.



а) вид отверстия со стороны входа лазерного излучения (без эпитаксиального слоя)

б) вид отверстия со стороны выхода лазерного излучения (с эпитаксиальным слоем)

*Рис. 4. Упрощенная схема технологического процесса сверления подложки карбида кремния толщиной 0,4 мм с нанесенным эпитаксиальным слоем при использовании метода ЛИОМ.*

**Выводы:** Использование лазерного излучения с длиной волны 1064 нм позволяет обрабатывать карбид кремния и достигать высоких результатов при получении прецизионных отверстий малого диаметра, при этом использование охлаждающей жидкости в соприкосновении с нижней поверхностью подложки способно как повысить качество получаемых отверстий, так и сократить время обработки.

**Список использованных источников:**

1. Кондратенко В.С., Кадомкин В.В., Лу Х.Ту., Наумов А.С., Великовский И.Э., Великовский Л.Э. Современное лазерное оборудование для прецизионной обработки различных материалов // Научно-практический журнал «Базис», Энгельс, Номер 1(9), 2021, С23-29.
2. Кондратенко В.С., Кадомкин В.В., Лу Хунг-Ту, Наумов А.С., Великовский И.Э. Лазерное сверление микроотверстий в стекле // Стекло и керамика. 2020. №2. С. 3-7.

3. Кондратенко В. С., Кадомкин В. В., Лу Хунг-Ту, Наумов А. С., Великовский И. Э. Технология лазерной иммерсионной обработки материалов // Приборы. 2020. №4. Москва. С. 1-8.
4. Кондратенко В. С., Кадомкин В. В., Лу Хунг-Ту, Наумов А. С., Великовский И. Э. Механизм лазерной иммерсионной обработки стекла // Стекло и керамика. 2020. №4. С. 3-9.

УДК 53.08, 534.29

## АКУСТИЧЕСКИЕ СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ В МАГНОН-ФОНОННЫХ КОМПОЗИТНЫХ РЕЗОНАТОРАХ

**Ползикова Н.И.**

д.ф.-м.н., г.н.с., Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН

**Алексеев С.Г.**

к.ф.-м.н., с.н.с., Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН

**Лузанов В.А.**

к.ф.-м.н., в.н.с., Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН

**Раевский А.О.**

к.ф.-м.н., доцент, с.н.с., Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН

**Никитов С.А.**

академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, директор, Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН

***Аннотация.** Работа посвящена созданию и исследованию композитных магнон-фононных резонаторов объемных акустических волн гигагерцового диапазона частот в качестве низкоэнергетического источника «акустических» спиновых волн и создаваемой ими акустической спиновой накачки. Экспериментально и теоретически исследуются функциональные зависимости коэффициента отражения от частоты и магнитного поля, а также от толщин магнитоупругих слоев железо-иттриевого граната.*

***Ключевые слова:** магнитоупругие волны, спиновые волны, спиновая накачка, пьезоэлектрик, ферримагнетик, резонатор объемных акустических волн*

## ACOUSTIC SPIN WAVES IN MAGNON-PHONON COMPOSITE CAVITIES

**Polzikova N.I.**

Dr.Sc., principal investigator,  
Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS

**Alekseev S.G.**

Cand.Sc., senior investigator,  
Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS

**Luzanov V.A.**

Cand.Sc., leading investigator,  
Fryazino branch Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS

**Raevskiy A.O.**

Cand.Sc., assistant professor, senior investigator,  
Fryazino branch Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS

**Nikitov S. A.**

Academician of RAS, Dr.Sc., professor, director,  
Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS

**Annotation.** *The work is devoted to the creation and study of composite magnon-phonon bulk acoustic waves resonators in the gigahertz frequency range as a low-energy source of acoustically driven spin waves and the acoustic spin pumping they create. The functional dependences of the reflection coefficient on the frequency and magnetic field, as well as on the thicknesses of the magnetoelastic layers of yttrium iron garnet, are studied experimentally and theoretically.*

**Keywords:** *magnetoelastic waves, spin waves, spin pumping, piezoelectric, ferrimagnet, bulk acoustic wave resonator*

Исследование взаимодействий упругих деформаций и намагниченности в твердом теле, восходит к середине 19 века. Явления прямой и обратной магнитострикции – магнитоупругости, первоначально использовались для сенсорных и диагностических целей в квазистатических режимах изменения упругих деформаций и магнитных полей. Для возбуждения в твердых телах акустических волн (АВ) и/или спиновых волн (СВ) в мегагерцовой и гигагерцовой области частот эти явления начали использоваться более века спустя. Основы теоретического описания взаимодействия АВ и СВ (квантами которых являются фононы и магноны) были заложены в конце 50-х годов двадцатого века [1]. В наше время наблюдается новый всплеск интереса к различным проявлениям магнон-фононного взаимодействия в новых материалах и гибридных структурах микроволновой спинтроники, стрэйнтроники и магноники [2-7]. Формируются новые направления, связанные с явлением Бозе – Эйнштейновской конденсации магнитоупругих квазичастиц, транспортом магнон-поляронов, магнонной и фононной логикой и др. Кроме того, гибридные мультиферроидные системы с возможностью управления их характеристиками с помощью внешних магнитных и электрических полей, представляют интерес в качестве перестраиваемых телекоммуникационных микроволновых элементов – резонаторов, фильтров, фазовращателей и др.

На протяжении последней декады работы нашей группы были посвящены исследованию взаимодействия когерентных СВ и АВ в гибридных магнон-фононных структурах, содержащих пьезоэлектрические и ферро(ферри)магнитные (ФМ) слои. В частности, в работах [8-11] мы продемонстрировали и теоретически обосновали эффективное пьезоэлектрическое возбуждение как линейных, так и параметрических «акустических» спиновых волн (АСВ, ADSW – acoustically driven spin waves) в гиперзвуковом резонаторе объемных волн (НВАР – High- overtone Bulk Acoustic Resonator) со структурой ZnO-YIG-GGG-YIG/Pt (см. рис.1(a)). Кроме того, теоретически и экспериментально, было показано, что вышеописанный

НВАР является эффективным источником спинового тока  $\mathbf{j}_s$  на границе YIG/Pt, который конвертируется в ток проводимости в Pt благодаря обратному спиновому эффекту Холла (ISHE) [9-11]. В результате спиновой накачки и ISHE на концах тонкой пленочной полоски из Pt происходит генерация постоянного напряжения  $U_{\text{ISHE}}$ .

В настоящей работе мы представляем результаты систематического экспериментального исследования и их теоретического обоснования резонансного возбуждения линейных и параметрических ADSW, полученные с помощью частотно-полевого мэппинга коэффициента отражения  $S_{11}(f, H)$  от электродов пьезопреобразователя ( $f$  - частота rf-сигнала, подаваемого на электроды пьезопреобразователя,  $H$  – величина внешнего тангенциального магнитного поля). Функциональные зависимости  $S_{11}(f, H)$  отражают результат опосредованного электрического детектирования ADSW (как линейных, так и параметрических) и содержат информацию о разнообразной спиновой динамике, и параметрах магнитных сред.

Экспериментальные резонаторные структуры изготавливались на основе готовых структур с эпитаксиальными пленками YIG с толщинами от нескольких до десятков микрон, на которые методом rf-магнетронного напыления наносился преобразователь сдвиговых АВ, распространяющихся по толщине структуры. В гигагерцовом диапазоне частот возбуждаются высокие гармоники резонатора, энергия которых локализована в области, определяемой апертурой преобразователя, т.е. областью перекрытия верхнего и нижнего электродов (рис 1(б), (в)). Электрическое возбуждение и детектирование сдвиговых объемных АВ происходит за счет прямого и обратного пьезоэффекта в пленке ZnO (с наклонной осью текстуры) на резонансных частотах  $f_n$ , которые соответствуют минимумам на частотные зависимости модуля комплексного коэффициента отражения резонатора  $|S_{11}(f)|$ . Фрагмент спектра одного из резонаторов, снятый в нулевом магнитном поле, приведен на рис. 1 (г). | Для измерений в магнитном поле образец НВАР помещался в электромагнит, управляемый компьютером. Благодаря магнитоупругости в пленках YIG происходит возбуждение ADSW либо на тех же резонансных частотах НВАР (линейный режим) в полях, соответствующих полям магнитоупругого резонанса (МУР), либо при меньших полях и превышении подаваемой на электроды преобразователя пороговой мощности, на половинных частотах  $f_n/2$  (параметрический режим).

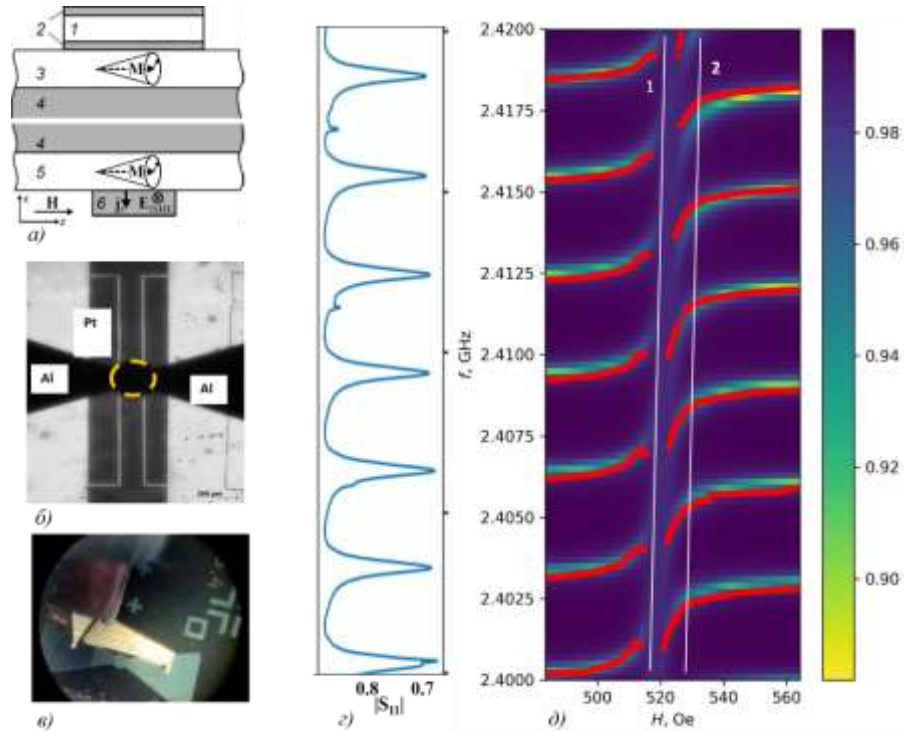


Рис. 1. Схемы композитного резонатора объемных АВ, возбуждаемого пленочным преобразователем из пьезоэлектрической пленки (1) из ZnO и двух тонких алюминиевых электродов (2), и содержащего слой (3), (5) железо-иттриевого граната (YIG) на подложке (4) из галлий-гадолиниевого граната, пленку платины (б) (а); микрофотография структуры резонатора “на просвет” с фокусировками на нижней плоскости структуры с полосой Pt (серая область) и на верхней плоскости, где расположен пьезопреобразователь с апертурой диаметром  $d = 170$  мкм (круг) и треугольными контактными площадками, (б), фотография электродов преобразователя в контакте с rf щупом GS типа, соединенным с векторным анализатором цепей (VNA) (в); фрагмент частотной зависимости коэффициента отражения  $|S_{11}|$ , измеренной в нулевом магнитном поле, (г); экспериментальные магнитопольевые зависимости резонансных частот  $f_n(H)$  (красные точки) вблизи частот магнитоупругого резонанса  $f_{МУР}(H)$  (линия 1) и ферромагнитного резонанса  $f_{ФМР}(H) = (\gamma/2\pi)[H(H + 4\pi M)]^{1/2}$  (линия 2), а также представленная для сравнения в цветовой кодировке рассчитанная согласно [8, 11] зависимость  $|S_{11}(f, H)|$ , (д).

На рис. 1(д) красными точками показана перестройка положение резонансных частот в магнитном поле  $f_n(H)$  в области МУР, которая обусловлена обратным влиянием ADSW на резонансные частоты НВАР. Как видно, перестройка частот резонатора с пленками YIG (толщиной 30 мкм) наблюдается во всем межмодовом интервале порядка 3 МГц.

Для сравнения на том же графике в цветовой кодировке представлены результаты расчета по полуаналитической модели [8, 11] зависимости  $|S_{11}(f, H)|$ . В результате подгонки экспериментальной и теоретической зависимостей, а также по положению максимумов на зависимости  $U_{ISHE}(f, H)$ , определен ряд параметров данной магнитной пленки, такие как обменная и магнитоупругая константы, намагниченность насыщения :  $D = 4 \times 10^{-9}$  Э см<sup>2</sup>,  $B = 4 \times 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>,  $4\pi M_{ef} = 848$  Гс.

Расчеты показывают, что изменение частоты отдельного резонанса  $f_n$  существенным образом зависит от магнитоупругой константы, а также от фактора заполнения  $F$  (отношения толщин слоев YIG к общей толщине структуры). Результаты измерений, приведенные на рис.2, для нескольких образцах НВАР, отличающихся по толщине пленок YIG и их магнитным параметрам, подтверждают эти выводы. Как видно из рисунка, изменение резонансной частоты увеличивается с увеличением доли магнитной фазы  $F$  и может превышать межмодовое расстояние. Это приводит к появлению дополнительных, менее добротных резонансных особенностей в области соседних резонансов. Сплошными стрелками соответствующего цвета показано минимальное расстояние между двумя ветвями  $n$ - резонанса, которое можно принять за эффективный параметр резонансной магнитоупругой связи мод резонатора со спиновой подсистемой.

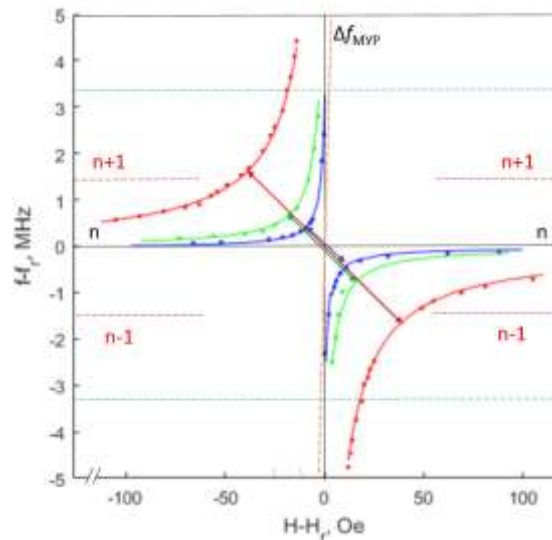


Рис. 2. Приведенные частоты  $n$ -той моды в зависимости от приведенного магнитного поля  $H - H_{MUR}$  для трех резонаторов с различными пленками YIG. Точки- экспериментальные данные, линии – теоретические кривые, полученные в соответствии подгоночными с параметрами, приведенными в табл. 1. Пунктирные линии соответствующего цвета – границы межмодовых интервалов.

Таблица 1. Параметры слоев YIG в составе различных НВАР

Тип YIG, обозначение на рис.2	Толщина YIG, мк	Толщина GGG, мк	$4\pi M$ , Гс	$B$ , $10^6$ эрг/ см <sup>3</sup>
2 пленки, синий	15	500	1750	3.8
2 пленки, зеленый	40	426	1740	7.0
1 пластина, красный	1180	0	1510	4.8

В заключение, частотно-полевой мэппинг коэффициента отражения от электродов пьезоперобразователя в составе композитного резонатора с ферромагнитными и пьезоэлектрическими пленками однозначно указывает на электроакустическое возбуждение спиновых волн в ФМ-слоях за счет комбинации пьезоэлектрического и магнитоупругого взаимодействий.

Сравнение зависимостей  $|S_{11}(f,H)|$  для различных мультиферроидных структур позволяет определить влияние конструктивных и материальных особенностей на эффективность пьезоэлектрического возбуждения магнитной динамики и связанного с ней спиновой накачки в высокодобротном НВАР.

Работа выполнена в рамках государственного задания.

**Список использованных источников:**

1. Kittel C. Interaction of Spin Waves and Ultrasonic Waves in Ferromagnetic Crystals/ *Phys. Rev.* – v. 110. – 1958. – P. 836–841.
2. Delsing P., Cleland A.N., Schuetz M.J.A., et al. The 2019 Surface Acoustic Waves Roadmap/*J. Phys. D: Appl. Phys.* – v. 52. – 2019.– P. 353001.
3. Li Yi, Zhao C., Zhang W., Hoffmann A., Novosad V. Advances in coherent coupling between magnons and acoustic phonons / *APL Mater.* – v. 9(6). – 2021.– P. 060902
4. Puebla J., Hwang Y., Maekawa S., Otani Y. Perspectives on spintronics with surface acoustic waves / *Appl. Phys. Lett.* – v. 120. – 2022. – P. 220502.
5. Barman A., Gubbiotti G., Ladak S., et al. The 2021 Magnonics Roadmap/ *J. Phys.: Condens. Matter* – v. 33. – 2021.– P. 413001.
6. Sadovnikov A. V., Grachev A. A., Serdobintsev A. A., Sheshukova S. E., Yankin S. S., and Nikitov S. A. Magnon Straintronics to Control Spin-Wave Computation: Strain Reconfigurable Magnonic-Crystal Directional Coupler / *IEEE Magn. Lett.* –v. 10. – 2019. – P. 5506405.
7. Keshtgar H. et al. Acoustic parametric pumping of spin waves / *Solid State Commun.* –2014. –P. 30–34.
8. Polzikova N., Alekseev S., Kotelyanskii I., Raevskiy A., Fetisov Y. Magnetic Field Tunable Acoustic Resonator with Ferromagnetic-Ferroelectric Layered Structure/ *J. of App. Phys.*– v. 113. –2013.– P. 17C704.
9. Alekseev S.G., Dizhur S.E., Polzikova, et al. Parametric Pumping in Bulk Acoustic Waves Resonator. /*Appl. Phys. Lett.* – v. 117. – № 7. – 2020. – P. 072408.
10. Polzikova N. I., Alekseev S. G., Pyataikin I. I., et al. Acoustic spin pumping in magnetoelectric bulk acoustic wave resonator /*AIP Advances.*– v. 6(5). – 2016. – P. 056306.
11. Polzikova N.I., Alekseev S.G., Luzanov V.A., Raevskiy, A.O. Acoustic Excitation and Electrical Detection of Spin Waves and Spin Currents in Hypersonic Bulk Waves Resonator with YIG/Pt System /*J. Magn. and Magn. Mater.*– v. 479. – 2019. – P. 38.



УДК 538.958

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРАХ

**Юрасов А.Н.**

*д.ф.-м.н., профессор кафедры наноэлектроники*

ИПТИП РТУ МИРЭА

**Гладышев И.В.**

*к.ф.-м.н., доцент кафедры наноэлектроники*

ИПТИП РТУ МИРЭА

**Яшин М.М.**

*к.ф.-м.н., доцент кафедры наноэлектроники*

ИПТИП РТУ МИРЭА

**Бахвалова Т.Н.**

*преподаватель кафедры наноэлектроники*

ИПТИП РТУ МИРЭА

### *Аннотация*

Магнитооптические эффекты являются перспективными методами исследования наноструктур и всех элементов наноэлектроники. Магниторефрактивный эффект является наиболее перспективным чётным по намагниченности эффектом.

**Ключевые слова:** Магнитооптические эффекты, наноструктуры, магниторефрактивный эффект.

## PROMISING MAGNETO-OPTICAL PHENOMENA IN NANOSTRUCTURES

**Yurasov A.N.**

*Dr., Professor of the Department of Nanoelectronics*

IPTIP RTU MIREA

**Gladyshev I.V.**

*Ph.D., Associate Professor of the Department of Nanoelectronics*

IPTIP RTU MIREA

**Yashin M.M.**

Ph.D., Associate Professor of the Department of Nanoelectronics

IPTIP RTU MIREA

**Bakhvalova T.N.**

Lecturer of the Department of Nanoelectronics

IPTIP RTU MIREA

***Abstract***

Magneto-optical effects are promising methods for studying nanostructures and all elements of nanoelectronics. The magnetorefractive effect is the most promising even magnetization effect.

***Keywords:*** Magneto-optical effects, nanostructure, magnetorefractive effect.

В настоящее время магнитооптические эффекты (МОЭ) являются важными инструментами исследования наноструктур и элементов наноэлектроники. Экваториальный эффект Керра позволяет исследовать структуры толщиной от 1 нм до 10-200 нм, что делает его важным источником информации об оптических и магнитооптических свойствах изучаемых образцов. Эффект Фарадея позволяет визуализировать магнитные домены [1]. Чётный по намагниченности магниторефрактивный эффект (МРЭ) напрямую связан с магнитосопротивлением (МС), что делает его бесконтактным методом измерения МС [2]. МРЭ представляет собой частотный аналог магнитосопротивления и состоит в изменении коэффициентов отражения  $R$ , пропускания  $T$  и поглощения  $A$  света образцов со значительным магнитосопротивлением (МС) при их намагничивании [2,3,4]. Также важно отметить, что исследование МРЭ в системах металл-диэлектрик является прямым методом изучения высокочастотного спин-зависящего туннелирования [5,6,7].

Манганиты являются перспективными материалами с интересными и важными для практических применений свойствами, и в ближней ИК области спектра обнаружено значительное изменение как пропускания [8], так и отражения [9] света при их намагничивании. Механизмы проводимости в таких системах напрямую связаны с возрастанием объемной доли ферромагнитной фазы за счет уменьшения объема более резистивной антиферромагнитной фазы при намагничивании, что собственно и определяет колоссальное МС [10].

Теория МРЭ в манганитах [11] развита в рамках теории эффективной среды для двухфазной системы, состоящей из высоко- и низкопроводящей фазы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 X \frac{\sigma_1 - \sigma(\omega, H)}{\sigma_1 + 2\sigma(\omega, H)} + (1 - X) \frac{\sigma_2 - \sigma(\omega, H)}{\sigma_2 + 2\sigma(\omega, H)} &= 0 \\
 Y \frac{\sigma_1 - \sigma(\omega, H)}{\sigma_1 + 2\sigma(\omega, H)} + (1 - Y) \frac{\sigma_2 - \sigma(\omega, H)}{\sigma_2 + 2\sigma(\omega, H)} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где  $\sigma_2$  and  $\sigma_1$  проводимости низко- и высокорезистивной фазы, соответственно,  $Y$ -объемная доля высокопроводящей фазы в намагниченных образцах,  $X$ - объемная концентрация высокопроводящей фазы в отсутствие магнитного поля. Используя формулы (1) для сферических частиц, можно записать частотно-зависимую проводимость двухфазных образцов манганитов в магнитном поле:

$$\begin{aligned}
 \sigma(\omega, H) &= \left[ 0.5\sigma_2 - 0.25\sigma_1 + 0.75y(\sigma_1 - \sigma_2) \right] \left[ 1 + \left( 1 + \frac{8\sigma_1\sigma_2}{2\sigma_2 - \sigma_1 + 3y(\sigma_1 - \sigma_2)} \right)^{1/2} \right], \\
 \sigma_2 &= \frac{\sigma(\omega, H = 0) [\sigma_1 [1 - 3x] + 2\sigma(\omega, H = 0)]}{\sigma_1 + \sigma(\omega, H = 0) [1 - 3x]}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Проводимость манганитов может быть также рассчитана в рамках теории эффективной среды с учетом разных значений форм-фактора частиц среды – для сферических ( $L=0.33$ ), а также для эллипсоидальных. Тогда формулы (2) примут вид:

$$\begin{aligned}
 \sigma(\omega, H) &= \left[ \frac{(1 - y)\sigma_2 + y\sigma_1 - L(\sigma_1 + \sigma_2)}{2(1 - L)} \right] \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4\sigma_1\sigma_2(1 - L)}{(1 - y)\sigma_2 + y\sigma_1 - L(\sigma_1 + \sigma_2)} \right)^{1/2} \right], \\
 \sigma_2 &= \frac{\sigma(\omega, 0) [L(\sigma_1 - \sigma(\omega, 0)) - \sigma_1 x + \sigma(\omega, 0)]}{L(\sigma_1 - \sigma(\omega, 0)) + \sigma(\omega, 0) [1 - x]}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

где  $L$ -форм-фактор.

Используя формулы Френеля [12], окончательно рассчитаем магниторефрактивный эффект по формулам:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H = 0) - R(H)}{R(H = 0)}
 \tag{4}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \left| \frac{T(H) - T(0)}{T(0)} \right| \quad (5)$$

для отражения и прохождения, соответственно.

Результаты расчетов для манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  [13] приведены на Рис. 1 и 2

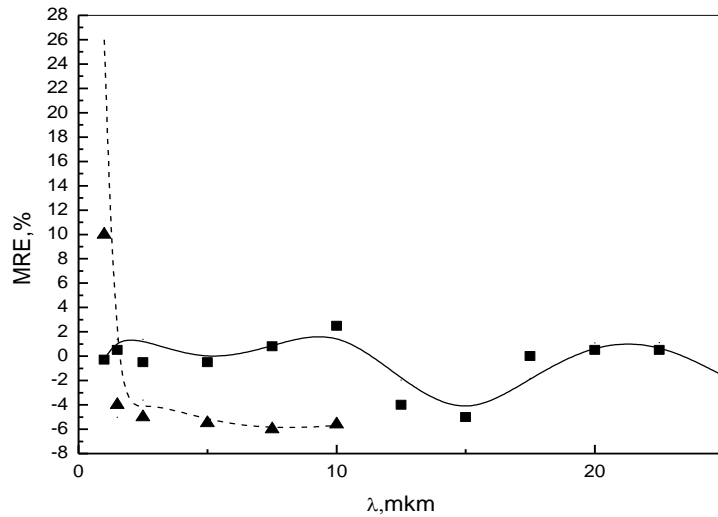


Рис. 1. Рассчитанные спектры магниторефрактивного эффекта на отражении (сплошная линия) и прохождении (пунктирная линия) и экспериментальные спектры на отражении (квадраты) и прохождении (треугольники) для  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}$  при  $T=251\text{K}$ .

Чётко прослеживается тенденция, что даже небольшое изменение объемной концентрации в тонких пленках манганитов приводит к достаточно заметному изменению формы и амплитуды спектров.

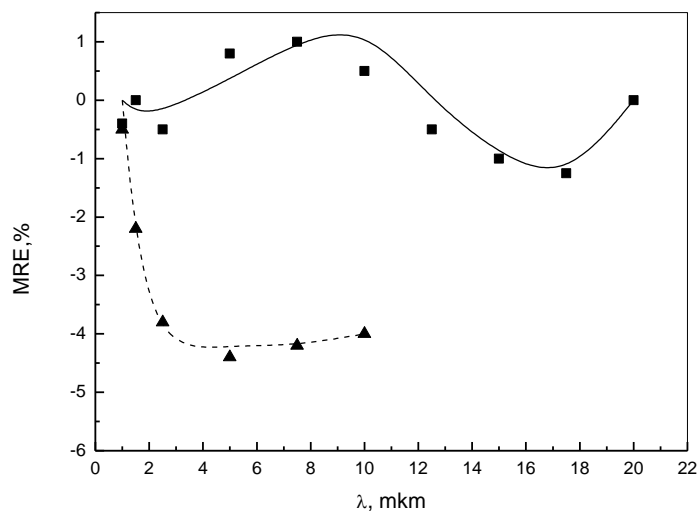


Рис. 2. Рассчитанные спектры магниторефрактивного эффекта на отражении (сплошная линия) и прохождении (пунктирная линия) и экспериментальные спектры на отражении (квадраты) и прохождении (треугольники) для  $La_{0.85}K_{0.15}MnO_3$ .

### Заключение

Таким образом, построенная для манганитов теория магниторефрактивного эффекта, который интересен не только с фундаментальной точки зрения, а и с точки зрения бесконтактного измерения МС, позволяет получить хорошее качественное и количественное согласие с имеющимися экспериментальными данными.

### Список использованных источников

1. Zvezdin A.K. and Kotov V.A. Modern Magneto-Optics and Magneto-Optical Materials// Bristol and Philadelphia. IOP Publishing.1997. P.386.
2. Грановский А.Б., Ганьшина Е.А., Юрасов А.Н. и др. Магниторефрактивный эффект в наноструктурах, манганитах и магнитофотонных кристаллах// Радиотехника и электроника. 2007. Т.52. №9. С. 1152-1159
3. Jacquet J.C., Valet T. // Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces, MRS Symposium Proceeding. 1995. V.384. P.477.
4. Юрасов А.Н. Магниторефрактивный эффект, как бесконтактный метод исследования функциональных материалов// Материаловедение. 2014. №6. С. 32-38.

5. Baxter R. X., Pettifor D. G., Tsymbal E. Y. et al. Importance of the interband contribution to the magneto-refractive effect in Co/Cu multilayers // *J. Phys.: Cond. Mat.* 2003. V.15 (45). L695-L702.
6. Kravets V. G. Specific Features of the Magneto-Optical Properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the IR Region// *Optics and Spectroscopy*. 2005. V.98, N.3. P.405–410.
7. Hrabovský D., Caicedo J.M., Herranz G., Infante I.C., Sánchez F. and Fontcuberta J. Jahn-Teller contribution to the magneto-optical effect in thin-film ferromagnetic manganites// *Physical Review B*. 2009. 79 (5). P. 052401-1 – 052401-4.
8. Sukhorukov Yu.P., Nosov A.P., Loshkareva N.N. et al. Giant change in infrared light transmission in La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> film near the Curie temperature// *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. 103710-103718.
9. Marques R. F.C., Abernethy P.R., Matthew J.A.D. et al. Contactless measurement of colossal magnetoresistance in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> using the infrared magnetorefractive effect// *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272-276. P. 1740-1741
10. Melnikov O. V., Sukhorukov Yu. P., Telegin A. V., Gan'shina, E. A., Loshkareva N. N., Kaul A. R., Gorbenko O. Yu., Vinogradov A. N., Smoljak I. B. The evolution of magneto-transport and magneto-optical properties of thin La<sub>0.8</sub>Ag<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> films possessing the in-plane variant structure as a function of the film thickness // *J. Phys.: Cond. Mat.* 2006. V. 18. P. 3753–3765.
11. Юрасов А.Н., Телегин А.В., Сухоруков Ю.П. Модель магниторефрактивного эффекта в манганитах в рамках теории эффективной среды // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. № 4. С. 656–659.
12. Маевский В.М. Теория магнетооптических эффектов в многослойных системах с произвольной ориентацией намагниченности // *ФММ*. 1985. Т.59. С. 213-216.
13. Sukhorukov Yu.P., Telegin A.V., Bessonov V.D., Gan'shina E.A., Kaul' A.R., Korsakov I.E., Perov N.S., Fetisov L.Yu., Yurasov A.N. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2014. V. 367. P 53.

УДК 314.748

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ НИТЕЙ С НАНООСТРОВКОВОЙ ТОПОЛОГИЙ НАНОГЕТЕРОСТРУК- ТУР АЛЮМИНИЯ

**Мальцев П.П.**

д.т.н., профессор, научный руководитель, ИСВЧПЭ РАН; заведующий лабораторией, ИЦМР  
РТУ МИРЭА

**Ганжа А.А.**

к.т.н., ведущий научный сотрудник, ИСВЧПЭ РАН

**Павлов В.Ю.**

младший научный сотрудник, ИСВЧПЭ РАН

**Михалев А.О.**

младший научный сотрудник, ИСВЧПЭ РАН

**Козлитин А.И.**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, руководитель Центра высоких технологий и ЦКП  
"Синхротрон ФГУП Научно-исследовательский институт Физических Проблем им. Ф.В. Лу-  
кина национального исследовательского центра «Курчатовский институт»"

**Сарайкин В.В.**

научный сотрудник, ЦКП "Синхротрон ФГУП Научно-исследовательский институт  
Физических Проблем им. Ф.В. Лукина национального исследовательского центра «Курча-  
товский институт».

***Аннотация.** В статье рассмотрены результаты исследования параметров полимерных нитей с наностровковой топологией наногетероструктур алюминия. Для исследования использовались несколько вариантов образцов: полимерные нити без металлизации; полимерные нити со сплошной металлизацией; полимерные нити с островками гетероструктурных покрытий из алюминия.*

***Ключевые слова:** полимерные нити, наностровковая топология наногетероструктур алюминия.*

## PARAMETRIC STUDY OF POLYMER FIBERS WITH NANOIS- LAND TOPOLOGIES OF ALUMINUM NANOHETEROSTRUC- TURES

**Maltsev P.P.**

professor, scientific director, IUHFSE RAS; head of laboratory, MIREA – Russian Technological  
University

**Ganzha A.A.**

leading researcher, IUHFSE RAS

**Pavlov V. Yu.**

researcher, IUHFSE RAS

**Mikhalev A.O.**

junior researcher, IUHFSE RAS

**Kozlitin A.I.**

leading researcher, head of the Center of the High Technologies and the Center of Collective Use "Synchrotron", Kurchatov Institute

**Saraikin V.V.**

researcher, the Center of Collective Use "Synchrotron", Kurchatov Institute

**Annotation.** *The article deals with results of studying the parameters of polymer fibers with nanoisland topologies of aluminum nanoheterostructures. Several variants of samples were used for research: polymer threads without metallization; polymer threads with continuous metallization; polymer filaments with islands of heterostructural aluminum coatings.*

**Keywords:** *polymer fibers, nanoisland topology of aluminum nanoheterostructures.*

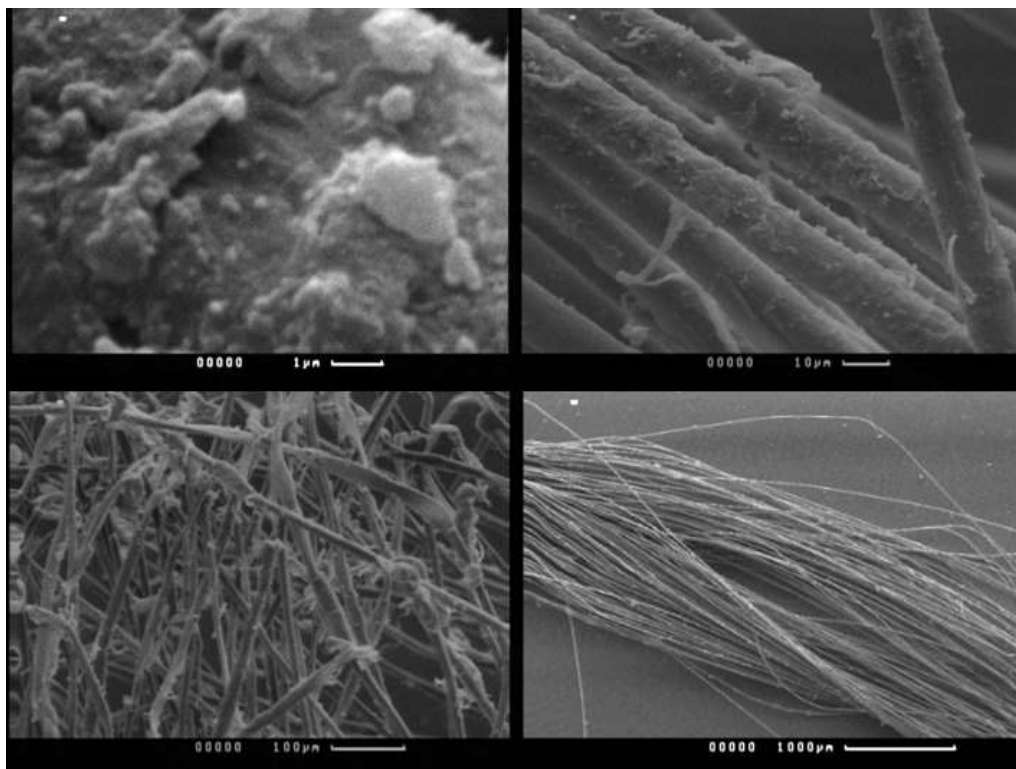
**Проведение исследований макетов нитей с гетероструктурными покрытиями с использованием растрового электронного микроскопа CAMSCAN - S4.**

Полимерную нить можно представить в виде 3D структуры, т.е цилиндра из свернутой двумерной полимерной пленки (2D структур) и максимально вытянутого в длину.

Фотографии полимерных нитей сделаны в Центре высоких технологий и ЦКП «Синхротрон» ФГУП Научно-исследовательский институт Физических Проблем им. Ф.В. Лукина национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на растровом электронном микроскопе CAMSCAN - S4 с энергодисперсионной и волнодисперсионной приставками: Oxford INCA Energy 350 и INCA Wave 700 (Cambridge, Англия).

На рисунке 1 показана полимерная нить (диаметром до 500 мкм) в виде пучка свободно переплетающихся нескольких десятков волокон (диаметром до 10 мкм), которые показаны на рисунках 1б, 1в, 1г. На поверхности полимерной нити (рис. 1а) видны в виде белых образований островки из алюминия размером от 100 до 1000 нм.





*Рисунок 1 - Фотографии фрагментов полимерной нити с гетереструктурным покрытием алюминием с различным увеличением: а) 1 мкм, б) 10 мкм, в) 100 мкм, г) 1000 мкм.*

Видно, что при формировании полимерных нитей с гетереструктурным покрытием из алюминия может образоваться не сплошная пленка на поверхности волокон, а отдельные островки алюминия с размером от 100 нм до 1000 нм.

На рисунке 2 приведены фотографии анализа состава поверхности полимерной нити с гетереструктурным покрытием, полученные в ЦКП «Синхротрон» ФГУП Научно-исследовательский институт Физических Проблем им. Ф.В. Лукина национального исследовательского центра «Курчатовский институт»



Рисунок 2 - Фотографии изображения нити и рентгено-спектрального анализа поверхности нити с гетероструктурным покрытием.

В таблице 1 показано, что основу полимерных нитей составляют углерод и кислород, а на поверхности проявляются отдельные включения алюминия.

Таблица 1 - Состав полимерной нити

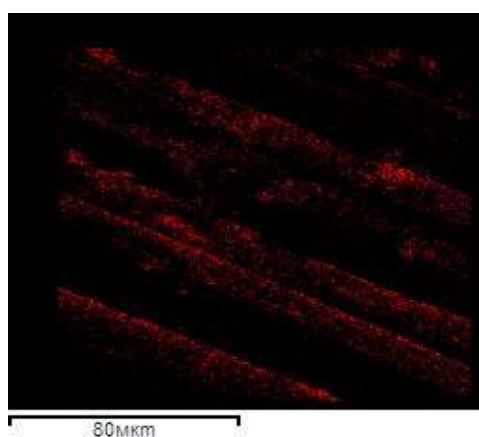
Элемент	Весовая доля	Атомная доля
C	66.43	76.36
O	19.68	16.98
Al	7.25	3.71
Si	5.19	2.55

## СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

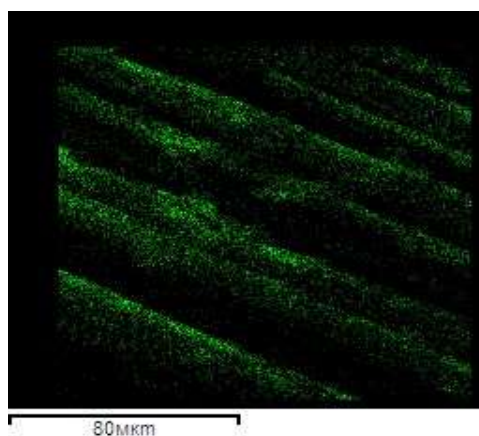
---

Элемент	Весовая доля	Атомная доля
Cl	0.49	0.19
Cu	0.95	0.21

Получены карты распределения Al, C, Cl в исследуемых нитях (рис. 3; 4; 5). Карта алюминия в оттенках красного, углерод в оттенках зеленого и хлор в оттенках синего. В оттенках серого цвета приведена картина во вторичных электронах (рис. 7). Карта RGB представляет собой наложение карт по указанным элементам (рис. 6).



*Рисунок 3 - Фотографии изображения карты распределения Al поверхности полимерной нити с гетероструктурным покрытием.*



*Рисунок 4 - Фотографии изображения карты распределения C поверхности полимерной нити с гетероструктурным покрытием*

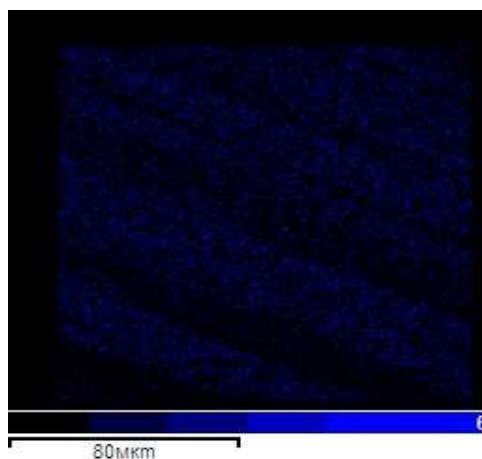


Рисунок 5 - Фотографии изображения карты распределения Cl поверхности полимерной нити с гетероструктурным покрытием.

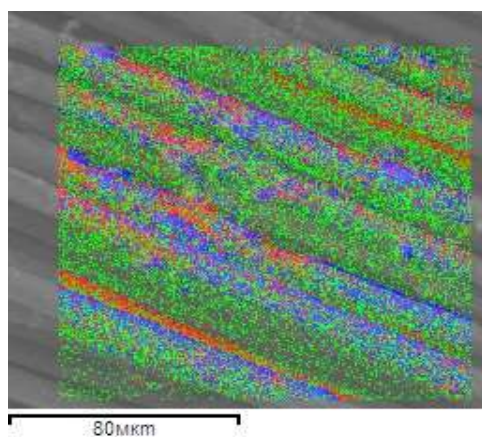


Рисунок 6 - Фотографии изображения карты RGB, представляющей собой наложение карт Al, C, Cl, поверхности полимерной нити с гетероструктурным покрытием.

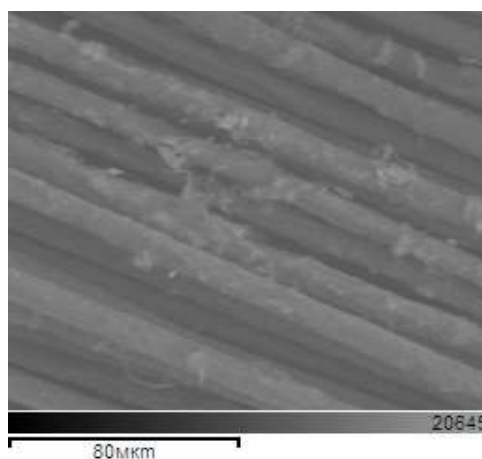


Рисунок 7 - Фотографии изображения картины во вторичных электронах поверхности полимерной нити с гетероструктурным покрытием.

На рисунке 6 видно, что участки алюминия прерывистые, не сплошные, чем объясняется то, что при малых напряжениях нить является изолятором. С другой стороны, структура такой металлизации приводит к плотному заполнению нити проводящими участками с малыми промежутками между ними.

Такое геометрическое построение может быть причиной сильного снижения пробивного напряжения нити. Экспериментально установлено, что пробивное напряжение нити составляет около 1000 В на сантиметр, что на порядок меньше пробивного напряжения воздуха.

Эффект не сгорания нити при электрическом разряде через нить может быть объяснен тем, что сначала пробой происходит между алюминиевыми островками, образуемая плазма становится сплошной над поверхностью нити, но поскольку она имеет низкое сопротивление, приложенное напряжение падает и оказывается недостаточным для пробивных эффектов в самой нити. Ток через нить прекращается и идет через плазму над поверхностью нити. Если по какой-то причине ток плазмы в момент разряда прервется, на этом участке нити вновь возникнет пробивное напряжение и этот разряд вновь подожжет, восстановит плазму. Образуется система с самоподдержанием плазменного разряда.

### **Проведение исследований макетов нитей с гетероструктурными покрытиями с использованием контактов.**

После формирования индиевых контактов к полимерным нитям без покрытий и с покрытиями алюминия снимались вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов на характеристикографе Л2-56.

Кроме ВАХ с помощью характеристикограф Л2-56 можно оценить сопротивление образца по наклону зависимости тока от напряжения.

Для оценки емкости использовался измеритель LCR hewlett packard 4284А.

Для визуального понимания проводит или не проводит образец электрический ток, на характеристикографе Л2-56 предварительно сохранили ВАХ замкнутых и разомкнутых «крокодилов». При замкнутых «крокодилах» развертывается ВАХ измерительной периферии, включающей в себя провода, сопротивление прибора, и должна иметь линейную ВАХ проводника.

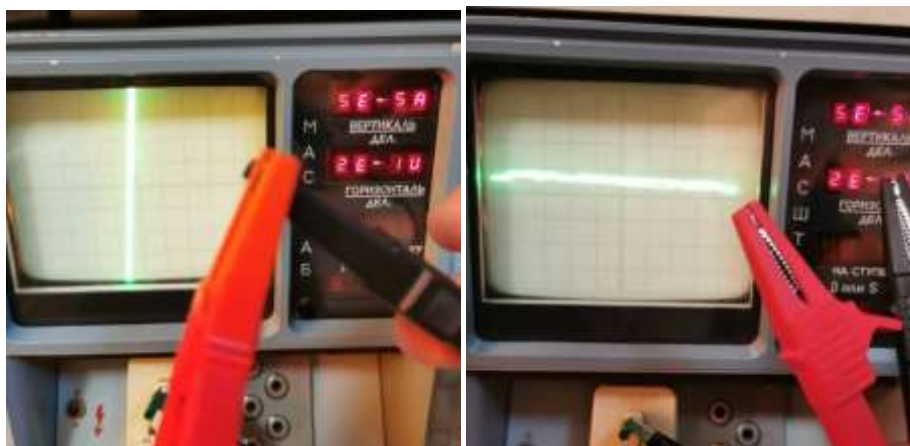


Рисунок 8 - ВАХ на характернографе Л2-56 (слева «крокодилы» замкнуты, справа «крокодилы» разомкнуты)

### Образцы нитей без гетероструктурного покрытия.

При измерении ВАХ на образце без гетероструктурного покрытия длиной 10 см изменения тока при изменении напряжения до 16 В не наблюдалось, поэтому можно сделать вывод, что полимерная нить без гетероструктурного покрытия не проводящая, изолятор. Аналогичный результат был и при измерении зависимости емкости от напряжения. Изменения емкости не наблюдалось. Образец длиной 1 см не измеряли, так как зависимости от длины для не проводящего образца не оцениваем. На рисунке 9 представлена ВАХ на образце без гетероструктурного покрытия.



Рисунок 9 - ВАХ образца полимерной нити без покрытия.

### Образцы нитей с металлическим покрытием.

ВАХ образца с металлическим покрытием полимерной нити линейная, как у резистора. Полимерная нить обладает низким сопротивлением, как при замкнутых «крокодилах». На рисунках 10 и 11 представлены ВАХ образцов полимерной нити длиной 10 см и 1 см с металлическим покрытием.



Рисунок 10 - ВАХ образца полимерной нити с металлическим покрытием длиной 10 см.



Рисунок 11 - ВАХ образца полимерной нити с металлическим покрытием длиной 1 см.

Сопротивление проводника определяется его свойствами и геометрией по формуле зависимости сопротивления от свойств проводника  $R = \rho \cdot l / S$  (где  $R$  - сопротивление проводника,  $\rho$  – удельное сопротивление проводника,  $l$  – длина проводника,  $S$  – площадь сечения провод-

ника). В нашем случае при измерении нити с металлическим покрытием удельное сопротивление и площадь сечения нити не меняются, меняется только длина. Как видно из формулы, сопротивление линейно зависит от длины проводника. Грубая оценка сопротивления полимерной нити с металлическим покрытием для длин 1, 5 и 10 см измерялась обычным мультиметром. При измерении не учитывались сопротивления контактов, проводов и самого прибора. Также длина может отличаться на 10 %, при формировании индиевых контактов возможны наплывы.

Таблица 2 - Сопротивления образца с металлическим покрытием от длины.

Длина образца, см	Сопротивление образца, Ом
1	12
5	48
10	109

### Образцы нитей с гетероструктурным покрытием.

При измерении ВАХ на образце с гетероструктурным покрытием длиной 10 см, также как и на образце без гетероструктурного покрытия, изменения тока при изменении напряжения до 16 В не наблюдалось. Ранее при анализе распределения элементного состава, были выявлены разрывы гетероструктурного покрытия на полимерных нитях, поэтому на большой длине не наблюдалось изменения токов при напряжениях до 16 В. Аналогичная картина и для образца длиной 1 см. На рисунке 12 представлена ВАХ полимерной нити с гетероструктурным покрытием.



Рисунок 12 - ВАХ образца полимерной нити с гетероструктурным покрытием.



### **Выводы**

До настоящего времени анализ физических свойств полимерных наноматериалов, прежде всего, связан с исследованиями свойства полимерных пленок, как 2D структур. Формирование полимерных нитей можно представить в виде модели цилиндра из свернутой двумерной полимерной пленки (2D структур) и максимально вытянутого в длину, т.е. представить в виде 3D структуры. Данные структуры исследовались в данном проекте.

Исследования полимерных нитей может обладать ценным предсказательным качеством при проектировании каких-либо электронных устройств.

### **Финансирование работы**

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01158, <https://rscf.ru/project/22-29-01158/>

УДК 537.63: 537.634.2

## ЛИНЕЙНЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОЛЬЦЕВОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ АМОРФНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

**Болотина Е.В.**

Студент, кафедра наноэлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования,  
МИРЭА - Российский технологический университет

**Мусатов В.И.**

Аспирант, кафедра наноэлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования,  
МИРЭА - Российский технологический университет

**Савельев Д.В.**

Инженер-исследователь,  
НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства»,  
МИРЭА - Российский технологический университет

**Федулов Ф.А.**

Научный сотрудник, к.т.н.,  
НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства»,  
МИРЭА - Российский технологический университет

***Аннотация.** В работе проведены исследования линейного магнитоэлектрического эффекта в кольцевой гетероструктуре, состоящей из кольца пьезокерамики цирконата-титаната свинца и магнитострикционного слоя на основе ленты аморфного ферромагнетика. В ходе исследований гетероструктуру возбуждали циркулярно направленным переменным магнитным полем амплитудой  $h = 1.63$  Э на частоте резонанса  $f_0 \approx 56.29$  кГц. Были получены частотные, полевые и амплитудные зависимости линейного МЭ эффекта в изготовленной гетероструктуре. Линейный МЭ коэффициент гетероструктуры составил  $\alpha \approx 0.73$  В/(Э·см). Результаты показывают возможность создания на основе данной структуры высокочувствительного датчика переменного поля чувствительностью  $\sim 72$  мВ/Э.*

***Ключевые слова:** магнитоэлектрический эффект, резонанс, пьезоэлектрический эффект, магнитострикция, кольцевая гетероструктура*

## LINEAR MAGNETOELECTRIC EFFECT IN A RING AMORPHOUS FERROMAGNET - PIEZOELECTRIC HETEROSTRUCTURE

**Bolotina E.V.**

Bachelor student, Department of Nanoelectronics,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming,  
MIREA - Russian Technological University

**Musatov V.I.**

Postgraduate student, Department of Nanoelectronics,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming,  
MIREA - Russian Technological University

**Savelev D.V.**

Research engineer  
Research and Educational Center «Magnetolectric materials and devices»,  
MIREA - Russian Technological University

**Fedulov F.A.**

Research fellow, PhD  
Research and Educational Center «Magnetolectric materials and devices»,  
MIREA - Russian Technological University

**Annotation.** *The paper is dedicated to investigation of the linear magnetolectric effect in a ring heterostructure consisting of a lead zirconate-titanate piezoceramic ring and a magnetostrictive layer based on an amorphous ferromagnet ribbon. During investigations, the heterostructure was excited by a circular alternating magnetic field with an amplitude of  $h = 1.63$  Oe at a resonance frequency  $f_0 \approx 56.29$  kHz. The frequency, field, and amplitude dependences of the linear ME effect in the fabricated heterostructure were obtained. The linear ME coefficient of the heterostructure was  $\alpha \approx 0.73$  V/(Oe·cm). The results show the possibility of creating a highly sensitive alternating magnetic field sensor with a sensitivity of  $\sim 72$  mV/Oe based on the investigated heterostructure.*

**Keywords:** *magnetolectric effect, piezoelectricity, magnetostriction, ring heterostructure*

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в возникновении электрической поляризации в композитной гетероструктуре, состоящей из механически связанных ферромагнитного (ФМ) и пьезоэлектрического (ПЭ) слоев, при помещении её в переменное магнитное поле. Данный эффект возникает в результате комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэлектрического эффекта в ПЭ слое. Деформации ФМ слоя, возникшие в результате магнитострикции, вызывают растяжения-сжатия ПЭ слоя, в котором появляется поляризация вследствие пьезоэффекта [1, 2].

В рамках данной работы изготовлена кольцевая ФМ-ПЭ гетероструктура и исследованы характеристики линейного МЭ эффекта, включая частотные, полевые и амплитудные зависимости МЭ напряжения. Интерес к кольцевым гетероструктурам обусловлен отсутствием эффектов размагничивания в ФМ слое кольцевой формы при циркулярно направленных магнитных полях. Это приводит к увеличению магнитного поля внутри ферромагнетика и позволяет повысить эффективность МЭ преобразования [3].

Исследуемый образец представляет собой двуслойную кольцевую гетероструктуру в виде радиально поляризованного кольца из пьезокерамики цирконата-титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (ЦТС) с внутренним диаметром 16 мм, толщиной  $a_p = 1$  мм и высотой 5 мм, на внешнюю поверхность которого крепили при помощи цианоакрилатного клея ленту из аморфного ферромагнитного сплава Metglas 2605SA1 шириной 5 мм и толщиной  $a_m = 27$  мкм. Концы аморфной ленты были соединены внахлест для создания замкнутой магнитной цепи. Пьезомодуль ЦТС равен  $d_{31} = -170$  пКл/Н, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 1750$  [4]. Магнито-стрикция насыщения Metglas  $\lambda_s \approx 27 \cdot 10^{-6}$  в поле насыщения  $H_s \approx 100$  Э, магнитная проницаемость  $\mu \approx 10^4$  [5].

Схематическое изображение изготовленной кольцевой гетероструктуры и методика эксперимента представлены на рис.1. В ходе исследований образец помещали в циркулярно направленное возбуждающее переменное магнитное поле  $h(f)$  и постоянное магнитное поле  $H$ , направленное перпендикулярно оси кольца.

Для создания возбуждающего циркулярного магнитного поля поверх образца намотали тороидальную катушку, содержащую 90 витков медного эмалированного провода диаметром 0.2 мм, через которую пропускали ток  $i(f)$  с частотой  $f = 0-70$  кГц от генератора Agilent 33210A. Напряжение, генерируемое ПЭ слоем, измеряли с помощью цифрового вольтметра АКПП-2401 с входным сопротивлением 10 МОм.

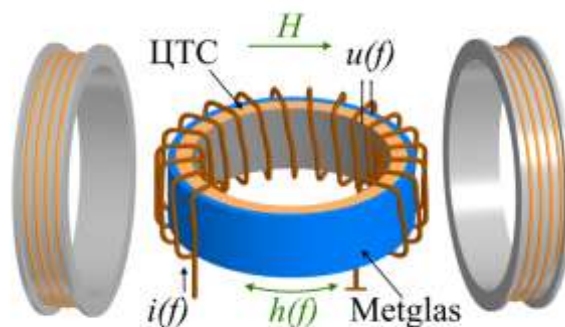


Рис. 1. Схематическое изображение кольцевой гетероструктуры Metglas – ЦТС

На рис. 2 показана зависимость МЭ напряжения  $u$  от частоты возбуждающего магнитного поля  $f$  с амплитудой  $h = 1.63$  Э при постоянном поле  $H = 10$  Э. На частоте  $f = 56.29$  кГц, наблюдается резонансный пик, соответствующий частоте собственных радиальных колебаний гетероструктуры [6], амплитуда которого  $u_m = 119$  мВ, добротность  $Q = 70$ .

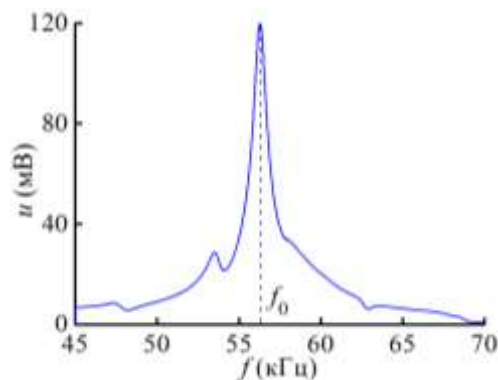


Рис. 2. Зависимость МЭ напряжения кольцевой гетероструктуры от частоты возбуждающего магнитного поля  $f$  при  $h = 1.63$  Э и  $H = 10$  Э.

На рис.3 представлена зависимость МЭ напряжения, генерируемого гетероструктурой на частоте резонанса  $f_0 = 56.29$  кГц, от постоянного магнитного поля  $H$ . Измерения проводили при амплитуде переменного поля  $h = 1.63$  Э. На зависимости наблюдается линейное увеличение напряжения до максимального значения  $u_m = 117$  мВ при  $H_m = 10$  Э. При дальнейшем увеличении поля наблюдается монотонный спад напряжения. Максимальная величина МЭ коэффициента гетероструктуры составила  $\alpha = u/(a_p h) \approx 0.73$  В/(Э·см).

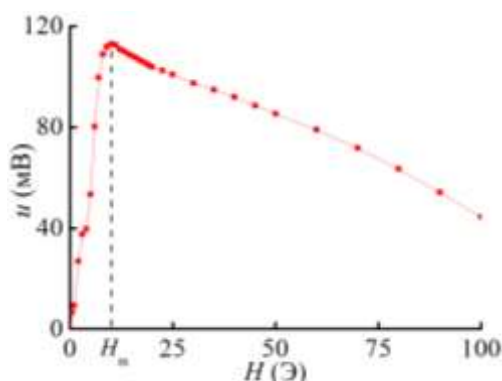


Рис. 3. Зависимость МЭ напряжения кольцевой гетероструктуры от постоянного магнитного поля  $H$  при  $h = 1.63$  Э и  $f_0 = 56.29$  кГц

На рис. 4 представлена зависимость МЭ напряжения от амплитуды переменного магнитного поля  $h$  на частоте резонанса  $f_0 = 56.29$  кГц при оптимальном постоянном поле  $H = H_m = 10$  Э, соответствующем максимуму МЭ напряжения в линейном режиме. Видно, что измеренная зависимость имеет линейный вид вплоть до  $h = 1.63$  Э. Чувствительность образца к переменному магнитному полю равна  $u_m/h \approx 72$  мВ/Э.

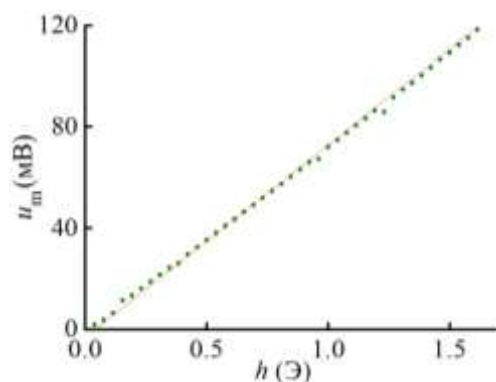


Рис. 4. Зависимость МЭ напряжения кольцевой гетероструктуры от амплитуды возбуждающего переменного магнитного поля  $h$  при  $H_m = 10$  Э и  $f_0 = 56.29$  кГц

В настоящей работе исследован МЭ эффект в кольцевой гетероструктуре «аморфный магнитный сплав Metglas – ЦТС» при воздействии на неё циркулярным возбуждающим переменным и перпендикулярным оси структуры постоянным магнитными полями. Максимальное МЭ напряжение, полученное на частоте резонанса  $f_0 = 56.29$  кГц, составило  $u_m = 119$  мВ при  $H_m = 10$  Э. Максимальный линейный МЭ коэффициент в исследованной структуре составил  $\alpha \approx 0.73$  В/(Э·см). Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о возможности создания на основе данной гетероструктуры датчика переменного магнитного поля чувствительностью  $\sim 72$  мВ/Э.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-79-101-28-П, технология изготовления кольцевой гетероструктуры разработана при поддержке гранта «Для молодых учёных 2022-2023» РТУ МИРЭА (НИЧ-57).

#### Список использованных источников:

1. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect // Applied Physics. – 2005. – Vol. 38. № 8. – P. 123-152.
2. Liang X., Chen H., Sun N. X. Magnetoelectric materials and devices // APL Materials. – 2021. – Vol. 9. – №. 4. – P. 041114.
3. Kumar A., Arockiarajan A. Epoxy-free fabrication techniques for layered/2-2 magnetoelectric composite: A review // Smart Materials and Structures. – 2022. – Vol. 31. – №. 8. – P. 083001.
4. Пьезокерамические материалы и элементы // Elpa URL: [https://www.elpapieroz.ru/Catalogs/Catalog\\_of\\_piezoceramic.pdf](https://www.elpapieroz.ru/Catalogs/Catalog_of_piezoceramic.pdf) (дата обращения: 12.03.2023).
5. Amorphous Alloys for Transformer Cores // Metglas URL: <https://metglas.com/wp-content/uploads/2021/06/2605SA1-Magnetic-Alloy-Updated.pdf> (дата обращения: 12.03.2023).
6. Тимошенко С.П., Янг Д.Х, Уивер У. Колебания в инженерном деле. - 4-е изд. - 1985. - 474 с.

УДК 537.226

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМЕ  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  С  
 $0 \leq x \leq 0.25$**

**Федулов Д.Ю.**

аспирант Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ  
МИРЭА

**Киров И.А.**

студент Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ  
МИРЭА

**Буш А.А.**

д.т.н., профессор, директор НИИ материалов твердотельной электроники РТУ МИРЭА

**Козлов В.И.**

аспирант Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ  
МИРЭА

**Аннотация:** На синтезированных керамических образцах системы  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  ( $(1-x)\text{BT} \cdot x\text{PFW}$ ) с  $0 \leq x \leq 0.25$  проведены рентгенографические и диэлектрические исследования. Установлено, что образцы представляют собой однофазные твердые растворы со структурой перовскита, симметрия которых изменяется от тетрагональной при  $x < 0.05$  до кубической при  $x \geq 0.05$ . Построена фазовая диаграмма, представляющая изменение симметрии и диэлектрических свойств с составом. Увеличение в твердых растворах PFW вызывает постепенное изменение их свойств от сегнетоэлектрических свойств типа BT при  $0 \leq x \leq 0.04$ , до сегнетоэлектрических с размытым фазовым переходом при  $0.05 \leq x \leq 0.07$ , до сегнетоэлектрических-релаксорных при  $0.10 \leq x \leq 0.13$  и затем при  $0.15 \leq x \leq 0.25$  до свойств, подобных свойствам параэлектриков со слабыми корреляциями между диполями даже при низких температурах. Получены данные о концентрационных зависимостях симметрии и параметров элементарной ячейки твердых растворов, их диэлектрических характеристик.

**Ключевые слова:** сегнетокерамика, твердые растворы, рентгенофазовый анализ, диэлектрические свойства

**PREPARATION, STRUCTURAL AND DIELECTRIC  
STUDIES OF SOLID SOLUTIONS WITH A PEROVSKITE  
STRUCTURE IN THE  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  WITH  $0 \leq x \leq 0.25$**

**Fedulov D.Yu.**

postgraduate student of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Kirov I.A.**

student of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Bush A.A.**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the Research Institute of Solid-State Electronics Materials of RTU MIREA

**Kozlov V.I.**

postgraduate student of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Annotation:** *On synthesized ceramic samples of the system  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  ( $(1-x)\text{BT} \cdot x\text{PFW}$ ) with  $0 \leq x \leq 0.25$  X-ray diffraction and dielectric studies were carried out. It is established that the samples are single-phase solid solutions with a perovskite structure, the symmetry of which varies from tetragonal at  $x < 0.05$  to cubic at  $x \geq 0.05$ . A phase diagram representing the change in symmetry and dielectric properties with the composition was drawn. An increase in the PFW content in solid solutions causes a gradual change in their properties from ferroelectric properties of the BT type at  $0 \leq x \leq 0.04$ , to ferroelectric with a diffused phase transition at  $0.05 \leq x \leq 0.07$ , to ferroelectric-relaxor properties at  $0.10 \leq x \leq 0.13$  and then at  $0.15 \leq x \leq 0.25$  to properties to those of paraelectrics with weak correlations between dipoles even at low temperatures. Data on the concentration dependences of symmetry and unit cell parameters of solid solutions and their dielectric characteristics were obtained.*

**Keywords:** *ferroelectric ceramics, solid solutions, X-ray diffraction phase analysis, dielectric properties*

### Введение

Твердые растворы со структурой перовскита на основе сегнетоэлектрического титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  обладают интересными с научной и прикладной точек зрения свойствами, поэтому весьма интенсивно исследуются в течение нескольких последних десятилетий [1-6]. В результате было получено и изучено множество разнообразных твердых растворов, многие из них нашли применения в качестве конденсаторных материалов, позисторов, пьезопреобразователей и др. Тем не менее можно заметить, что твердые растворы потенциально перспективной системы  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (BT-PFW) остаются изученными весьма слабо, по ней обнаружена только одна работа [7], в которой приводятся результаты предварительных исследований диэлектрических свойств образцов этой системы, составы которых лежат со стороны PFW (для  $0 \leq x \leq 0.30$ ), и мессбауэровских спектров.

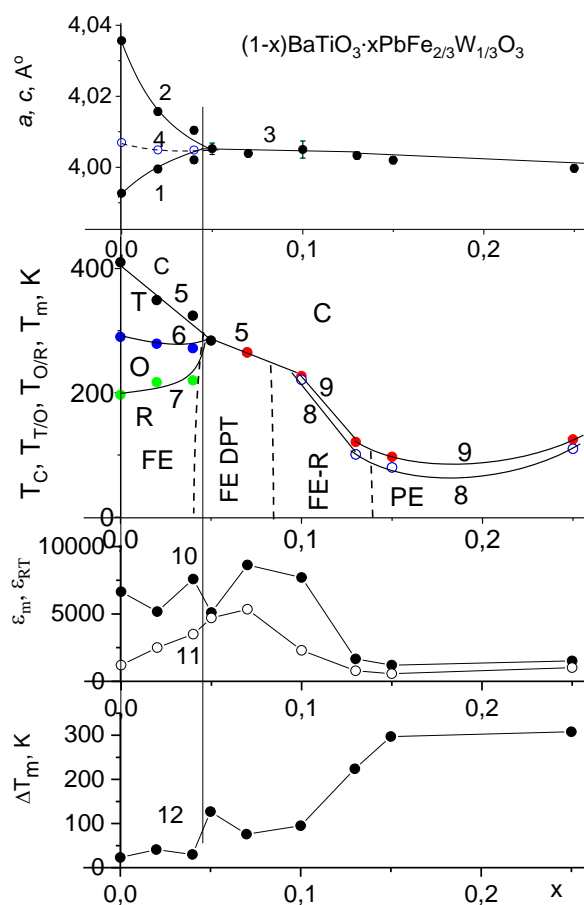
Ферровольфрамат свинца PFW, в отличие от тетрагональной сегнетоэлектрической фазы  $\text{BaTiO}_3$ , имеет при всех температурах кубическую симметрию, сегнетоэлектрических свойств не проявляет, а является типичным сегнетоэлектриком-релаксором [2,8-15]. Он обладает высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и характерным для релаксоров размытым релаксационным максимумом на зависимости  $\epsilon(T)$  в области 190 К. По данным [11,12], изменения  $\epsilon$  в области  $T_{\text{max}}$  не сопровождаются структурными изменениями, PFW остается кубическим вплоть до 10 К. Эти



различия указывают на то, что в системе  $(1-x)\text{BT} \cdot x\text{PFW}$  при изменении состава твердых растворов можно ожидать изменений их симметрии и реализации различных диэлектрических состояний. Дополнительный интерес к изучению PFW вызван сочетанием в нем сегнетоэлектрических-релаксорных свойств с антиферромагнитными свойствами [2,8-15].

В семействе  $\text{A}[\text{B1}]_{1-m}[\text{B2}]_m\text{O}_3$ ,  $m=1/2, 1/3$  фаза PFW имеет самую низкую температуру спекания ( $<900^\circ\text{C}$ ), поэтому она используется как добавка к другим релаксорным составам, снижающая температуру их спекания до  $T < 1000^\circ\text{C}$  [2,15-17]. Такое снижение для диэлектрических материалов, используемых при создании слоистых конденсаторов, имеет важное значение, поскольку высокая температура спекания  $\text{BaTiO}_3$  ( $>1300^\circ\text{C}$ ) вынуждает использовать для внутренних электродов дорогостоящий Pd. Понижение температуры спекания дает возможность осуществлять спекание многослойных керамических конденсаторов совместно со сравнительно недорогими межслоевыми электродами с низкой температурой плавления, такими как сплавы Ag/Pd или др. Кроме того, из-за наличия сравнительно высокотемпературного магнитного фазового перехода ( $T_N=363\text{ K}$ ) PFW рассматривается в качестве компонента новых магнитоэлектрических композиций.

В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось получение, изучение структурных и диэлектрических характеристик керамических образцов системы  $(1-x)\text{BT} \cdot x\text{PFW}$ .



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости для твердых растворов  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ : параметров тетрагональной  $a$  (1),  $c$  (2), кубической  $a$  (3) и приведенной  $\underline{a}=(a^2c)^{1/3}$  (4) элементарной ячейки; температур фазовых переходов  $T_c$  (5),  $T_{\text{TO}}$  (6),  $T_{\text{OR}}$  (7) и релаксационных максимумов  $T_m$  (8 - при  $f=120$  Гц и 9 при  $f=1$  МГц); величины диэлектрической проницаемости в максимуме  $\epsilon_m$  при  $f=1$  МГц,  $T=T_{c(m)}$ , (10) и при комнатной температуре  $\epsilon_{\text{RT}}$  (11); ширины максимума на зависимости  $\epsilon(T)$  на половине его высоты  $\Delta T_m$  (12) (C, T, O, R – кубическая, тетрагональная, ромбическая,

### Синтез керамики

Образцы изучаемой системы были синтезированы в воздушной атмосфере методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии. В качестве исходных реактивов использовали оксиды PbO – марки «Г-2» с не менее 98.7 % основного вещества, TiO<sub>2</sub> – «ос.ч.-7-3», Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «ч.д.а.», WO<sub>3</sub> – «ч.» и карбонат бария BaCO<sub>3</sub> – «ч.». Составы синтезированных и изученных образцов, соответствовали формуле  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  (BT-PFW) с  $x=0-0.25$ . Шихту для синтеза готовили гомогенизацией смесей указанных компонентов перемешиванием их в фарфоровой ступке в воздушной среде. Обжиг гомогенизированных смесей проводили в камерной электропечи «СНОЛ» 18/14 при 1150-1230 °С в течение 4 часов. Температура обжига смесей понижалась от 1230 °С для  $x=0$  до 1150°С для  $x=0.25$ .

После измельчения продуктов обжига из них при давлении  $\approx 60$  МПа формовали цилиндрические диски диаметром  $\approx 14$  мм и толщиной 2-3 мм, которые спекали в течение 4 ч при температурах, лежащих примерно на  $100$  °С выше температур их обжига. В результате были получены керамические образцы, плотность которых составляла 80–95 % от рентгеновской. Для изучения диэлектрических свойств на базисные плоскости таблеток керамики были нанесены электроды путем вжигания при  $\sim 850$  °С Ag-содержащей пасты.

### Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) синтезированной керамики выполнен на управляемом компьютере рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием фильтрованного медного излучения и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона.

Все рефлексы дифрактограмм образцов индицируются на основе тетрагональной при  $x < 0.05$  или кубической при  $x \geq 0.05$  элементарной ячейки с  $a \approx c \approx 4.0$  Å (рис. 1). Эти образцы являются однофазными, они, очевидно, состоят из твердых растворов  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_{2x/3}\text{W}_{x/3})\text{O}_3$  со структурой перовскита. При увеличении в образцах содержания PFW параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается, а  $c$  – уменьшается, при  $x = 0.05$  они становятся равными друг другу (рис. 1). Таким образом, твердые растворы изменяют свою симметрию при комнатной температуре от тетрагональной при  $x < 0.05$  до кубической при  $x \geq 0.05$ . Размер приведенной кубической элементарной ячейки твердых растворов  $a = (a^2c)^{1/3}$  практически не изменяется с концентрацией, что, по всей видимости, объясняется компенсирующим влиянием уменьшения размера катиона в А-позиции ( $\text{Ba}^{2+}(\text{XII}) = 1.61$  Å,  $\text{Pb}^{2+}(\text{XII}) = 1.49$  Å) и увеличением среднего размера катиона в В-позиции ( $\text{Ti}^{4+}(\text{VI}) = 0.605$  Å),  $(\text{Fe}^{3+}_{2/3}\text{W}^{6+}_{1/3})(\text{VI}) = 0.63$  Å) [18] структуры перовскита.

### Диэлектрические исследования

Диэлектрические измерения выполнены с использованием измерителя иммитанса E7-30 (ОАО МНИПИ, Минск) в области температур  $T = 100$ – $570$  К и диапазоне частот  $f = 25$ – $10^6$  Гц. Результаты измерений представлены на рис. 2. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T, f)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T, f)$  образцов  $\text{BaTiO}_3$ , в соответствии с литературными данными [1-6], имеются три выраженные максимума соответствующие происходящими в образцах фазовыми переходами между кубической и тетрагональной (точка Кюри  $T_c = 410$  К), тетрагональной и ромбической ( $T_{\text{T/O}} = 290$  К), ромбической и ромбоэдрической ( $T_{\text{O/R}} = 197$  К) формами ВТ. При росте в твердых растворах содержания PFW от 0 до  $x = 0.04$  температуры этих трех фазовых переходов сближаются друг с другом,  $T_c$  и  $T_{\text{T/O}}$  понижаются до 324 К и до 272 К, а  $T_{\text{O/R}}$  повышается до 220 К. Это сближение завершается схлопыванием при  $x = 0.05$  трех фазовых переходов в один фазовый переход, происходящий при 284 К. Отметим, что наблюдаемые немонотонности изменений величин  $\epsilon_m$  и  $\Delta T_m$  на зависимости  $\epsilon_m(x)$  при  $x \approx 0.05$  вызваны, по-видимому, изменением симметрии твердых растворов в этой концентрационной области.

Высокая величина диэлектрического максимума ( $\epsilon_m \sim 5000$ – $8000$ ) сохраняется для твердых растворов с  $x = 0$ – $0.10$ , при дальнейшем увеличении в образцах содержания PFW она довольно резко понижается до 1300 (рис. 1, 2). Температура диэлектрического максимума твердых растворов с  $0.10 \leq x \leq 0.13$  проявляет характерную для сегнетоэлектриков-релаксоров [13] выраженную зависимость от частоты измерительного поля  $f$  – с ростом  $f$  от 25 Гц до 1 МГц  $T_m$  повышается на 6 К для  $x = 0.10$  и на 25 К для  $x = 0.13$  (рис. 1, 2). Зависимости  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  образцов с  $x = 0.15$ – $0.25$  проявляют сильно размытые максимумы в области 110 К без выраженного смещения положения максимума

при изменении частоты (рис. 2). Можно предположить, что эти составы из-за нарушения корреляций между диполями системы, можно классифицировать как параэлектрики с отсутствием корреляций между диполями даже при низких температурах.

Учитывая полученные при измерениях зависимостей  $\varepsilon(T, f)$  данные о ширине диэлектрического максимума и зависимости положения максимума от частоты, можно заключить, что с ростом в твердых растворах содержания PFW происходит изменение их диэлектрических свойств от сегнетоэлектрических (FE,  $0 \leq x \leq 0.04$ ) до сегнетоэлектрических с размытым фазовым переходом (FE DPT,  $0.05 \leq x \leq 0.07$ ), затем до сегнетоэлектрических – релаксорных (FE-R,  $0.10 \leq x \leq 0.13$ ) и затем при  $0.15 \leq x \leq 0.25$  до свойств, подобным свойствам параэлектриков (PE) со слабыми корреляциями между диполями даже при низких температурах.

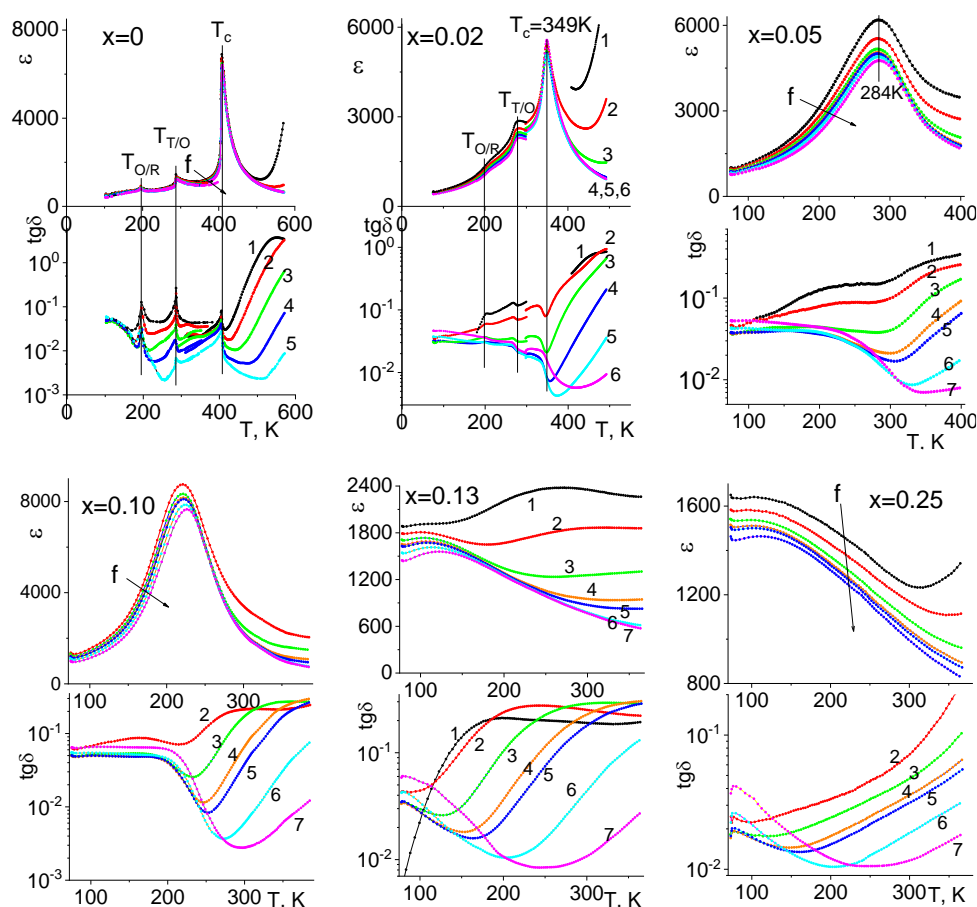


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  образцов  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ , измеренные на частоте  $f$  измерительного поля, равной 25 Гц – кривые 1, 120 Гц – 2, 1 кГц – 3, 5 кГц – 4, 10 кГц – 5, 100 кГц – 6, 1000 кГц – 7.

## Закключение

1. Синтезированы керамические образцы системы  $(1-x)\text{BaTiO}_3 \cdot x\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  с  $x = 0-0.25$ . Выполненный рентгеновский фазовый анализ показал что образцы практически однофазны и состоят из твердых растворов со структурой перовскита. Тетрагональная симметрия твердых растворов при комнатной температуре повышается при  $x \geq 0.05$  до кубической.

2. Результаты изучения температурно-частотных зависимостей  $\varepsilon(T, f)$  и  $\text{tg}\delta(T, f)$  в области температур 100-570 °С и диапазоне частот 25 Гц-1 МГц полученных образцов показывают, что в области составов  $0 \leq x < 0.05$  твердые растворы проявляют сегнетоэлектрические свойства, подобные свойствам ВТ, их точка Кюри понижается от 410 до 324 К. В этих твердых растворах происходят также фазовые переходы Т/О, О/Р, аналогичные фазовым переходам в  $\text{BaTiO}_3$ . При  $x = 0.05$  три фазовые перехода сливаются в один, происходящий при 284 К.

Твердые растворы с  $x = 0.05-0.07$  классифицируются как сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. Твердые растворы с  $x = 0.10-0.13$  проявляют характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров свойства, которые проявляются в сдвиге максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  на зависимости  $\varepsilon(T)$  при изменении частоты измерительного поля. Твердые растворы с  $x = 0.15-0.25$  классифицированы как параэлектрики со слабыми корреляций между диполями даже при низких температурах.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания по созданию молодежных лабораторий FSFZ-2022-0007, использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

### Список литературы

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика: Пер. с англ. - М.: Мир, 1974. – 288 с.
2. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. - М.: Химия, 1985. - 256 с.
3. Ротенберг Б.А. Керамические конденсаторные диэлектрики. СПб.: Типография ОАО НИИ «Гириконд». - 2000. - 246 с.
4. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. Lead-free relaxor ferroelectrics // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V.95. – P.1–26.
5. Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J., Rossetti G.A., Rödel J. BaTiO<sub>3</sub>-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives // Applied Physics Reviews. 2017. – V.4. – 041305 (53 pages).
6. Gao J., Xue D., Liu W., Zhou C., Ren X. 2017. Recent Progress on BaTiO<sub>3</sub>-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications // Actuators. 2017. – V.6. No3. 24 (20 pages).
7. Веневцев Ю.Н., Скляревский В.В., Лукашевич И.И., Романов В.П., Котов Н.М., Кашлинский А.И., Филиппов Н.И., Висков А.С. Исследование системы  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$  // Кристаллография. 1976. - Т.21. - №5. - С.971-974.
8. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Исупов В.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ ,  $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ ,  $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$  // Физ. твердого тела. 1959. - Т.1. - №6. с.990-992.
9. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомангнетики // УФН. 1982. - Т.137. - № 3. - С.415–444.
10. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомангнетики. - М.: Наука. - 1982. - 224 с.

11. Ye Z.-G., Schmid H. Electric Field Induced Effect on the Optical, Dielectric and Ferroelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  Single Crystals // *Ferroelectrics*. 1994. - V.162. - No1. - P.119–133.
12. Ivanov S.A., Eriksson S.-G., Tellgren R., Rundloof H. Neutron Powder Diffraction Study of the Magnetoelectric Relaxor  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  // *Mater. Res. Bull.* 2004. - V. 39. - No14–15. - P.2317–2328.
13. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure // *J. Mater. Sci.* 2006. - V.41. - No1. - P.31–52.
14. Королева А.Ф., Буш А.А., Каменцев К.Е., Шкуратов В.Я., Иванов С.А., Черепанов В.М., Шафеев С. Синтез, рентгенодифракционные, мессбауэровские и диэлектрические исследования твердых растворов системы  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3 - \text{PbSc}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ . Неорганические материалы // 2018. - Т.54. - №3. - С.303-310.
15. Fedulov D., Kozlov V., Bush A., Talanov M. Preparation, X-ray phase analysis and dielectric properties of samples of the  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ) systems // *Ceramic International*. 2022. - V.21. - No22. - P.33219-33228.
16. Takamizawa H., Utsumi K., Yonezawa M., Ohno T. Large Capacitance Multilayer Ceramic Capacitor // *IEEE Transactions on components, hybrids, and manufacturing technology*. 1981. - V.CHMT-4. - No 4. - P.345-349.
17. Shrout T.R., Halliyal A. Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987. - V.66. - No4. - P.704–711.
18. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallog., Sect. A*. 1976. - V.32. - No5. - P.751–767.

УДК 539.374

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТИТАНА ПУТЁМ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ КРИОГЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

**Шурыгина Н.А.**

к.ф.-м.н., Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

**Глезер А.М.**

д.ф.-м.н., профессор,  
ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

**Сундеев Р.В.**

к.ф.-м.н., Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

**Дьяконов Д.Л.**

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

***Аннотация.** Работа посвящена изучению влияния криогенных температур деформационной обработки в камере Бриджмена путем больших пластических деформаций кручением при высоком квазигидростатическом давлении на структуру и механические свойства. Методом просвечивающей электронной микроскопии проведен детальный статистический анализ структуры титана при комнатной (293 К) и криогенной (77 К) температурах.*

***Ключевые слова:** большая пластическая деформация, титан, микротвердость, просвечивающая электронная микроскопия, кручение под высоким давлением, прочность*

## REGULARITIES OF CHANGES IN THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM BY SEVERE PLASTIC DEFORMATIONS AT CRYOGENIC TEMPERATURE

**Shurygina N.A.**

PhD., Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University, I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy

**Glezer A.M.**

Dr.Sc., professor,  
I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy

**Sundeev R.V.**

PhD., Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University, I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy

**D'yakonov D.L.**

I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy

**Annotation.** *The work is devoted to the study of the influence of cryogenic temperatures of deformation treatment in the Bridgman chamber by large plastic torsion deformations at high quasi-hydrostatic pressure on the structure and mechanical properties by transmission electron microscopy, a detailed statistical analysis of the structure of titanium at room (293 K) and cryogenic (77 K) temperatures was carried out.*

**Keywords:** *severe plastic deformation, titanium, microhardness, transmission electron microscopy, torsion under high pressure, strength*

Повышение прочности чистых металлов, в том числе титана, до уровня прочности сильно легированных сплавов возможно путем различных экстремальных воздействий на объемный материал. К таким воздействиям можно отнести большую пластическую деформацию (кручение под высоким гидростатическим давлением (КВД)) и деформирование при низких (криогенных) температурах [1].

В настоящее время существует ограниченное количество литературных данных, в которых рассматривается сравнительный статистический анализ эволюции микроструктуры кристаллического титана в процессе КВД при различных (комнатных и криогенных) температурах. Интерес к исследованию структурных превращений в титане и его сплавах при низких температурах существует благодаря востребованности высокопрочных титановых сплавов в авиа и космической отраслях.

В данной работе представлены результаты подробного статистического исследования структуры, механических и электрохимических свойств, формирующихся в нелегированном титане марки ВТ1-0 при КВД в камере Бриджмена при комнатной температуре (293 К) и при температуре кипения жидкого азота (77 К).

В качестве материала для исследования был выбран технически чистый титан марки ВТ1-0. Образцы в виде пластин толщиной 50 мкм подвергались деформации кручением под высоким квазигидростатическим давлением ( $P = 6$  ГПа) в камере Бриджмена [2] при комнатной температуре (293 К) и при температуре кипения жидкого азота (77 К) со скоростью вращения подвижного бойка 1 об/мин и при числе полных оборотов подвижной наковальни  $N = 1/4; 1/2; 1; 2; 3$  и 4.

Структурные исследования проводились после КВД с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 200СХ при ускоряющем напряжении 160 кВ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) для определения объемной доли фаз и определения периода кристаллической решетки. Анализ производился интегрально со всей плоскости образца. Точность измерений периода решетки составляла  $\pm 0,0005 \text{ \AA}$ .



Измерения микротвердости  $HV$  проводили на микротвердомере LECO М 400А с нагрузкой 50 г и времени нагружения 5 с. Все исследования локальной структуры (ПЭМ) и микротвердости проводились в областях, соответствующих половине радиуса дискообразных образцов.

Оценку коррозионной стойкости образцов осуществляли с использованием автоматизированного программного электрохимического комплекса – потенциостата IPC-Pro 3А, позволяющего проводить заданный режим поляризации. Электрохимические исследования по изучению коррозионной стойкости титанового сплава проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами. Рабочей поверхностью служила одна из сторон плоского образца – участок диаметром 7 мм, остальная поверхность покрывалась изоляционным материалом. Потенциал рабочего электрода измерялся относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ( $\phi = 0,202$  В) и пересчитывался на водородную шкалу. Ввиду большого сродства к кислороду для анализа влияния структуры материала коррозионно-активной средой была выбрана 1М HCl. Для определения потенциала стационарной коррозии ( $E_{cor}$ ) образцы выдерживали в коррозионной среде без поляризации в течение 1 часа. Поляризационные потенциодинамические кривые снимали на образцах после бестоковой выдержки из катодной области в анодную от потенциала -0,3 В до 3 В со скоростью развертки  $V_E = 1$  мВ/с.

На основании анализа рентгенограмм, полученных с помощью РСА, были определены объемные доли  $\alpha$  и  $\omega$  фаз ( $V_i$ , отн.ед.), а также параметры решетки образующихся фаз ( $a$  и  $c$ , нм). После деформации при 293 К  $\omega$ -фаза появляется уже при  $N = 1/4$  в количестве  $V_\omega = 0.08$  и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением  $N$  до  $V_\omega = 0.23$  ( $N = 4$ ) (рис.1). После КВД при 77 К  $\omega$ -фаза появляется при  $N = 1$ . При  $N = 4$  ее объемная доля достигает  $V_\omega = 0.18$ . Анализ рентгенограмм после КВД при 293 К и 77 К показывает, что значения  $a$  и  $c$   $\alpha$  и  $\omega$  фаз в процессе КВД при различных температурах деформации практически не меняются ( $a = 0.2954 \pm 0,0006$  нм,  $c = 0.4683 \pm 0.0005$  нм для  $\alpha$  фазы;  $a = 0.4618 \pm 0,0006$  нм,  $c = 0.2826 \pm 0,0005$  нм для  $\omega$  фазы).

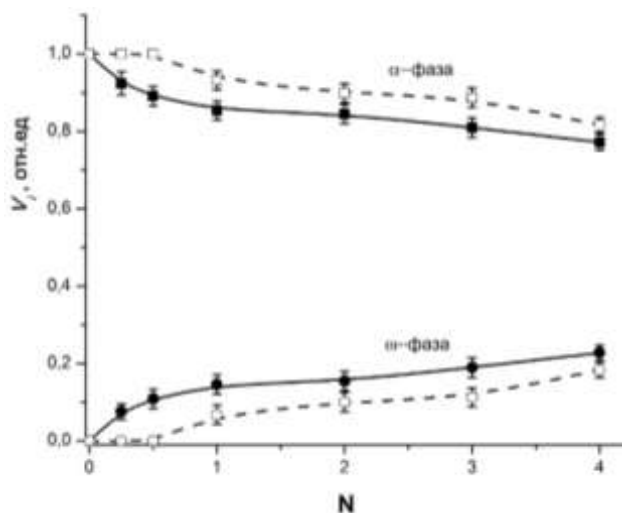


Рис. 1. Объемная доля ( $V_i$ )  $\alpha$  и  $\omega$  фаз после КВД ( $N = 1/4$  — 4 об.) при 293 К (сплошная линия) и при 77 К (пунктирная линия)

При исследовании микроструктуры с помощью ПЭМ на всех стадиях КВД при обеих температурах деформации обнаружено, что на темнопольных снимках четко выявляются отдельные зерна, имеющие форму почти правильных шестиугольников. Эти зёрна имеют внутри себя низкую плотность дислокаций. Данный факт свидетельствует о об их формировании в результате динамической рекристаллизации в процессе КВД. Такого типа рекристаллизация, классифицируемая как непрерывная [3], может быть реализована как процесс коллективной перестройки дислокационной структуры в условиях значительных градиентов напряжений внутри деформационных фрагментов. Такие рекристаллизованные зерна  $\alpha$ -фазы наблюдаются даже после КВД в условиях криогенных температур [4].

Однако, некоторые участки структуры на темнопольных изображениях относятся к деформационным фрагментам. Такие зерна имеют неправильную форму, внутри них наблюдается высокая плотность дислокационных структур и значительные внутризеренные разориентировки, а также у них сильно искажены приграничные области. Все эти факторы говорят об их деформационном происхождении в результате деформационной фрагментации [5].

На рис. 2 показаны результаты измерения микротвердости  $HV$  в зависимости от количества оборотов  $N$  (величины деформации) при криогенной и комнатной температурах. На зависимости  $HV(N)$  при 293 К наблюдается резкое возрастание  $HV$  при  $N < 2$  и выход на насыщение при  $N \geq 2$ . При 77 К значение  $HV$  плавно растет с увеличением  $N$ , и при  $N \geq 2$  продолжает плавно расти.

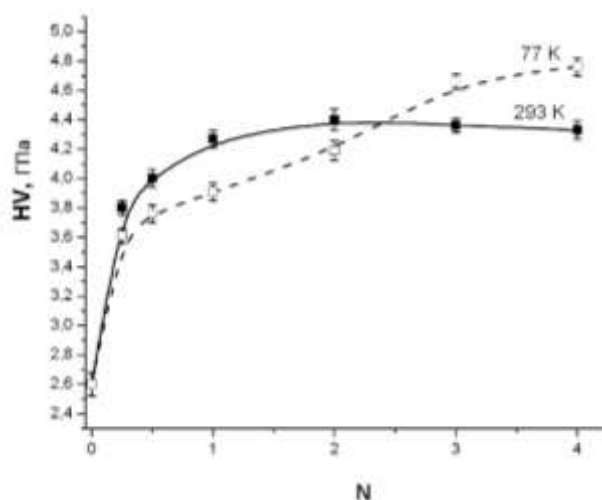


Рис. 2. Зависимость микротвердости  $HV$  от числа оборотов  $N$  при КВД при 293 и 77 К

Сопоставление величин стационарных потенциалов исследуемых образцов дает возможность предварительной оценки влияния деформации методом КВД на коррозионную стойкость материала в выбранной среде. Для всех исследованных образцов стационарный потенциал в 1М HCl положителен ( $E_{\text{cor}} > 0$ ), что указывает на пассивное состояние сплава ВТ1-0 и его коррозионную стойкость в выбранной среде [6].

Более полную картину коррозионного поведения и склонность к пассивации исследуемых образцов можно установить путем сопоставления потенциодинамических поляризационных кривых. Исходный образец титана ВТ1-0 абсолютно инертен и находится в пассивном состоянии до 2,2 В. Дальнейший резкий подъем плотности тока, вероятно,

обусловлен разрядом воды на поверхности с выделением кислорода. После проведения КВД характер анодных поляризационных кривых изменяется. При потенциалах около 1,25 В на кривых наблюдаются пики пассивации, причём критический ток пассивации возрастает с увеличением  $N$ . Исключение составляет образец, продеформированный при  $N = 2$  (рис. 3). Данный образец характеризуется минимальным значением тока пика (пассивации) и наименьшей плотностью тока последующей пассивной области.

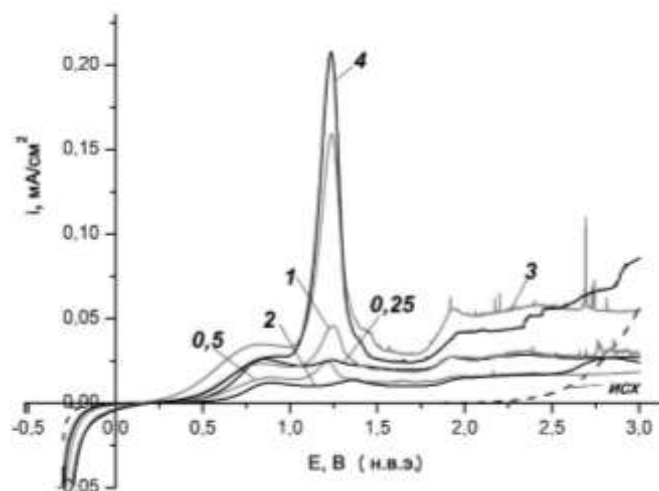


Рис.3. Поляризационные кривые титана в зависимости от степени деформации ( $N$  указано цифрами), коррозионная среда – 1М НСl

### Выводы:

1. Было показано протекание фазового превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  мартенситного типа. Это превращение начинается при значении деформации  $1/4$  оборота при 293 К и 1 оборот при 77 К. Установлено, что параметры решетки кристаллов  $\alpha$  фазы практически не зависят от величины большой пластической деформации, а также от температуры деформации.

2. С использованием ПЭМ экспериментально установлено образование в структуре  $\alpha$ -фазы после КВД при комнатной и криогенной температурах областей структуры, соответствующих деформационным фрагментам и динамически рекристаллизованным зернам. Протекание в процессе КВД при криогенных температурах процессов непрерывной динамической рекристаллизации объяснено с позиций заметного влияния тепловых диссипативных эффектов.

3. Показано, что значение микротвердости  $HV$  увеличивается в результате КВД более чем в 1,5 раза и при больших  $N$  выходит на насыщение в результате деформации при 293 К, но продолжает плавно расти в результате деформации при 77 К.

4. Установившиеся потенциалы стационарной коррозии ( $E_{cor}$ ) продеформированных образцов более электроположительны, чем в исходном состоянии, что свидетельствует о том, что после больших пластических деформаций образцы находятся в пассивном состоянии.

### Список использованных источников:

1. Глезер А.М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения // Успехи физических наук. – 2012. – Т. 182. – № 5. – С. 559-566.

2. Rack H.J., Qazi J.I. Titanium alloys for biomedical applications // Material Science Engineering C. – 2006. – V. 26. – I. 8. – P. 1269-1277.

3. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. – Amsterdam: ELSEVIER, 2004. – 574 p.

4. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.

5. Глезер А.М. Большие пластические деформации. В кн. «Основы пластической деформации наноструктурных материалов / под. ред. А.М. Глезера. – М.: Физматлит, 2016. – С. 206–259.

УДК 538.958

## МАГНИТОРЕФРАКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ Co/Pt

**Сайфулина Д.А.**

Студент 1-го курса магистратуры Института перспективных технологий и индустриального программирования,

РТУ МИРЭА, кафедра наноэлектроники

**Юрасов А.Н.**

Профессор, заместитель заведующего кафедрой, доктор физико-математических наук, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена теоретическому изучению особенностей магниторефрактивного эффекта (МРЭ) в видимой и ближней ИК областях спектра на серии образцов металлических наноструктур Co/Pt с различной объёмной концентрацией кобальта. Были рассчитаны значения плазменной частоты для разных концентраций и рассмотрена связь МРЭ с гигантским магнитосопротивлением (ГМС).*

***Ключевые слова:** магниторефрактивный эффект, гигантское магнитосопротивление, ферромагнетик, наноструктуры*

## MAGNETOREFRACTIVE EFFECT IN METALLIC Co/Pt NANOSTRUCTURES

**Sayfullina D.A.**

1st year Master's student of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming,

RTU MIREA, Department of Nanoelectronics

**Yurasov A.N.**

Professor, Deputy Head of the Department, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

***Annotation.** The work is devoted to the theoretical study of the features of the magnetorefractive effect (MRE) in the visible and near infrared area of the spectrum on a series of samples of metallic*

Co/Pt nanostructures with different volume concentrations of cobalt. Plasma frequency values were calculated for different concentrations and the relationship of MRE with giant magnetoresistance (GMR) was considered.

**Keywords:** magnetorefractive effect, giant magnetoresistance, ferromagnet, nanostructures

В гетерогенных металлических магнитных материалах наблюдается эффект ГМС (магниторезистивный эффект), связанный с изменением проводимости наноструктуры в зависимости от взаимного расположения векторов магнитных моментов ферромагнитных областей. Подобное изменение свойств вещества неизбежно должно иметь оптический отклик, коррелирующийся с ГМС. Такой эффект, названный магниторефрактивным эффектом (МРЭ), действительно наблюдается в металлических наноструктурах и заключается в изменении коэффициентов отражения, пропускания и поглощения под действием магнитного поля. В его основе, также как в эффекте ГМС, лежит спин-зависящее рассеяние [1]. Как правило магнитооптические эффекты связаны с изменением недиагональной компоненты ТДП под действием магнитного поля, но МРЭ в этом плане исключение, так как не является прямым следствием воздействия магнитного поля на вещество, то есть не обусловлен непосредственно спин-орбитальным взаимодействием, а является чётным по намагниченности и связан в первую очередь с диагональной частью ТДП [2].

Рассматриваемые наноструктуры можно считать квазиоднородными, а значит для их расчёта целесообразно использовать теорию эффективной среды и далее рассматривать материал с точки зрения теории проводимости Друде-Лоренца. Это значит, что с помощью формулы (1) можно оценить параметры электронов проводимости — эффективные значения плазменной  $\omega_p$  и релаксационной  $\gamma$  частот [3].

$$\frac{1}{1 - \varepsilon_1} = \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{\omega_p}\right)^2 \quad (1)$$

Результаты расчётов плазменной частоты приведены на графике (Рис.1):

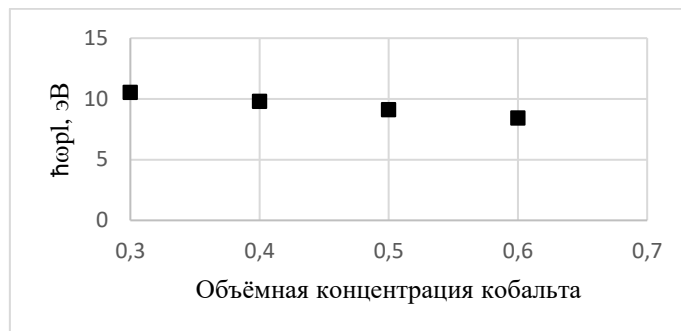


Рис. 1. Зависимость плазменной частоты от объёмной концентрации кобальта.

Рассчитанное значение плазменной частоты чистого кобальта  $\hbar\omega_p \approx 4,46$  эВ получилось больше реального, равного 3,69 эВ. Это может быть связано с неучтённым влиянием межзонных переходов и разным вкладом в плазменную частоту электронов со спином вверх и вниз. Плазменная частота чистой платины раза в два больше, чем плазменная частота кобальта, а значит при увеличении концентрации кобальта в наноструктуре плазменная частота уменьшается [4]. Следовательно, уменьшается и число свободных электронов в эффективной среде.

Рассматриваемый диапазон частот излучения находится между частотой релаксации и плазменной частотой в области промежуточных частот  $\gamma \ll \omega \ll \omega_p$ . В этой области наблюдается Ленгмюровская экранировка. Из-за того, что частота излучения намного больше частоты релаксации (столкновений), поле успевает много раз измениться за время релаксации, равное  $1/\gamma$ , а электроны, под действием поля, создают отражённую волну, в следствие чего поле внутрь практически не проникает, хотя затухание очень мало. Из-за отражённой волны коэффициент отражения  $R$  близок к единице, но вблизи плазменной частоты он уменьшается, так как глубина Ленгмюровской экранировки начинает зависеть от частоты (Рис.2.).

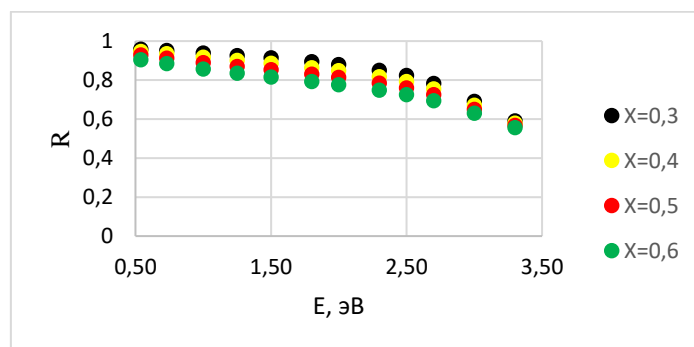


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента отражения при нормальном падении для различных концентраций кобальта.

Чем больше концентрация кобальта, тем ниже коэффициент отражения. В ультрафиолетовой области спектра оптическая проводимость металлической наноструктуры сильно снижается, что в свою очередь влияет на  $n$  и  $k$ , а значит и на коэффициент отражения  $R$ . Помимо того, что значения  $n$  и  $k$  уменьшаются меняется и соотношение между ними. В ближней ИК и видимой областях спектра  $k \gg n$ , но при приближении к УФ области их значения постепенно выравниваются.

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости равны:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2, \quad (2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk, \quad (3)$$

где  $n$  — коэффициент рефракции, а  $k$  — коэффициент экстинкции.

Оптическая проводимость равна:

$$\sigma_{\text{опт}}(\omega) = \frac{Ne^2}{m\gamma \left(1 + \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2\right)} = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Мнимая часть диагональной компоненты ТДП связана с оптической проводимостью металла:

$$\sigma_{\text{опт}}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}\varepsilon(\omega) = \frac{\omega}{2\pi} nk \quad (5)$$

При намагничивании сплава с ГМС оптическая проводимость изменяется в соответствии с изменением магнитосопротивления. Изменение оптической проводимости можно выразить через магниторезистивный эффект:

$$\Delta\sigma_{\text{опт}}(\omega) = \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_H} = \frac{\Delta\rho}{\rho_0^2 \left(1 - \frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)} = \frac{\frac{\Delta\rho}{\rho_0}}{\left(1 - \frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)} \sigma_0 \quad (6)$$



С помощью формул (2), (3) и (5) в магнитном поле, заменив коэффициенты рефракции и экстинкции на  $n_H = n + \Delta n$  и  $k_H = k + \Delta k$  можно рассчитать  $\Delta n$  и  $\Delta k$  через  $\Delta\sigma_{\text{омн}}$ . При этом произведением  $\Delta n \Delta k$  можно пренебречь как величиной второго порядка малости.

$$\Delta n = \frac{2\pi\Delta\sigma}{\omega} \left( \frac{n+k}{n^2+k^2} \right), \quad (7)$$

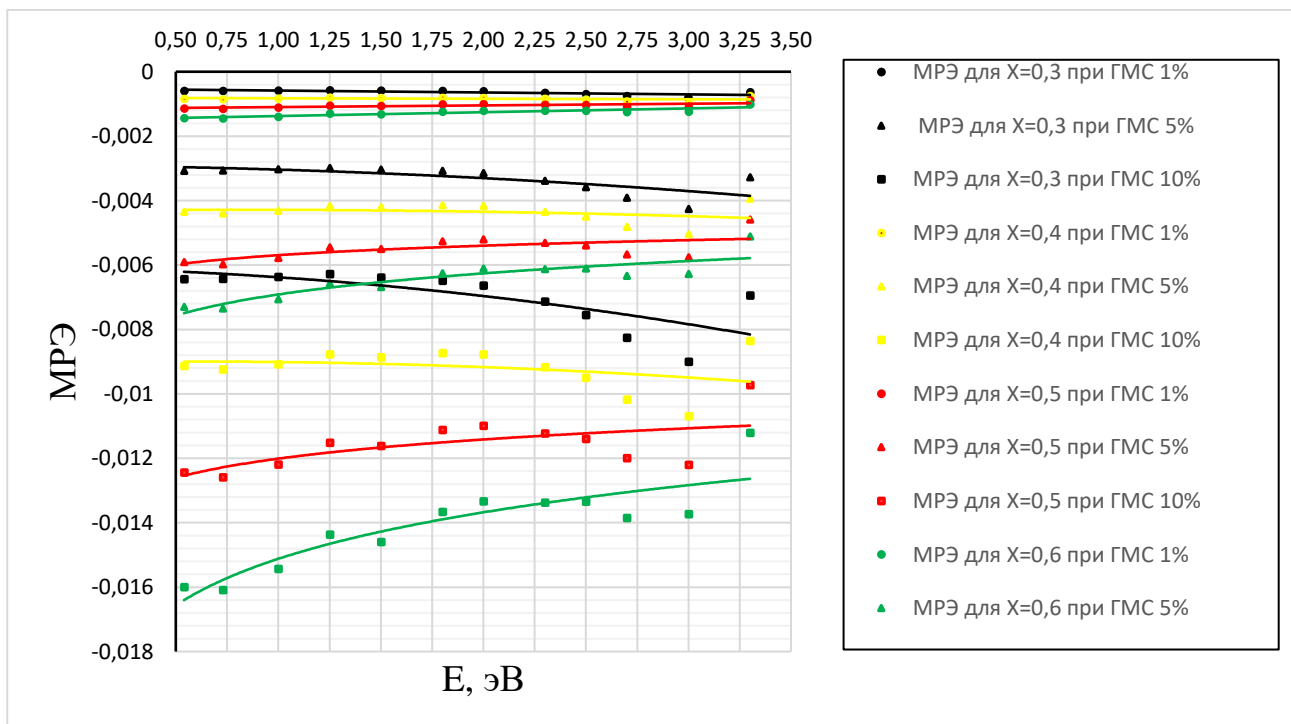
$$\Delta k = \frac{2\pi\Delta\sigma}{\omega} \left( \frac{n-k}{n^2+k^2} \right), \quad (8)$$

Таким образом, с учётом формул (6) – (8), можно оценить МРЭ с помощью оптических параметров и параметра магниторезистивного эффекта [5].

МРЭ на отражение рассчитывается по формуле:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_0 - R_H}{R_0} \quad (9)$$

Построим спектральные зависимости параметра МРЭ при разных концентрациях кобальта для магниторезистивного эффекта  $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1\%; 5\%; 10\%$  (Рис.3.).



*Рис. 3. Спектральные зависимости МРЭ для различных концентраций кобальта при различных значениях ГМС.*

Знак МРЭ отрицательный, это значит, что в магнитном поле коэффициент отражения наноструктуры возрастает. Эффект тем заметнее, чем больше магниторезистивный эффект и чем выше концентрация кобальта, а значит МРЭ очень чувствителен к изменениям микроструктуры, влияющим на её проводимость. Наибольшее значение параметр МРЭ принимает в области низких частот близких к частоте релаксации.

### **Выводы**

В работе рассчитаны плазменные частоты, коэффициенты отражения и спектры МРЭ на отражении для металлических наноструктур Co/Pt с разной концентрацией кобальта. Была в явном виде показана зависимость параметра МРЭ от магниторезистивного эффекта.

Работа выполнена в научном структурном подразделении «Лаборатория новых функциональных материалов» РТУ МИРЭА по гранту МИНОБРНАУКИ РФ FSFZ-2022-0007 при поддержке МИНОБРНАУКИ РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005).

### **Список использованных источников:**

1. Юрасов А.Н. Магнитооптические эффекты и магниторефрактивный эффект в нанокompозитах : учебное пособие / А.Н. Юрасов. – М. : ВНИИ геосистем, 2016. – С. 29
2. Юрасов А.Н. Магнитооптические эффекты и магниторефрактивный эффект в нанокompозитах : учебное пособие / А.Н. Юрасов. – М. : ВНИИ геосистем, 2016. – С. 39
3. Лобов И. Д. и др. Магнитооптические, оптические и магнитотранспортные свойства сверхрешеток Co/Si с ультратонкими слоями кобальта //Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №. 1. – С. 54-62.
4. Погодаева М. К. , Левченко С. В., Драчев В. П. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ //Фотон-экспресс. – 2021. – №. 6. – С. 294-295.
5. Юрасов А. Н. и др. Особенности магниторефрактивного эффекта в многослойной металлической наноструктуре CoFe/Cu<sub>n</sub> //Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – №. 2. – С. 276-282.

УДК 621.319.2

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ПОЛЯРНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$

**Титов М.И.**

аспирант Института перспективных технологий и индустриального программирования  
РТУ МИРЭА

**Буш А.А.**

д.т.н., профессор, директор НИИ материалов твердотельной электроники РТУ МИРЭА

**Агеева Т.А.**

к.х.н., доцент Ивановский государственный химико-технологический университет

**Давыдова М.Н.**

к.х.н., доц. кафедры Неорганической химии им А.Н. Реформатского ИТХТ им. М.В.

Ломоносова РТУ МИРЭА

**Фомичев В.В.**

д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена формированию и исследованию нового электретного материала на основе диацетат целлюлозной (ДАЦ) полимерной пленки с интеркалированным в нее активным компонентом – полярными макромолекулами  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$ . Внедрение макромолекул в пленку осуществлялось в процессе ее полимеризации из 10 % раствора ДАЦ и  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  в тетрагидрофуране с этиловым спиртом при действии постоянного электрического поля напряженностью 2-4 кВ/см. Таким способом получены модифицированные и немодифицированные  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  полимерные пленки ДАЦ, на которых проведены измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$ , а также токов термостимулированной деполяризации (ТТСД). Установлено, что модифицирование вызывает появление на зависимостях  $\epsilon(T)$ ,  $tg\delta(T)$  и ТТСД(T) дополнительных максимумов, которые связываются с внедренным в пленку активным компонентом. Модифицирование пленки ДАЦ вызывает возрастание величины ТТСД и определенной по ним плотности поверхностных зарядов более чем на два порядка. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего применения рассматриваемого метода для получения электретных пленок.*

***Ключевые слова:** электретный материал, диацетат целлюлозы, полярные макромолекулы, термогравиметрический анализ, диэлектрические свойства*

## FORMATION AND RESEARCH OF ELECTRET POLYMER FILMS BASED ON DIACETATE CELLULOSE INTERCALATED WITH POLAR MACROMOLECULES $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$

**Titov M.I.**

Postgraduate student, Physico-technological institute of MIREA – Russian Technological University

**Bush A.A.**

Dr.Sc., professor, Physico-technological institute of MIREA – Russian Technological University

**Ageeva T.A.**

PhD in Chemistry, Associate Professor Ivanovo State University of Chemistry and Technology

**Davydov M.N.**

PhD in Chemistry, Associate Professor of the Faculty. Inorganic Chemistry named after A.N. Reformatsky ITHT named after M.V. Lomonosov RTU MIREA

**Fomichev V.V.**

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials named after K.A. Bolshakov, M.V. Lomonosov ITHT RTU MIREA

**Annotation.** The work is devoted to the formation and research of a new electret material based on a diacetate cellulose (CDA) polymer film with intercalated into it polar macromolecules  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  as an active component. The introduction of macromolecules into the film was carried out during its polymerization from a 10 % solution of CDA and  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  in tetrahydrofuran with ethyl alcohol under the action of a direct electric field of 2-4 kV/cm. In this way, modified and unmodified by  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  polymer films of CDA were obtained, on which the temperature dependences of the dielectric constant  $\epsilon$ , the tangent of the dielectric loss angle  $\tan\delta$ , as well as the thermally stimulated depolarization currents (TSDC) were measured. It was established that the modification causes the appearance of additional maxima on the dependencies  $\epsilon(T)$ ,  $\tan\delta(T)$  and TSDC(T), which are associated with the active component embedded in the film. Modification of the CDA film causes an increase in the value of the TSDC and the density of surface charges determined by them by more than two orders of magnitude. The results obtained indicate the prospects of further application of the method under consideration for the production of electret films.

**Keywords:** *electret material, cellulose diacetate, polar macromolecules, thermogravimetric analysis, dielectric properties*

Электретами называют диэлектрические материалы, в которых создано и длительно сохраняется неравновесное распределение электрических зарядов, связанных с ориентационной дипольной поляризацией, смещением зарядов внутри молекул или доменных структур, образованием нескомпенсированных пространственных или поверхностных зарядов. Наличие таких неравновесных электрических зарядов в электретах делает их источником внешнего квазипостоянного электрического поля, которое может быть использовано в различных приборах и устройствах [1-2].

Электреты находят широкие применения в (микро)электронике, электроакустике, электротехнике, биологии, медицине и многих других областях науки и техники. Основными устройствами, использующими электретный эффект, являются: электретные микрофоны, телефоны, приборы для записи звука и изображения, преобразователи механических перемещений в электрические, пьезо- и пироэлектрические гидрофоны, инфракрасные тепловизионные датчики, микрокалориметры, электрооптические модуляторы, датчики радиоактивного излучения (дозиметры), электретные линзы для фокусировки электронов, фотоэлектрические элементы, воздушные и газовые фильтры, микрорелейные и другие переключатели и т. д. [1-8].

К важнейшим электретамам относятся полимерные электреты, обладающих целым рядом важных достоинств: большое время жизни, экономичность изготовления, низкая плотность (малый вес); высокая квазипьезоэлектрическая чувствительность; высокая гибкость; возможность изготовления преобразователей любой формы и большой площади; доступность в виде фольги; низкий, согласующийся с водой и человеческим телом акустический импеданс; низкая проводимость; влагостойкость; механическая прочность и ударостойкость; легкость механической обработки.

Спектр применений полимерных электретов постоянно расширяется. Разнообразие областей их применения и условий эксплуатации ставит задачу целенаправленного поиска новых полимерных электретных материалов с улучшенными характеристиками: временной и термической стабильностью формируемого электретного состояния, высокой плотностью заряда, механической и химической устойчивостью и др. Поэтому задача стабилизации электретного заряда и повышения его плотности является актуальной для физики и материаловедения, как с научной, так и прикладной точек зрения.

Традиционная технология полимерных электретов заключается в поляризации материала путём помещения пластин или пленок термопластов в размягчённом состоянии в статическое электрическое поле или путём их обработки коронным разрядом с последующим охлаждением изделий.

В [9] предложен новый подход к получению электретных полимерных пленок, основанный на интеркаляции металлоорганических макромолекул, обладающих большим дипольным моментом, в полимер в процессе его полимеризации с приложением постоянного электрического поля. Предполагается, что крупный размер макромолекулы обеспечит постоянство ориентации диполя и устойчивое существование электретного эффекта вплоть до температур деградации полимерной матрицы. Высокая плотность поверхностного заряда создается упорядочением ориентации диполей макромолекул, прикладываемым при полимеризации постоянным электрическим полем. Используемый в этой работе дизайн электретных материалов впервые был предложен авторами и успешно реализован в системе порфириновые комплексы иодида висмута(III)-поливинилацетат (ПВА). Полученные результаты открывают перспективы создания нового семейства электретных материалов. Представляет интерес дальнейшее применение этого метода для создания новых долгоживущих электретных полимерных пленок с использованием разнообразных полимерных матриц и полярных макромолекул в качестве источников электрических диполей.

Целью настоящей работы является получение новых электретных полимерных пленок с высокими характеристиками путем интеркаляции полярных макромолекул комплекса бромида цинка с мочевиной  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  в полимерную матрицу на основе диацетата целлюлозы (при действии постоянного внешнего электрического поля). Достаточно большой размер молекул такого соединения должен препятствовать изменению их ориентации. В тоже время низкая симметрия комплекса обуславливает его большой дипольный момент ( $\sim 10$  D) [10]. Эти два фактора должны обеспечивать наличие и время жизни устойчивого электретного состояния сопоставимое с временем деградации полимера.

### Получение образцов

Для синтезов были использованы следующие исходные вещества: карбамид  $CO(NH_2)_2$  (квалификации «ч»); диметилформамид («ч»); цинк (for synthesis, Merk); бромоводородная кислота («хч»).

Исходный бромид цинка был получен путем растворения цинка в бромоводородной кислоте с последующей кристаллизацией. Образование бромида цинка происходит при этом по реакции:  $Zn$  (пыль) +  $2HBr$  (p-p)  $\rightarrow ZnBr_2$  +  $H_2$  ↑.

Для получения комплексного соединения бромида цинка с мочевиной в химическом стакане сме-

шивали 5 г (0.022 моль) бромиды цинка  $ZnBr_2$  и 2.64 г (0.044 моль) мочевины в молярном соотношении 1:2 с добавлением к ним 3 мл воды. Реакционная смесь выдерживалась в стакане при комнатной температуре в течение 7 дней. За это время согласно реакции  $ZnBr_2 + 2(NH_2)_2CO \rightarrow Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  происходило выделение комплекса  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  в виде кристаллов. Выполненный на элементном анализаторе модели EA-1112 модификации CHNS, (производитель «Thermo Finnigan Italia S.p.A.», Италия) анализ подтверждает состав  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  полученного комплексного соединения.

Формирование полимерной пленки с интеркалированными в нее макромолекулами  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  осуществляли следующим образом. В раствор 0.2468 г диацетата целлюлозы (ДАЦ) в тетрагидрофуране (3 мл) при перемешивании добавляли и 0.0223 г  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  в этиловом спирте (0.5 мл). Раствор полимера с комплексом доводили до гомогенного состояния при комнатной температуре в течение 36 часов в отсутствии света. Из полученного раствора получали пленку методом сухого формования на стеклянной поверхности чашки Петри. Растворитель выпаривали при комнатной температуре в постоянном электрическом поле (напряженностью 2-4 кВ/см) в течение 36 часов. Образовавшиеся пленки отделяли от стеклянной поверхности и сушили до постоянной массы при 40 °С для удаления из ДАЦ-матрицы остатков растворителя. Степень полимеризации используемого ДАЦ составляла 230-250. Полученные пленки имели толщину 0.1 мм и площадь ~38 см<sup>2</sup>. В ходе формирования пленки стабильность комплекса цинка и равномерность его распределения по площади синтезируемой пленки контролировали по электронным спектрам поглощения (ЭСП), которые фиксировали спектрофотометром Helios Alpha Local Control System «Termo Spectronic» (США). ЭСП готовых пленок не имели никаких отличий от ЭСП исходных комплексов. Аналогичным образом была сформирована полимерная плёнка из диацетата целлюлозы без каких-либо добавок.

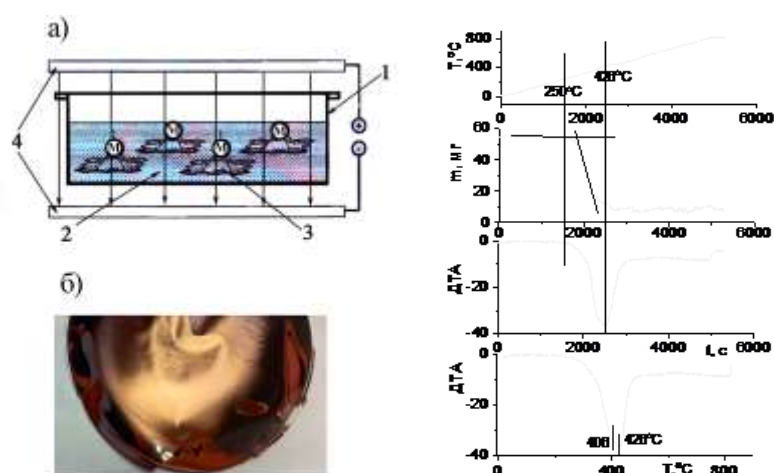


Рис. 1. а). Схема установки сухого формования полимерной пленки: 1 – кювета; 2 – раствор полимерной матрицы; 3 – металлокомплексы; 4 – электроды для создания постоянного электрического поля; б). Пленка из ДАЦ, модифицированная  $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$  с нанесенными на нее медными электродами.

Рис. 2. Дериватограмма измельченной полимерной пленки ДАЦ.

На базисные плоскости полученных полимерных пленок магнетронным распылением на плазмохимической установке МИР-2 был нанесен медный слой толщиной 0.1 мм. Камеру с образцом вакуумировали до давления  $5 \times 10^{-5}$  мм. рт. ст., после чего наполняли плазмообразующим газом (аргон) до давления  $1.6 \times 10^{-3}$  мм. рт. ст. и производили распыление медного катода-мишени при постоянном токе разряда 2.5 А в течение 1.5 мин. Образец пленки находился на вращающемся столике на расстоянии 200 мм от мишени.

На рис. 1, а представлена схема установки сухого формования, фото полученной полимерной пленки с нанесенными на нее медными электродами показано на рис. 1, б.

### Термогравиметрический анализ

Для определения температурной области устойчивости используемого полимера ДАЦ, на дериватографе Q 1500 D системы Паулик-Эрдеи (Венгрия) был выполнен его термогравиметрический анализ (ТГА). Из полученной дериватограммы (рис. 2) можно заключить, что деструкция полимера начинается при 250 °С (523 К), при 430 °С (703 К) она практически завершается. Отсутствие заметных потерь массы при  $T < 250$  °С свидетельствует о том, что полученные пленки не содержат существенного количества абсорбированной воды, которая могла бы существенно изменять их диэлектрические свойства [11].

### Диэлектрические исследования

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  образцов проведены в области температур  $T=100\text{--}510$  К с помощью управляемого компьютером измерителя иммитанса Е7-30 (ОАО «МНИПИ», Минск) на частотах  $25\text{--}10^6$  Гц при амплитуде измерительного напряжения 1 В. Использовали специальную измерительную ячейку, в которой осуществляли нагрев или охлаждение образцов со скоростью 0.1-0.25 К/с.

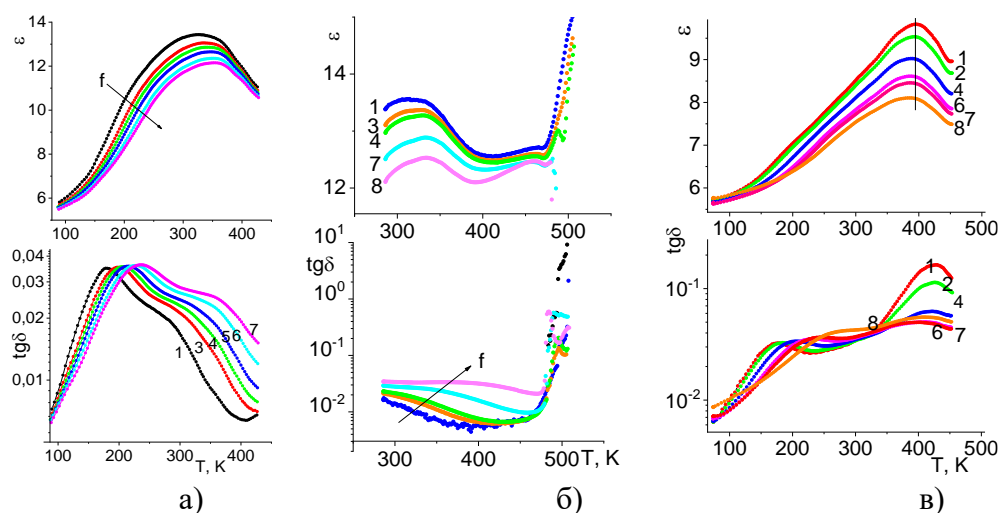


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  полимерной пленки ДАЦ: (а, б) без модифицирования пленки, (в) модифицированной  $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$  пленки. Измерения выполнены при частотах измерительного напряжения, равных  $f=1$  кГц – кривые 1, 2 – 2, 5 – 3, 10 – 4, 20 – 5, 50 – 6, 100 – 7.

На зависимостях  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  чистой пленки ДАЦ (рис. 3, а, б) наблюдаются максимумы в областях 180-240 К, 250-340 К, положение  $T_m$  которых смещается с ростом частоты в сторону высоких температур, что указывает на их релаксационный характер. Зависимости времен релаксации для этих релаксационных процессов, определенных из справедливого при  $T=T_m$  в рамках дебаевской модели релаксации [12] соотношения  $2\pi f\tau=1$ , хорошо фитируются формулой Аррениуса  $\tau=\tau_0\exp(E_a/k_B T)$  с энергией активации  $E_a$  и предэкспоненциальным множителем  $\tau_0$ , равными 0.30(2) эВ, 0.34(2) эВ и  $7.1(1)\cdot 10^{-13}$  с,  $1.5\cdot 10^{-11}$  с соответственно ( $k_B$  – постоянная Больцмана). С учетом литературных данных можно предположить, что рассмотренные релаксационные процессы отвечают, соответственно,  $\gamma$ - и  $\beta$ -релаксационным процессам, протекающим в полимерной пленке ДАЦ при ее нагревании [11,13-20]. Положение наблюдаемого на зависимости  $\epsilon(T)$  при высоких температурах третьего максимума (при 460 К) не зависит от частоты. По всей видимости он соответствует  $\alpha$ -процессу, связанному с температурой стеклования.

На зависимостях  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  пленки с внедренными макромолекулами комплекса  $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$  (рис. 3, в) дополнительно к особенностям, соответствующим чистой пленке ДАЦ, имеется выраженный максимум в области 390 К. Появление этого максимума вызвано, по всей видимости, внедренными в пленку дипольными молекулами металлокомплекса. Как видно из рис. 3, положение максимума не проявляет заметной зависимости от частоты измерительного напряжения, следовательно, его возникновение не связано с релаксационным процессом, а имеет отношение к некоторому фазовому превращению. Можно предположить, что при температуре этого максимума (390 К) происходит или необратимое химическое превращение комплексной молекулы, или перегруппировка молекулярных агрегатов в полимерной матрице, что представляется менее вероятным.

### Измерения токов термостимулированной деполяризации

Изучение токов термостимулированной деполяризации (ТТСД) проводили в режиме короткого замыкания электрометром В7-30 при непрерывном повышении температуры образца со скоростью  $dT/dt\approx 0.2$  К/с в диапазоне 100–410 К с использованием специальной вакуумированной измерительной ячейки. Результаты измерений представлены на рис. 4.



На зависимости ТТСД(Т) немодифицированной пленки ДАЦ наблюдается выраженный пик при 131 К, на высокотемпературном склоне которого просматривается также второй пик при 170 К. Величина плотности тока в пике равна  $7.6 \text{ пА/см}^2$ .

На зависимости ТТСД(Т) модифицированной пленки ДАЦ наблюдается выраженные пики при 382 К и 405 К. Величина тока в пиках составляет  $1.2 \text{ нА/см}^2$  и  $-1.0 \text{ нА}$  соответственно, что более чем на два порядка превышает величину тока немодифицированной пленки.

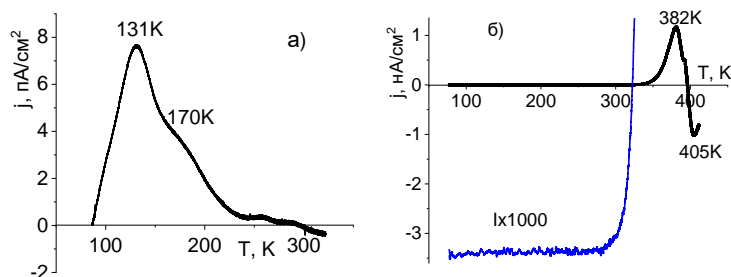


Рис. 4. Температурные зависимости плотности тока термостимулированной деполяризации пленки из ДАЦ без модификаций (а) и пленки из ДАЦ, модифицированной

Величины плотности поверхностных зарядов на немодифицированной и модифицированной пленках ДАЦ, определенные интегрированием по времени зависимостей  $j(t)$ , равны  $2.9 \cdot 10^{-9}$  и  $4.3 \cdot 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$  соответственно. Таким образом, модифицирование существенно повышает плотность поверхностных зарядов (более, чем на 2 порядка).

### Заключение

1. Путем полимеризации ДАЦ в растворе тетрагидрофурана с этиловым спиртом, содержащем полярные макромолекулы  $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ , в условиях приложенного постоянного электрического напряжения 2-4 кВ/см сформированы полимерные пленки на основе ДАЦ с внедренными в нее молекулами комплекса. Аналогичным образом получены номинально чистые пленки ДАЦ. На базисные поверхности полученных пленок магнетронным напылением нанесены медные электроды.
2. В области 77-510 К и диапазоне частот 1-1000 кГц изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  полученных модифицированной и немодифицированной пленок ДАЦ. На зависимостях  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  немодифицированной пленки в областях температур 180-240 К и 250-340 К наблюдаются максимумы релаксационного характера, а также максимум при 460 К, положение которого практически не зависит от частоты. Установлено, что модифицирование пленки вызывает появление на зависимостях  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  дополнительного выраженного максимума в области 390 К.
3. В области 77-310 К изучены температурные зависимости ТТСД полученных пленок. Установлено, что модифицирование пленок приводит к увеличению величины плотности тока более чем на два порядка. Величина плотности поверхностного заряда увеличивается при этом от  $2.9 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$  до  $4.3 \cdot 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$ .
4. Полученные результаты указывают на перспективность метода интеркалирования полярных макромолекул в полимер в процессе его полимеризации в условиях приложенного постоянного электрического поля для получения новых перспективных электретных материалов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки, проект FSFZ-2023-0005; использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

## Список использованных источников:

1. Губкин А.Н. Электреты. Электретный эффект в твердых диэлектриках. - М.: Наука, 1978. - 192 с.
2. Луцейкин Г.А. Полимерные электреты. - М.: Химия. 1984. - 183 с.
3. S. Bauer-Gogonea, S. Bauer. In "Polimer electrets for electronics, sensors, and photonics. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices". Ed. Nalwa H.S. V.10: Light-Emitting Diodes, Lithium Batteries, and Polymer Devices. Ch. 4. - Academic Press. 2001. - P.185-231.
4. Электреты. Под ред. Сесслера Г., Губкина А.Н. - М.: Мир. 1983. - 487 с.
5. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трифонов С.А. Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью // Известия РГПУ. Естественные и точные науки. - 2004. - Т.8. - №4. - с.122-134.
6. Qiu X. Polymer Electrets and Ferroelectrets as EAPs: Materials // In: Electromechanically Active Polymers. Polymers and Polymeric Composites. F. Carpi (eds). A Reference Series. - Springer, Cham. 2016. - P.1-29.
7. Гольдаде В.А., Зотов С.В., Шаповалов В.М., Юдин В.Е. Электретный эффект в полимерных нанокompозитах (обзор) // Полимерные материалы и технологии. - 2019. - Т.5. - №2. - С.6-18.
8. Li X., Wang Y., Xu M., Shi Y., Wang H., Yang X., Ying H., Zhang Q. Polymer electrets and their applications // J. Appl. Polym. Sci. - 2021. - V.138. - No19 - 50406 (18 pages).
9. Ageeva T., Bush A., Golubev D., Gorshkova A., Kamentsev K., Koifman O., Rumyantseva V., Sigov A., Fomichev V. Porphyrin metal complexes with a large dipole moment // Journal of Organometallic Chemistry. - 2020. - V.922.- Article number 121355 (10 pages).
10. Savinkina E.V., Efimova N.A., Grigoriev M.S., Davydova M.N., Fomichev V.V., Ageeva T.A. Complexes of zinc halides with amide ligands having a high dipole moment // Journal of Coordination Chemistry. - 2022. - V.75.- No3-4. - P.363-371.
11. Seymour R.W., Weinhold S., Haynes S.K. Mechanical and dielectric relaxation in cellulose esters // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. - 1979. - V.B16(3). - P.337-353.
12. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. - Л.: Химия. 1976. - 288 с.
13. Scandola M., Ceccorulli G. Viscoelastic properties of cellulose derivatives: 1. Cellulose acetate // Polymer. - 1985. - V.26. - P.1953-1957.
14. McBrierty V.J., Keely C.M., Coyle F.M., Xu H., Vij J.K. Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: molecular motion and relaxation // Faraday Discuss. - 1996. - V.103. - P.255-268.
15. Einfeldt J., Meibner D., Kwasniewski A. Polymer dynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes // Progress in polymer science. - 2001. - V.26. - P.1419-1472.
16. Jafarpour G., Dantras E., Boudet A., Lacabanne C. Study of dielectric relaxations in cellulose by combined DDS and TSC // J. Non-Cryst. Solids. - 2007. - V.353. - P.4108-4115.
17. Kaminski K., Kaminska E., Ngai K.L., Paluch M., Wlodarczyk P., Kasprzycka A., Szeja W. Identifying the origins of two secondary relaxations in polysaccharides // J. Phys. Chem B. - 2009.- V.113. - P.10088-10096.
18. Sousa M., Bras A.R., Veiga H.I. M., Ferreira F.C. Dynamical characterization of a cellulose acetate polysaccharide // J. Phys. chem. B. - 2010. - V.114. - P.10939-10953.

19. Roig F., Dantras E., Dandurand J., Lacabanne C. Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2011. V.44. - 045403. (8 pages).
20. Bao C.Y., Long D.R., Vergelati C. Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems // Carbohydrate Polymers. - 2015. - V.116. - P.95-102.

УДК 537.632

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТОРЕФРАКТИВНОГО ЭФФЕКТА В НАНОКОМПОЗИТАХ CO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В РАМКАХ ПРИБЛИЖЕ- НИЯ БРУГГЕМАНА

**Мухутдинова М.А.**

студентка 3 курса кафедры наноэлектроники, ИПТИП РТУ МИРЭА

**Юрасов А.Н.**

д.ф.-м.н., профессор кафедры наноэлектроники ИПТИП РТУ МИРЭА

***Анотация.** В данной работе рассматривается магниторефрактивный эффект (МРЭ). Используя приближение Бруггемана (ЕМА) для описания оптических и магнитооптических свойств наноконпозитов на примере Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получены характеристики МРЭ. Преимущество ЕМА заключается в возможности исследовать магнитооптические спектры в диапазоне средних объемных концентраций металлической компоненты.*

***Ключевые слова:** магниторефрактивный эффект (МРЭ), наноконпозиты, магнитосопротивление (МС), тензор диэлектрической проницаемости, приближение Бруггемана.*

## MODELING OF THE MAGNETOREFRACTIVE EFFECT IN CO- AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOCOMPOSITES IN THE FRAMEWORK OF THE BRUGGEMAN APPROXIMATION

**Mukhutdinova M.A.**

3th year student of nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Yurasov A. N.**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Department of nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** In this paper, the magnetorefractive effect (MRE) is considered. Using the Bruggeman approximation (EMA) to describe the optical and magneto-optical properties of nanocomposites on the example of Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the characteristics of MRE are obtained. The advantage of the EMA is the ability to study magneto-optical spectra in the range of average volume concentrations of the metal component.*

**Keywords:** *magnetorefractive effect, nanocomposites, magnetoresistance (MS), dielectric permittivity tensor, Bruggeman approximation.*

Магниторефрактивный эффект (МРЭ) заключается в изменении коэффициентов отражения  $R$ , пропускания  $T$  и поглощения  $A$  света образцов с большим магнитосопротивлением (МС) при их намагничивании [1].

Наноконпозиты – перспективные многофазные материалы, получаемые при введении наночастиц в матрицу основного материала. Они обладают значительным МС  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ . Обязательное условие для данных материалов заключается в том, что одна из фаз должна иметь хотя бы один геометрический размер, лежащий в диапазоне от 1 до 100 нм [1].

Важно применение наноконпозитов в области магнитооптики, которая изучает явления, возникающие в магнитном поле, в результате взаимодействия оптического излучения с веществом. Например, наноконпозиты применяют для измерения МС. Также, магнитные наноконпозиты, представляющие из себя неоднородные магнетики, в которых ферромагнитные частицы помещены в металлическую или диэлектрическую матрицу, используются для магнитной записи, модуляции света, как приемники теплового излучения [1].

Под влиянием магнитного поля изменяются дисперсионные кривые показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$ , приводя к появлению или изменению оптической анизотропии среды. При изменении абсолютного значения МС  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ , меняется абсолютное значение коэффициентов отражения  $\frac{\Delta R}{R}$  и пропускания  $\frac{\Delta T}{T}$ .

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}, \quad (1)$$

где  $n$ -коэффициент преломления,  $k$ -коэффициент экстинкции наноконпозита [1].

Данная формула для коэффициента отражения  $R$  подходит для расчета  $\frac{\Delta R}{R}$  при нормальном падении [1]:

$$\frac{\Delta R}{R} = -(1 - R) \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} k^2 \frac{3n^2 - k^2 - 1}{(n^2 + k^2)((1 - n)^2 + k^2)} 100\% \quad (2)$$

При угле падения, отличном от нуля, используют следующую формулу:

$$R = |r_{12}|^2 \quad (3)$$

$$r_{12} = \frac{g_1 \eta_2^2 - g_2 n_1^2}{g_1 \eta_2^2 + g_2 n_1^2} \quad (4)$$

где  $g_1 = \sqrt{n_1 - n_1(\sin\varphi_0)^2}$ ,  $g_2 = \sqrt{\eta_2 - n_2(\sin\varphi_0)^2}$ ,  $\varphi_0$  – угол падения света на нанокompозит,  $\eta_2 = n_2 - k_2 i$  – комплексный показатель преломления нанокompозита,  $n_1$  – коэффициент преломления среды из которой падает свет, [1].

Для коэффициента пропускания при нормальном падении света [1]:

$$T = |t_{12}|^2 \quad (5)$$

$$t_{12} = \frac{g_1 2\eta_2}{g_1 \eta_2^2 + g_2 n_1^2} \quad (6)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{2} \frac{\Delta \rho}{\rho} T k_2^2 \left( \frac{2n_2^2 + n_2}{n^2 + k^2} \right) 100\% \quad (7)$$

При угле падения света отличном от нуля [1]:

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{1}{2} T \frac{\Delta \rho}{\rho} 100\% \quad (8)$$

В связи с тем, что нанокompозит является сложной структурой, для его описания используется тензор диэлектрической проницаемости (ТДП):

$$\tilde{\varepsilon}^{eff} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^{eff} & i\gamma^{eff} & 0 \\ -i\gamma^{eff} & \varepsilon_{xx}^{eff} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{xx}^{eff} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где диагональные компоненты  $\varepsilon_{xx}^{eff} = \varepsilon_{xx}^{eff'} - i\varepsilon_{xx}^{eff''}$  – оптическая составляющая, а недиагональные компоненты  $\gamma^{eff} = \gamma^{eff'} - i\gamma^{eff''}$  – магнитооптическая составляющая ТДП [2].

В нашем случае объемная концентрация  $X = 0,4$ , поэтому воспользуемся приближением Бругемана ( $0,3 < X < 0,7$ ), которое хорошо работает для описания нанокompозитов при средней концентрации магнитной(металлической) компоненты.

Чтобы найти  $\varepsilon^{eff}$  и  $\gamma^{eff}$ , воспользуемся следующими формулами:

$$X \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon^{EMA})}{\varepsilon^{EMA} + (\varepsilon_1 - \varepsilon^{EMA})L_{xx}} + (1 - X) \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon^{EMA})}{\varepsilon^{EMA} + (\varepsilon_0 - \varepsilon^{EMA})L_{xx}} = 0 \quad (10)$$

$$X \frac{(\gamma^{EMA} - \gamma)}{[\varepsilon^{EMA} + (\varepsilon_1 - \varepsilon^{EMA})L_{xx}]^2} + (1 - X) \frac{\gamma^{EMA}}{[\varepsilon^{EMA} + (\varepsilon_0 - \varepsilon^{EMA})L_{xx}]^2} = 0, \quad (11)$$

где  $\varepsilon^{EMA} = \varepsilon^{eff}$ ,  $\gamma^{EMA} = \gamma^{eff}$ ,  $L_{xx} = \frac{1-L}{2} = \frac{1-\frac{1}{3}}{2} = \frac{1}{3}$  –мера эллиптичности частиц ( $L = \frac{1}{3}$  для сферических частиц),  $\varepsilon_0 = \varepsilon_0' - i\varepsilon_0''$  для немагнитной составляющей,  $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' - i\varepsilon_1''$  для магнитной,  $\gamma = \gamma' - i\gamma''$  недиагональная компонента магнитной составляющей ТДП [2].

В представленной работе рассчитываются абсолютные значения МРЭ на отражении  $\frac{\Delta R}{R}$  и пропускании  $\frac{\Delta T}{T}$  при углах падения  $\varphi_1 = 0^\circ$  и  $\varphi_2 = 70^\circ$ , а также эффективный ТДП при различных длинах волн ИК-диапазона (от 0,8 до 10 мкм), падающих на наноккомпозит Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результаты расчетов приведены в таблицах 1-6:

Таблица 1. Абсолютное значение коэффициентов отражения  $\frac{\Delta R}{R}$  при нормальном падении света

E, эВ	$\lambda$ , мкм	$n_{1(Al_2O_3)}$	$n_{2(Co)}$	$k_{2(Co)}$	$\frac{\Delta R}{R}$ , %		
					$\varphi_1 = 0^\circ$		
					$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 1\%$	$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 5\%$	$\frac{\Delta \rho}{\rho} = 10\%$
1,550	0,8	1,76	1,90	4,95	0,117	0,583	1,167
1,240	1	1,76	2,20	5,50	0,099	0,495	0,989
0,620	2	1,74	5,15	7,00	-0,069	-0,344	-0,687
0,413	3	1,71	4,90	8,45	0,0006	0,003	0,006
0,310	4	1,68	4,70	11,00	0,043	0,214	0,429
0,248	5	1,62	4,70	14,70	0,045	0,225	0,45
0,207	6	1,56	5,00	17,50	0,039	0,195	0,389
0,177	7	1,46	5,40	20,90	0,033	0,163	0,325
0,155	8	1,32	5,80	24,00	0,028	0,14	0,280
0,138	9	1,15	6,56	27,20	0,025	0,123	0,247
0,124	10	0,85	7,10	29,50	0,023	0,114	0,228

Таблица 2. Абсолютное значение коэффициентов отражения  $\frac{\Delta R}{R}$  при падении света под углом  $70^\circ$

E, эВ	$\lambda$ , мкм	$n_{1(Al_2O_3)}$	$n_{2(Co)}$	$k_{2(Co)}$	$\frac{\Delta R}{R}$ , %
					$\varphi_2 = 70^\circ$

## СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

					$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1\%$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 5\%$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 10\%$
1,550	0,8	1,76	1,90	4,95	-0,277	-1,383	-2,767
1,240	1	1,76	2,20	5,50	-0,281	-1,406	-2,811
0,620	2	1,74	5,15	7,00	-0,351	-1,756	-3,512
0,413	3	1,71	4,90	8,45	-0,300	-1,500	-3,001
0,310	4	1,68	4,70	11,00	-0,226	-1,131	-2,262
0,248	5	1,62	4,70	14,70	-0,154	-0,771	-1,541
0,207	6	1,56	5,00	17,50	-0,122	-0,612	-1,224
0,177	7	1,46	5,40	20,90	-0,095	-0,473	-0,947
0,155	8	1,32	5,80	24,00	-0,076	-0,379	-0,758
0,138	9	1,15	6,56	27,20	-0,064	-0,322	-0,645
0,124	10	0,85	7,10	29,50	-0,059	-0,294	-0,588

Таблица 3. Абсолютное значение коэффициентов пропускания  $\frac{\Delta T}{T}$  при нормальном падении света

E, эВ	$\lambda$ , МКМ	$n_{1(Al_2O_3)}$	$n_{2(Co)}$	$k_{2(Co)}$	$\frac{\Delta T}{T}, \%$		
					$\varphi_1 = 0^\circ$		
					$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1\%$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 5\%$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 10\%$
1,550	0,8	1,76	1,90	4,95	1,378	6,888	13,777
1,240	1	1,76	2,20	5,50	1,513	7,567	15,134
0,620	2	1,74	5,15	7,00	1,763	8,817	17,635
0,413	3	1,71	4,90	8,45	2,023	10,114	20,228
0,310	4	1,68	4,70	11,00	2,211	11,053	22,107
0,248	5	1,62	4,70	14,70	2,243	11,213	22,427
0,207	6	1,56	5,00	17,50	2,269	11,347	22,694
0,177	7	1,46	5,40	20,90	2,298	11,491	22,982
0,155	8	1,32	5,80	24,00	2,331	11,653	23,306
0,138	9	1,15	6,56	27,20	2,442	12,208	24,416
0,124	10	0,85	7,10	29,50	2,518	12,591	25,182

Таблица 4. Абсолютное значение коэффициентов пропускания  $\frac{\Delta T}{T}$  при падении света под углом  $70^\circ$

E, эВ	$\lambda$ , МКМ	$n_{1(Al_2O_3)}$	$n_{2(Co)}$	$k_{2(Co)}$	$\frac{\Delta T}{T}, \%$		
					$\varphi_2 = 70^\circ$		
					$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1\%$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 5\%$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 10\%$
1,550	0,8	1,76	1,90	4,95	-0,026	-0,128	-0,255



## СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

1,240	1	1,76	2,20	5,50	-0,023	-0,114	-0,228
0,620	2	1,74	5,15	7,00	-0,013	-0,064	-0,129
0,413	3	1,71	4,90	8,45	-0,012	-0,058	-0,117
0,310	4	1,68	4,70	11,00	-0,009	-0,047	-0,093
0,248	5	1,62	4,70	14,70	-0,007	-0,033	-0,065
0,207	6	1,56	5,00	17,50	-0,005	-0,025	-0,050
0,177	7	1,46	5,40	20,90	-0,004	-0,019	-0,038
0,155	8	1,32	5,80	24,00	-0,003	-0,015	-0,030
0,138	9	1,15	6,56	27,20	-0,002	-0,012	-0,024
0,124	10	0,85	7,10	29,50	-0,002	-0,01	-0,021

Таблица 5. Спектральные значения  $\varepsilon^{EMA}$  при различных значениях  $\lambda$ , рассчитанные с помощью  $n$  и  $k$

E, эВ	$\lambda$ , мкм	$n_{1(Al_2O_3)}$	$n_{2(Co)}$	$k_{2(Co)}$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon^{eff}$
0,539	2,30	1,73	5,15	7,27	-26,330-74,881i	2,993	5,018-13,031i
0,729	1,70	1,74	4,6	6,70	-23,730-61,640i	3,028	4,666-11,622i
1,000	1,24	1,75	3,2	6,10	-26,970-39,040i	3,063	2,975-9,599i
1,253	0,99	1,76	2,94	5,50	-21,606-32,340i	3,098	3,033-8,558i
1,494	0,83	1,76	2,53	4,95	-18,102-25,047i	3,098	2,762-7,487i
1,797	0,69	1,76	2,31	4,45	-14,466-20,559i	3,098	2,712-6,634i
2,000	0,62	1,77	2,19	4,11	-12,096-18,002i	3,133	2,729-6,108i
2,296	0,54	1,77	2,05	3,81	-10,314-15,621i	3,133	2,661-5,606i
2,480	0,50	1,77	1,88	3,55	-9,068-13,348i	3,133	2,524-5,158i
2,696	0,46	1,78	1,78	3,30	-7,722-11,748i	3,168	2,498-4,782i
3,024	0,41	1,78	1,61	3,05	-6,710-9,821i	3,168	2,343-4,361i
3,263	0,38	1,79	1,53	2,82	-5,612-8,629i	3,204	2,325-4,025i

Таблица 6. Спектральные значения  $\varepsilon^{EMA}$  и  $\gamma^{EMA}$  при различных значениях  $\lambda$  с табличными значениями  $\varepsilon$  и  $\gamma$

E, эВ	$\lambda$ , мкм	$X = 0,4$			$\varepsilon^{eff}$	$\gamma^{eff}$
		$\varepsilon_0$	$\varepsilon_1$	$\gamma$		
0,539	2,30	2,993	-23,835-57,178i	1,529-3,008i	4,381-11,119i	0,179+0,017i
0,729	1,70	3,028	-18,091-44,063i	0,748-2,051i	4,213-9,450i	0,134+0,004i
1,000	1,24	3,063	-13,307-31,657i	0,203-1,241i	3,857-7,761i	0,098+0,008i
1,253	0,99	3,098	-11,358-24,914i	-0,009-0,895i	3,520-6,829i	0,083-0,007i
1,494	0,83	3,098	-9,474-17,882i	-0,135-0,530i	3,018-5,762i	0,06-0,017i
1,797	0,69	3,098	-8,295-14,346i	-0,160-0,380i	2,739-5,160i	0,051-0,024i
2,000	0,62	3,133	-7,613-12,339i	-0,162-0,299i	2,580-4,823i	0,045-0,028i
2,296	0,54	3,133	-6,507-9,779i	-0,144-0,199i	2,349-4,301i	0,033-0,028i
2,480	0,50	3,133	-5,945-8,626i	-0,130-0,159i	2,240-4,042i	0,029-0,029i

## СЕКЦИЯ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

2,696	0,46	3,168	-5,217-7,378i	-0,111-0,118i	2,144-3,745i	0,023-0,029i
3,024	0,41	3,168	-4,407-6,281i	-0,088-0,084i	2,059-3,415i	0,018-0,026i
3,263	0,38	3,204	-3,504-5,468i	-0,066-0,059i	2,058-3,103i	0,013-0,023i

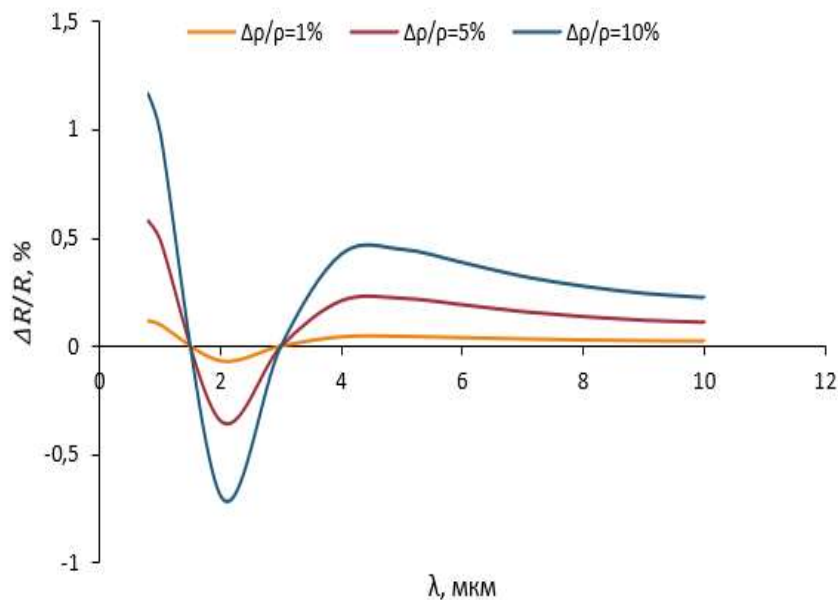


Рис. 1 Спектральная зависимость МРЭ на отражении  $\frac{\Delta R}{R}$  при нормальном падении света

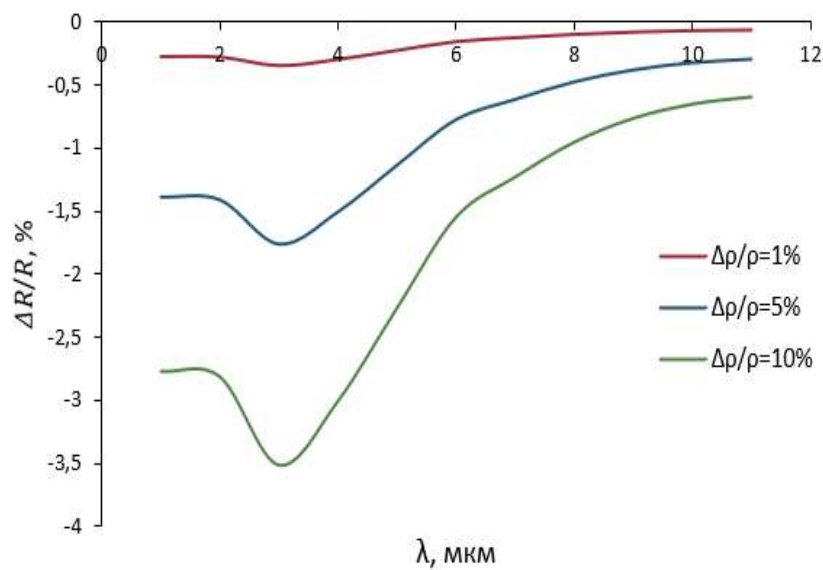


Рис. 2 Спектральная зависимость МРЭ на отражении  $\frac{\Delta R}{R}$  при  $\varphi_2 = 70^\circ$

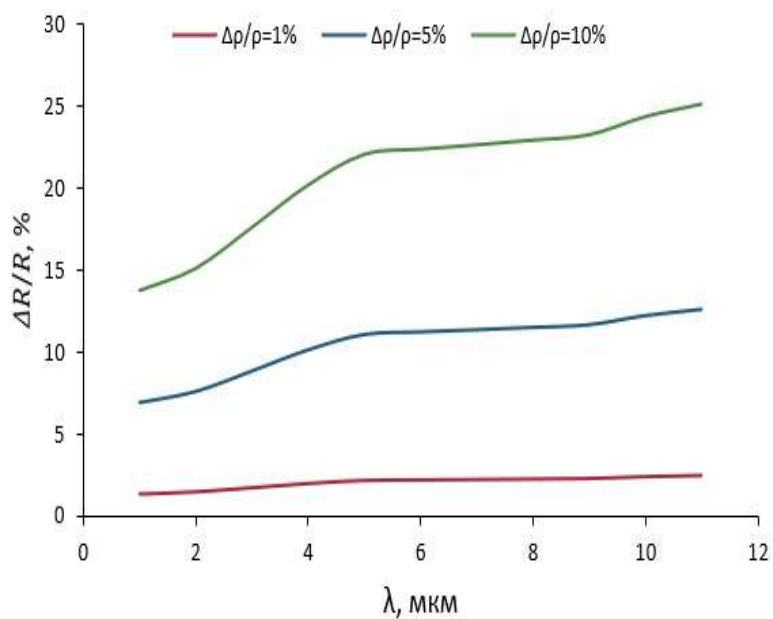


Рис. 3 Спектральная зависимость МРЭ на пропускании  $\frac{\Delta T}{T}$  при нормальном падении света

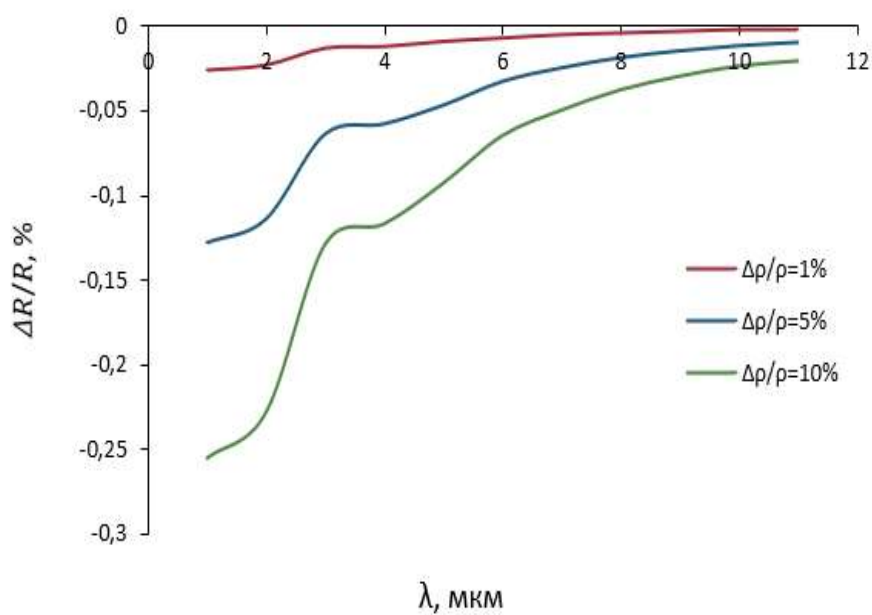


Рис. 4 Спектральная зависимость МРЭ на пропускании  $\frac{\Delta T}{T}$  при  $\varphi_2 = 70^\circ$

Анализируя графики (рис. 1 – 4), можно сделать вывод: на зависимость  $\frac{\Delta R}{R}$  и  $\frac{\Delta T}{T}$  от длины волны влияет значение магнитосопротивления  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ , причем зависимость прямо пропорциональная.

Чем больше значение МС, тем сильнее изменяется  $\frac{\Delta R}{R}$  и  $\frac{\Delta T}{T}$ .

На рис.1 видно, что сначала МРЭ на отражение резко уменьшается и далее резко увеличивается, после чего идет плавный спад. При значениях энергии  $E = 1-1,55$ [эВ] ( $\lambda = 0,8 - 1,24$ [мкм]) МРЭ на отражение  $\frac{\Delta R}{R}$  уменьшается. Это связано с тем, что именно в этой области основную роль играют эффекты, связанные с межзонными переходами, которые сильно влияют на оптические характеристики материала в ИК-диапазоне. На рис.2 в области  $E = 0,1-1$ [эВ] ( $\lambda = 1,24 - 12,4$ [мкм]) происходит скачок и резкое уменьшение  $\frac{\Delta R}{R}$ . Это можно объяснить тем, что в данной области, помимо межзонных переходов, существенную роль играют внутризонные переходы [3]. На рис.3 мы наблюдаем плавное увеличение МРЭ на пропускании  $\frac{\Delta T}{T}$ . На рис.4 видно, что с увеличением длины волны (то есть с уменьшением  $E$ ) значения МРЭ на пропускании  $\frac{\Delta T}{T}$  сначала резко возрастают, а далее плавно увеличиваются. С увеличением длины волны  $\lambda$  и изменением действительной части коэффициента преломления  $n$ , можно оценить толщину многослойной пленки  $d$  нанокompозита, то есть получить условия интерференции при которых величина МРЭ существенно возрастает.

Анализируя результаты значений в таблицах 5-6, можно сделать вывод, что рассчитанные значения эффективного ТДП хорошо совпадают со значениями, приведенными в [4]

В данной работе произведено теоретическое исследование оптических и магнитооптических спектров нанокompозитов на примере  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  в рамках теории МРЭ. Расчет спектров производился с помощью формул для коэффициентов отражения и пропускания. Спектры эффективного ТДП рассчитывались в приближении Бруггемана (ЕМА), так как именно этот метод позволяет хорошо описать свойства нанокompозита при средних объемных концентрациях ( $X = 0,4$ ).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005).

### Список использованных источников:

1. Юрасов А.Н. Магниторефрактивный эффект и магнитооптические эффекты как бесконтактный метод исследования наноструктур: дисс. физ.-мат. наук: 05.27.01. - М., 2014. - 205 с.
2. Юрасов А.Н. Магнитооптические эффекты и магниторефрактивный эффект в нанокompозитах. - М.: 2016. - 55 с.
3. Г. С. Кринчик, В. А. Артемьев, Магнитооптические свойства Ni, Co, Fe в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 1967. - №6(12). - С. 1901-1908.
4. G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, Optical properties and solar selectivity of coevaporated CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films // Journal of Applied Physics. - 1983. - №55. - С. 3390.

УДК 537.634.2, 538.955

## МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН НИКЕЛЯ

**Савельев Д.В.**

Инженер-исследователь,  
НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» РТУ МИРЭА

**Мусатов В.И.**

аспирант, институт перспективных технологий и индустриального программирования,  
РТУ МИРЭА

**Джапаридзе М.В.**

аспирант, институт перспективных технологий и индустриального программирования,  
РТУ МИРЭА

**Фетисов Л.Ю.**

д. ф.-м. н., профессор, институт перспективных технологий и индустриального программирования, РТУ МИРЭА, кафедра наноэлектроники

***Аннотация.** Проведено исследование магнитострикции волоконных композитов на основе никеля. Показано влияние диаметра волокон, периода между ними, а также материала матрицы на магнитострикционные свойства изготовленных структур. Определены величины пьезомагнитных модулей волоконных композитов.*

***Ключевые слова:** магнитострикция, магнитострикционный волоконный композит, гибкая структура*

## MAGNETOSTRICTIVE PROPERTIES OF NICKEL FIBER COMPOSITES

**Savelev D.V.**

engineer-researcher,  
Research and Educational Center «Magnetolectric materials and devices»

**Musatov V.I.**

Postgraduate student, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming,  
MIREA - Russian technological university

**Dzhaparidze M.V.**

Postgraduate student, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming,  
MIREA - Russian technological university

**Fetisov L.Y.**

Dr. Sc., professor, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming,  
MIREA - Russian technological university

**Annotation.** A study of the magnetostriction of fiber composites based on nickel was carried out. The influence of the fiber diameter, the period between them, as well as the matrix material on the magnetostrictive properties of the fabricated structures is shown. The piezomagnetic modules values were defined.

**Keywords:** magnetostriction, magnetostrictive fiber composite, flexible structure

В настоящее время широкое внимание уделяется созданию гибких композитных магнитоэлектрических структур, которые могут быть использованы в различных областях наноэлектроники и микросистемной техники. В данной области представляет интерес поиск новых магнитоэлектрических материалов, свойства которых возможно задать в процессе их изготовления [1]. Одними из перспективных материалов являются магнитоэлектрические волоконные композиты (МВК). Они представляют собой волокна ферромагнитного материала, уложенные с некоторым периодом параллельно друг к другу и помещённые в полимерную матрицу [2]. Для применения таких структур необходимо провести детальное исследование влияния диаметра волокон, периода между ними, а также материала матрицы на их магнитоэлектрические свойства.

В работе исследована магнитоэлектрика МВК на основе волокон никеля диаметром  $d' = 100, 150$  и  $200$  мкм, расположенных как вплотную друг к другу, так и с периодом  $T = 0-1200$  мкм. В качестве материала матрицы были использованы клей БФ-2, силиконовый герметик и акриловая краска. Волокна наматывали на специальную оснастку с заранее заданным периодом, определяемым шагом резьбы вкрученного в оснастку винта. Затем получившиеся заготовки покрывали тонким слоем матрицы, находящейся в жидком виде. Матрицы на основе силиконового герметика и акриловой краски полимеризовывалась в течение суток при комнатной температуре. Образца с матрицей из клея БФ-2 помещали в печь для полимеризации в течение часа при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Схематическое изображение изготовленных структур приведено на рис. 1.

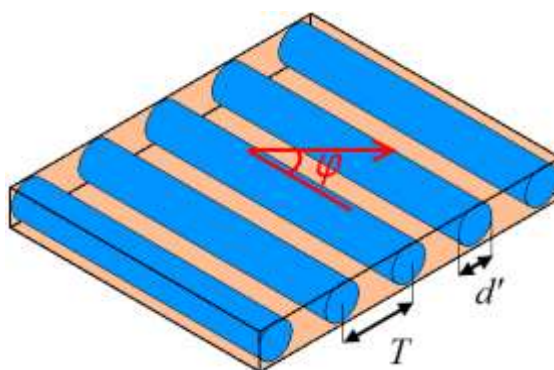


Рис. 1. Схематическое изображение МВК.

Измерение магнитострикции проводили тензометрическим методом с помощью специализированной установки, разработанной в НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» в РТУ МИРЭА [3]. На одну поверхность образца приклеивали тензодатчик и помещали в измерительную ячейку. Измерения проводили в магнитном поле до  $H = 1$  кЭ, ориентированном в плоскости структуры, при комнатной температуре и при угле  $\varphi = 0-360$  между направлением магнитного поля и осью волокон.

На первом этапе было исследовано влияние матрицы на величину магнитострикции изготовленных структур с диаметром волокон 200 мкм. Наибольшей по величине магнитострикцией обладали МВК с матрицей из клея БФ-2 (рис. 2). Её величина достигала  $\lambda_s \approx -32 \cdot 10^{-6}$ . Для образцов с матрицей из акриловой краски и силиконового герметика магнитострикция насыщения составила  $\lambda_s \approx -24 \cdot 10^{-6}$  и  $\lambda_s \approx -17 \cdot 10^{-6}$ , соответственно. Поля насыщения МВК составляли  $H_s \approx 400$  Э. Влияние матрицы можно объяснить следующим образом. Матрица создаёт механические напряжения, действующие на волокна. Известно [1], что наличие механических напряжений приводит к уменьшению магнитострикции насыщения и изменению формы зависимости магнитострикции от магнитного поля. Таким образом, более жёсткая матрица на основе акриловой краски создаёт большие напряжения по сравнению с матрицей на основе клея БФ-2. В то же время матрица на основе силиконового герметика ввиду своей вязкости препятствует передаче деформаций тензодатчику. Следует также отметить, что для всех образцов наблюдалась сильная анизотропия магнитострикции при вращении образца в магнитном поле: при увеличении угла  $\varphi$  до  $90^\circ$  в результате влияния размагничивающего фактора [2] магнитострикция уменьшалась практически до 0.

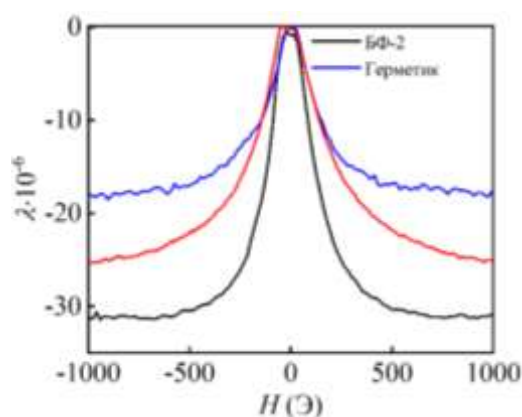


Рис. 2. Зависимость магнитострикции МВК от материала матрицы.

Влияние диаметра волокон было рассмотрено для образцов МВК на основе матрицы из клея БФ-2. Видно, что при увеличении диаметра волокон поле насыщения магнитострикции уменьшается от  $H_s \approx 1$  кЭ до  $H_s \approx 0.4$  кЭ (рис. 3). Магнитострикция насыщения увеличивается от  $\lambda_s \approx -23 \cdot 10^{-6}$  до  $\lambda_s \approx -35 \cdot 10^{-6}$ , что сопоставимо с магнитострикцией пластины никеля той же толщины.



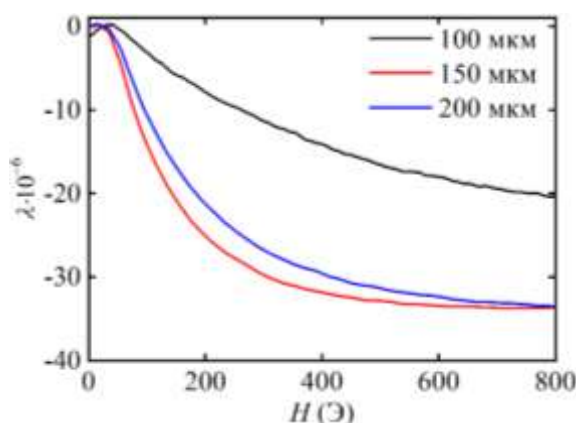


Рис. 3. Зависимости магнитострикции МВК от магнитного поля от диаметра волокон.

На следующем этапе было исследовано влияние периода  $T$  на магнитострикционные свойства МВК на основе волокон диаметром 200 мкм, помещённых в матрицу из клея БФ-2. Показано, что магнитострикция насыщения при увеличении периода между волокнами от  $T = 0$ , когда волокна расположены вплотную, до  $T = 1200$  мкм уменьшается до  $\lambda_s \approx -21 \cdot 10^{-6}$ . Предполагаемым механизмом уменьшения магнитострикции насыщения является увеличение напряжений со стороны матрицы при увеличении периода между волокнами.

Важным параметром МВК ввиду их использования в качестве магнитострикционных слоёв является пьезомагнитный модуль  $q$ , равный первой производной магнитострикции по магнитному полю. В табл. 1 приведены рассчитанные методом численного дифференцирования его наибольшие значения для образцов на основе различных матриц и различным диаметром волокон. Видно, что его наибольшее значение  $q \approx 0.21 \cdot 10^{-6}$  для образца с диаметром волокон 150 мкм. Таким образом, в магнитоэлектрической структуре на основе данного МВК следует ожидать наибольшего по величине МЭ коэффициента. Пьезомагнитные модули по порядку величины соответствуют полученным ранее значениям для большинства наиболее распространённых материалов магнитострикционных слоёв [1].

Таблица 1. Величины пьезомагнитного модуля различных образцов МВК.

	БФ-2 100 мкм	БФ-2 150 мкм	БФ-2 200 мкм	Акриловая краска 200 мкм	Силиконовый герметик 200 мкм
$q \cdot 10^{-6}, \text{Э}^{-1}$	0.06	0.21	0.17	0.13	0.1

Таким образом, исследовано влияние матрицы, а также диаметра волокон и периода между ними на величину магнитострикции МВК. Показано, что наибольшая по величине магнитострикция насыщения наблюдается для МВК с диаметром волокон 150 мкм, погружённых

в полимерную матрицу на основе клея БФ-2. На величину магнитострикции МВК, по-видимому, оказывали влияние размагничивающий фактор, а также механические напряжения со стороны матрицы.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант № 20-32-90190.

### Список использованных источников:

1. Elhajjar R., Law C.T., Pegoretti A. Magnetostrictive polymer composites: Recent advances in materials, structures and properties / Progress in Materials Science. – 2018. – V. 97. – P. 204-229.
2. Fetisov L.Y., Saveliev D.V., Dzhaparidze M.V., Musatov V.I., Fetisov Y.K. Magnetolectric effect in a flexible heterostructure comprising magnetostrictive fiber composite and piezopolymer PVDF. / Applied Physics Letters. – 2021. – V. 119. – No. 25. – P. 252904.
3. Chashin D.V., Burdin D.A., Fetisov L.Y., Ekonomov N.A., Fetisov Y.K. Precise measurements of magnetostriction of ferromagnetic plates / Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2018. – V. 11. – No. 1. – P. 30-34.

УДК 537.632

## МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И АНАЛИЗА МИКРОПЛАСТИКА В ВОДЕ И МОРЕПРОДУКТАХ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИ- СТАЛЛОВ

**Дубицкий Н.В.**

бакалавр 3 курса кафедры наноэлектроники, ИПТИП РТУ МИРЭА

**Юрасов А.Н.**

д.ф.-м. н., профессор кафедры наноэлектроники ИПТИП РТУ МИРЭА

***Анотация.** Накопление микропластика в водной среде стало серьезной экологической проблемой по причине их негативного воздействия на морские экосистемы и здоровье человека. По этой причине был разработан ряд инновационных и эффективных способов обнаружения, захвата и характеристики микропластика. Использование жидких кристаллов открыло возможности для развития перспективных направлений для разработки multifunctional интерфейсов, способных выборочно обнаруживать микропластики в воде. В этой обзорной статье представлены и сопоставлены методы современного использования жидких кристаллов для обнаружения и определения характеристик микропластика в воде и морепродуктах.*

***Ключевые слова:** микропластик, жидкие кристаллы, загрязнение микропластиком, жидкокристаллическая сенсорная платформа, детекция и анализ микропластика, водные образцы и продукты питания, коллоидные микропластики, мезогенные молекулы*

## DETECTION AND ANALYSIS METHODS OF MICROPLASTICS IN WATER AND SEAFOOD USING LIQUID CRYSTAL-BASED APPROACHES

**Dubitskiy N.V.**

3th year student of nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Yurasov A. N.**

Doctor of physical and mathematical Sciences, Professor of the Department of nanoelectronics, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** The accumulation of microplastics in the aquatic environment has become a serious environmental problem due to their negative impact on marine ecosystems and human health. For this reason, a number of innovative and effective methods for detecting, capturing, and characterizing microplastics have been developed. The use of liquid crystals has opened up opportunities for the development of promising directions for the development of multifunctional interfaces capable of*

*selectively detecting microplastics in water. This review article presents and compares the methods of modern use of liquid crystals for the detection and determination of the characteristics of microplastics in water and seafood products.*

**Keywords:** *microplastic pollution, liquid crystal-based sensor platform, detection and analysis of microplastics, water samples and food products, colloidal microplastics, mesogenic molecules.*

Растущее использование и утилизация пластмасс привели к их накоплению в окружающей среде, что представляет значительную угрозу для морских экосистем. Микропластики, определяемые как частицы размером менее 5 мм, стали повсеместно встречаться в морской среде. По причине своих небольших размеров микропластики трудно удалить, а их воздействие на морскую фауну остаются плохо изученными. Поэтому в последние годы было предложено использовать жидкие кристаллы в качестве многофункционального интерфейса для обнаружения и характеристики микропластика в водной среде. В этой статье рассматриваются различные методы применения жидких кристаллов для определения микропластика в воде и морепродуктах, основанные на научных работах последних пяти лет.

**Основные понятия и термины.** Жидкие кристаллы (ЖК) – это анизотропные жидкости со свойствами обычных жидкостей и кристаллических твердых веществ [3]. Ориентация и выравнивание молекул жидкого кристалла зависит от внешних воздействий, таких как температура, электрические или магнитные поля, давление или поверхностное закрепление. Жидкие кристаллы используются не только для обнаружения микропластиков, но и для их ловли и характеристики, т.е. они являются материалом для жидкокристаллической сенсорной платформы, а также служат для захвата микропластиков и определения их характеристик. Это делает жидкие кристаллы многофункциональным интерфейсом.

Микропластиками называются крупные фрагменты пластика размером от 5 мм до 1 мкм, которые могут попадать в окружающую среду из различных источников, например, из разложения пластиковых изделий или отходов. Они могут наносить вред животным, птицам и морским организмам.

Коллоидные микропластики – это мельчайшие фрагменты пластика размером менее 1 мкм, которые образуются в результате распада крупных фрагментов пластика или производственных процессов. Коллоидные микропластики являются особенно опасными, поскольку они могут проникать в клетки живых организмов и оказывать потенциально негативное воздействие на них [1].

Обнаружение микропластиков с использованием жидких кристаллов включает в себя взаимодействие между поверхностью микропластика и молекулами жидких кристаллов. Когда жидкий кристалл соприкасается с микропластом, поверхность микропластика изменяет ориентацию и выравнивание жидкокристаллических молекул, что приводит к изменению оптических свойств жидкого кристалла. Изменение оптических свойств можно наблюдать под микроскопом, а также определить размер, форму и морфологию поверхности микропластика.

**Методы исследования.** Существующие методы обнаружения микропластика основаны на различных принципах, таких как визуальное распознавание [2], химическая экстракция или поляризационное рассеяние света. Однако эти методы имеют ряд недостатков, таких как низкая чувствительность, высокая стоимость, длительность процесса или необходимость использования токсичных реагентов. Далее мы рассмотрим различные методы обнаружения микропластика с помощью жидких кристаллов, обозначив их преимущества и недостатки, а затем сравним их между собой.

Одним из методов обнаружения микропластиков в морепродуктах является использование капель из жидких кристаллов, соприкасающихся с образцом морепродуктов [4]. Капли из жидкого хрустала, используемые в методе, содержат специальные молекулы, называемые мезогенами, которые организуются в кристаллическую структуру [5]. Когда капля наносится на образец морепродуктов, она распространяется и соприкасается с поверхностью образца. Если на образце есть микропластик, то при соприкосновении капли с микропластиком происходит реориентация мезогенов в капле и изменение оптических свойств капли [6].

Изменение цвета капли при контакте с микропластом является ключевым сигналом для обнаружения микропластика в образце морепродуктов. После того, как капля соприкоснулась с образцом, ее цвет считывается при помощи спектрофотометра, который измеряет оптические свойства капли [7]. Изменение цвета капли можно связать с концентрацией микропластика в образце, что позволяет количественно оценить количество микропластика в образце морепродукта.

Метод характеризуется высокой чувствительностью и точностью, что позволяет обнаруживать микропластик даже в малых концентрациях (менее 0.01 мг/л) [8]. Кроме того, он имеет ряд преимуществ. Во-первых, он является быстрым и эффективным для массового тестирования образцов морепродуктов. Во-вторых, он является экологичным по причине того, что он не требует использования растворителей или других химических реагентов. Однако

стоит заметить, что для его применения необходима предварительная подготовка образца мотрепродуктов и использование спектрофотометра для анализа цвета капли, что может быть сложным и затратным.

Теперь рассмотрим метод жидкокристаллической сенсорной платформы [9]. Метод основан на использовании жидкокристаллической полимерной пленки в качестве чувствительного элемента. Пленка содержит мезогенные молекулы, которые организуются в кристаллическую структуру, что позволяет отслеживать изменения ее оптических свойств при соприкосновении с образцом воды.

Когда образец воды контактирует с пленкой, на поверхности пленки происходит смена фаз, которая приводит к изменению ее оптических свойств. Это изменение оптических свойств пленки может быть замечено под микроскопом, что позволяет обнаруживать наличие микропластика в образце воды [10].

Для того чтобы усилить сигнал и повысить чувствительность метода, в образец воды добавляется вещество, которое усиливает адсорбцию микропластика на поверхности пленки. Вещество, используемое в методе, называется трифенилфосфиноксид (ТРПО) и является пиридиновым соединением. ТРПО способствует адсорбции микропластика на поверхности пленки, что увеличивает ее чувствительность и позволяет обнаруживать микропластик даже в малых концентрациях.

Формула, описывающая механизм взаимодействия мезогенных молекул с образцом воды, может быть представлена следующим образом:

$$n(\theta) = \frac{1}{2} [n_e + n_o + (n_e - n_o)\cos 2\theta], \quad (1)$$

где  $n(\theta)$  – показатель преломления жидкокристаллической пленки в направлении, совпадающем с осью оптической микроскопии;  $n_e$  и  $n_o$  – показатели преломления экстраординарной и обыкновенной волн соответственно;  $\theta$  – угол между направлением распространения света и осью оптической микроскопии.

Таким образом, использование жидкокристаллической полимерной пленки и жидких кристаллов позволяет достичь высокой чувствительности метода для обнаружения микропластика в образцах воды, что позволяет обнаруживать микропластик даже в малых концентрациях размером от 0.5 до 10 мкм и различать его от других частиц [9]. Однако этот метод имеет ряд недостатков, таких как невозможность определения размера и состава микропластиковых

частиц, возможное влияние других факторов на оптические свойства пленки, таких как температура, присутствие других органических или неорганических соединений в образце воды. Поэтому необходимо проводить дальнейшие исследования по совершенствованию метода жидкокристаллической сенсорной платформы для обнаружения микропластика в воде.

Перейдем к рассмотрению метода оптической идентификации микропластика на основе жидких кристаллов (LC-MID) [11]. Этот метод основан на том, что микропластик притягивается к поверхности жидкокристаллического фильма, нанесенного на стеклянную пластину, и вызывает деформацию жидких кристаллов в зависимости от его формы и размера [12]. Эта деформация приводит к изменению оптических свойств жидкокристаллического фильма и образованию разных узоров, которые можно наблюдать под поляризационным микроскопом или с помощью фотографии [13]. Таким образом, можно идентифицировать разные виды микропластика по характеру узоров жидких кристаллов [14].

LC-MID имеет ряд преимуществ перед другими методами обнаружения микропластика, такими как: высокая чувствительность (способность обнаруживать микропластик размером от 10 до 1000 мкм) [15], низкая стоимость (не требует специальной сенсорной платформы и компьютера для анализа данных), простота (не требует сложной подготовки образцов или химических реагентов). Однако LC-MID также имеет некоторые ограничения, такие как: низкая скорость (требует подготовки жидкокристаллического фильма и его осмотра под микроскопом или камерой), низкая точность (не может определить точное количество микропластика в образце), ограниченный диапазон (не может обнаруживать микропластик менее 10 мкм или более 1000 мкм).

LC-MID является перспективным методом для быстрой и эффективной идентификации микропластика в водных средах, который может быть полезен для экологического контроля и оценки рисков загрязнения микропластиком. Однако этот метод требует дальнейшего развития и усовершенствования для повышения его скорости, точности и диапазона.

**Заключение.** В данной работе были рассмотрены методы определения микропластика в воде и морепродуктах с использованием жидких кристаллов: метод капель из жидких кристаллов, соприкасающихся с образцом морепродуктов, метод жидкокристаллической сенсорной платформы, метод оптической идентификации микропластика на основе жидких кристаллов (LC-MID).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что каждый из рассмотренных методов имеет свои достоинства и недостатки и подходит для разных целей и условий. Метод капель из ЖК является самым точным и чувствительным, но требует сложной подготовки образца и специального оборудования. Метод жидкокристаллической сенсорной платформы является самым универсальным и недорогим, но требует подбора полимерной пленки и чувствителен к условиям окружающей среды. Метод LC-MID является самым простым и удобным, но зависит от типа жидкокристаллического субстрата и подвержен помехам от других частиц. Вполне вероятно, что в скором будущем появится более совершенный метод, который будет объединять все достоинства этих методов и избегать их недостатков.

### Список использованных источников:

1. Liu K., Wang X., Fang T., Xu P., Zhu L., Li D., Zhang Y., Yang X., Chen Q., Luo Y. Colloidal microplastics: A review on formation, occurrence, toxicity and fate in the environment // *Science of The Total Environment*. – 2019. – Vol: 686. – Pp: 1098-1108.
2. Короткова А.М., Лобанова Е.В., Марченко Н.Н., Семенов А.В., Шевченко О.Г. Методика количественного анализа содержания частиц микропластика в планктонных организмах // *Вестник Московского университета. Серия 16: Биология*. – 2019. – № 3-4. – С. 28-35.
3. Ху И. Ч. Жидкие кристаллы: физические основы и прикладные аспекты / пер. с англ. – М.: Техносфера, 2008. – 512 с.
4. Sørensen M.A, Thaysen C.M, Rasmussen R.R et al. Preliminary Results From Detection of Microplastics in Liquid Samples Using Flow Cytometry // *Frontiers in Marine Science*. – 2020. – Vol: 7. – №552688.
5. Kumar S, Singh N.K, Sharma A.K et al. An insight into different microplastic detection methods // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2021.
6. Löder M.G., Kuczera M., Mintenig S. et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol: 96. – Pp: 21-37.
7. Browne J.M., Galloway T.S., Thompson R.C. Microplastic in fish – A global synthesis // *Reviews in Fish Biology and Fisheries*. – 2021. – Vol: 31. – №1. – Pp: 1-25.



8. Singh S., Sharma B.K., Kumar R. An overview on separation, identification and quantification methods // *Marine Pollution Bulletin*. – 2021. – Vol: 163.
9. Yetisen A.K., Akram M.S., Lowe C.R. Optical detection of microplastics in water // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – Vol: 28. – №34. – Pp: 47264-47281.
10. Zhang Y., Wang Z., Liu Y. et al. State-of-the-Art Development in Liquid Crystal Biochemical Sensors // *Biosensors*. – 2022. – Vol: 12. – №8.
11. Куликовский Л.В. Метод оптической идентификации микропластика на основе жидких кристаллов // *Вестник МГУ. Серия 4. Физика. Астрономия*. – 2019. – № 3. – С. 33-38.
12. Kim J-H., Lee S-H., Lee J-H. et al. Liquid crystal-based sensing of microplastics // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – Vol: 273. – Pp: 1785-1791.
13. van Leeuwen A.M.G.J.M, van der Wal L.F.A, van der Meer B.J.M Liquid crystal based optical detection of microplastics in water // *Analytical Methods*. – 2020. – Vol: 12. – Pp: 2117-2122.
14. Lee S-H., Kim J-H., Jeong J.H. et al. Liquid Crystal Microscopy for Identification of Microplastics / S-H Lee et al // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol: 11. – Pp: 10067-10073.
15. Zhang X.Y, Wang Y.L, Liu Z.Y et al. Detection and identification of microplastics in water using liquid crystal-based sensing method / X.Y Zhang et al // *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol: 401.

УДК 539.67+620.17+621.778.1+621.983

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ УДАРНЫХ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОВОДНИКАХ

**Скворцов О.Б.**

к.т.н., старший научный сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

**Сташенко В.И.**

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

***Аннотация.** Рассмотрены механические процессы в одиночном проводнике при действии на него электрического импульса. Предложено описание действующих при этом осевых динамических сил. Рассмотрены экспериментальные методы измерения таких динамических сил. Описано последовательное возбуждение ударного осевого воздействия на проводник с последующей генерацией затухающих колебаний в осевом и поперечном направлениях.*

***Ключевые слова:** вибрация, ускорение, деформация, электрический импульс, сила Лоренца, сила Ампера, электропластический эффект, динамические силы, пинч-эффект, скин-эффект*

## ELECTRIC PULSED EXCITATION OF SHOCK AND WAVE PROCESSES IN CONDUCTORS

**Skvortsov O.B.**

candidate of technical sciences, senior researcher, Institute of Mechanical Engineering. A.A. Blagonravov RAS

**Stashenko V.I.**

Ph.D., Leading Researcher, Institute of Mechanical Engineering A.A. Blagonravov RAS

***Annotation.** The mechanical processes in a single conductor under the action of an electric pulse are considered. A description of the axial dynamic forces acting in this case is proposed. Experimental methods for measuring such dynamic forces are considered. A sequential excitation of an axial impact action on a conductor with subsequent generation of damped oscillations in the axial and transverse directions is described.*

***Key words:** vibration, acceleration, deformation, electrical impulse, Lorentz force, Ampère force, electroplastic effect, dynamic forces, pinch effect, skin effect*

Введение.

Вопросам исследования процессов механического действия электрического импульса на проводник посвящен ряд публикаций [1-6]. В этих работах рассмотрен ряд гипотез такого взаимодействия, например, проявление теплового действия тока, пинч-эффекта и взаимодействия электрического поля с дефектами и дислокациями. Значительный по величине механический отклик проводника на пропускание электрического импульса наблюдается по звуковому и тактильному эффекту даже без использования специальных измерительных устройств. Такие явления нашли и практические применения в виде так называемого электропластического эффекта [7]. Представленные объяснения происходящих процессов недостаточно убедительны по как качественным, так и количественным причинам расхождения теоретических оценок и экспериментальных данных. Прежде всего это связано с наблюдаемым полярным эффектом. Деформационные процессы в проводнике по знаку зависят от полярности электрического воздействия. Такие особенности плохо согласуются с использованием для их объяснения таких явлений как скин-эффект, пинч-эффект, тепловое действие тока или прямое взаимодействие электрических полей с дефектами и дислокациями. Существенные особенности происходящих процессов можно заметить и при исследовании динамики развития ударно-волнового процесса механического отклика на электроимпульсное воздействие [6, 7]. Далее представлены результаты анализа вибрационного и силового отклика в исследуемом проводнике.

Методика проведения экспериментов.

Для контроля ударного и вибрационного механических откликов проводника на пропускание через него электрического импульса использовался генератор электрических импульсов длительностью 50-1000 микросекунд, который позволял задать ток через проводник величиной 100-1000 А. В качестве исследуемого проводника был использован осесимметричный круглый проводник из меди диаметром 4 мм и длиной 160 мм. Контроль вибрационного отклика выполнялся с помощью трехкомпонентного пьезоэлектрического акселерометра АП20, установленного на проводнике через ситаловую прокладку. Анализ сигналов акселерометра выполнялся с использованием компьютерной системы сбора данных.

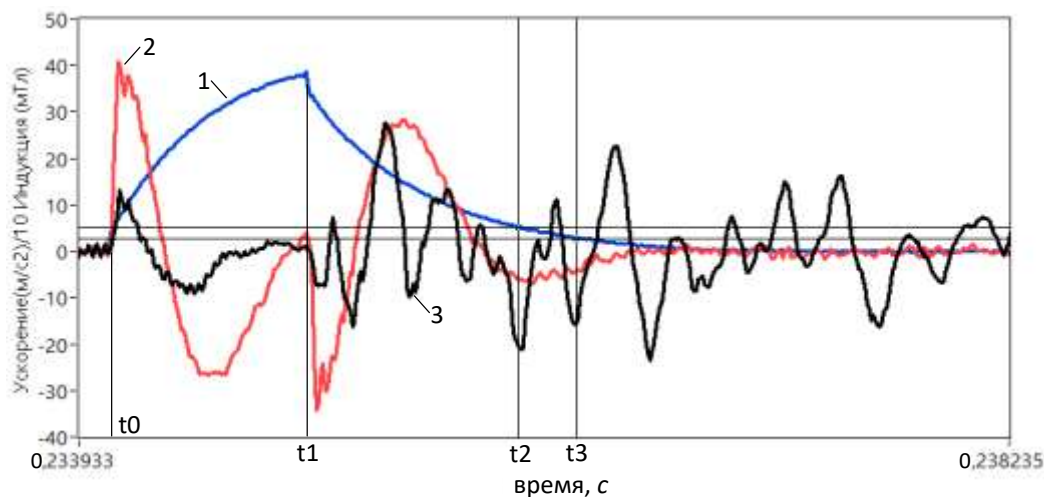


Рис. 1. Вибрационный отклик на действие электрического импульса длительностью 1 мс (от  $t_0$  до  $t_1$ ). Сигнал от датчика магнитной индукции - 1, ускорение в радиальном направлении - 2 и осевой вибрации - 3. Период вибрационных колебаний  $T = t_3 - t_2$

Синхронный четырехканальный сбор данных с частотой 102,4 КГц и разрешением 24 бит позволяет получить данные как о поперечной, так и продольной вибрации, а также об изменениях тока через проводник по величине магнитной индукции около поверхности проводника (рис. 1). Величину магнитной индукции измеряли датчиком SB Холла типа DRV5053.

Система сбора данных также позволяет непосредственно измерить возникающие в проводнике осевые динамические силы. Для этого использовался датчик типа 8200, через который проводник был прикреплен к неподвижному основанию (рис. 2). Электрический импульс передавался от генератора импульсов к образцу через гибкие шины и съемные клипсы.

Часть проводника между местами установки клипс является областью активного воздействия электрического импульса от генератора.

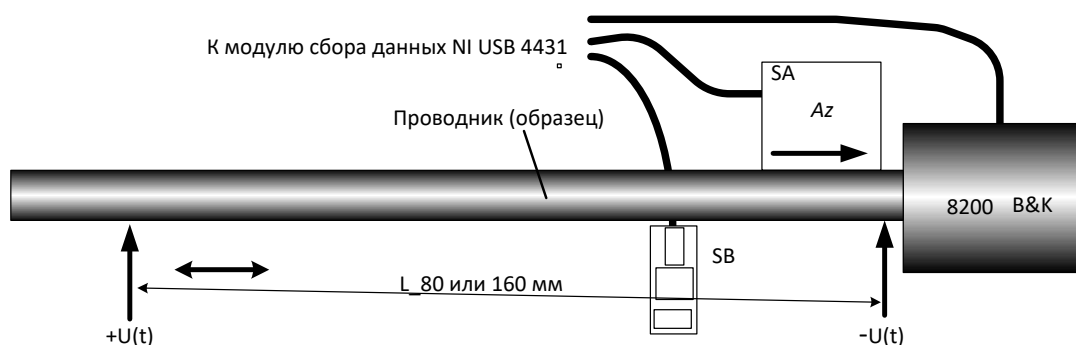


Рис. 2. Контроль продольной динамической силы  $F_z(t)$  датчиком B&K 8200 в консольном проводнике и вибрации  $A_z(t)$  акселерометром АП20

Полярность электрического импульса, действующего на проводник, можно изменять как переключением настроек генератора, так и переключением токопроводящих шин.

Анализ и обсуждение результатов.

Рассмотрим часть проводника длиной  $\Delta l$  в виде круглого поперечного сечения с радиусом  $r$ . На проводник действует внешнее электрическое поле  $E(t)$ , которое создает в нем электрический ток плотностью  $J(t)$ . Этот ток создает в самом проводнике и вблизи его поверхности магнитное кольцевое поле с индукцией  $B_R$ , как показано на рис. 3.

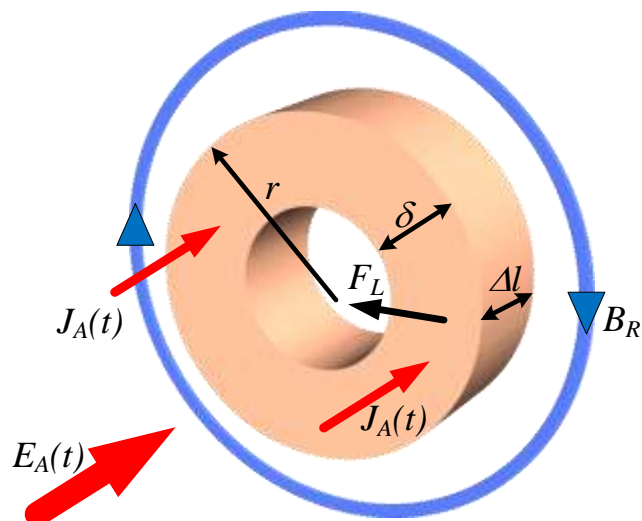


Рис. 3. Схема действия электрического импульса в поперечном сечении проводника

При воздействии электрического импульса малой длительности из-за проявления скин-эффекта ток в проводнике распространяется только в его поверхностном слое толщиной  $\delta$ . Протекающий в этом слое ток взаимодействует с таким магнитным полем. Это проявляется как формирование силы Лоренца  $F_L$ , действующей на свободные электроны, участвующие в создании тока. Таким образом, в поверхностном слое  $\delta$  формируется радиальный ток. Этот ток всегда направлен радиально и его направление не зависит от направления приложенного электрического импульса. Проявление силы Лоренца является причиной пинч-эффекта, направленного на радиальное сжатие проводника. Это радиальное сжатие крайне незначительно и практически не может заметно по результатам измерения. Это связано с тем, что сила Лоренца распределена по всей поверхности всего проводника.

Возникающий радиальный ток при этом приводит к поляризации поверхностного слоя проводника. Величину создаваемой при такой поляризации ЭДС можно оценить по величине работы сил Лоренца действующей на свободные электроны в слое  $\delta$ . Поляризация поверхности проводника приводит к быстрому прекращению радиальных токов. Рассмотрение быстропротекающих процессов в проводниках при электрическом воздействии имеется, например, в [8].

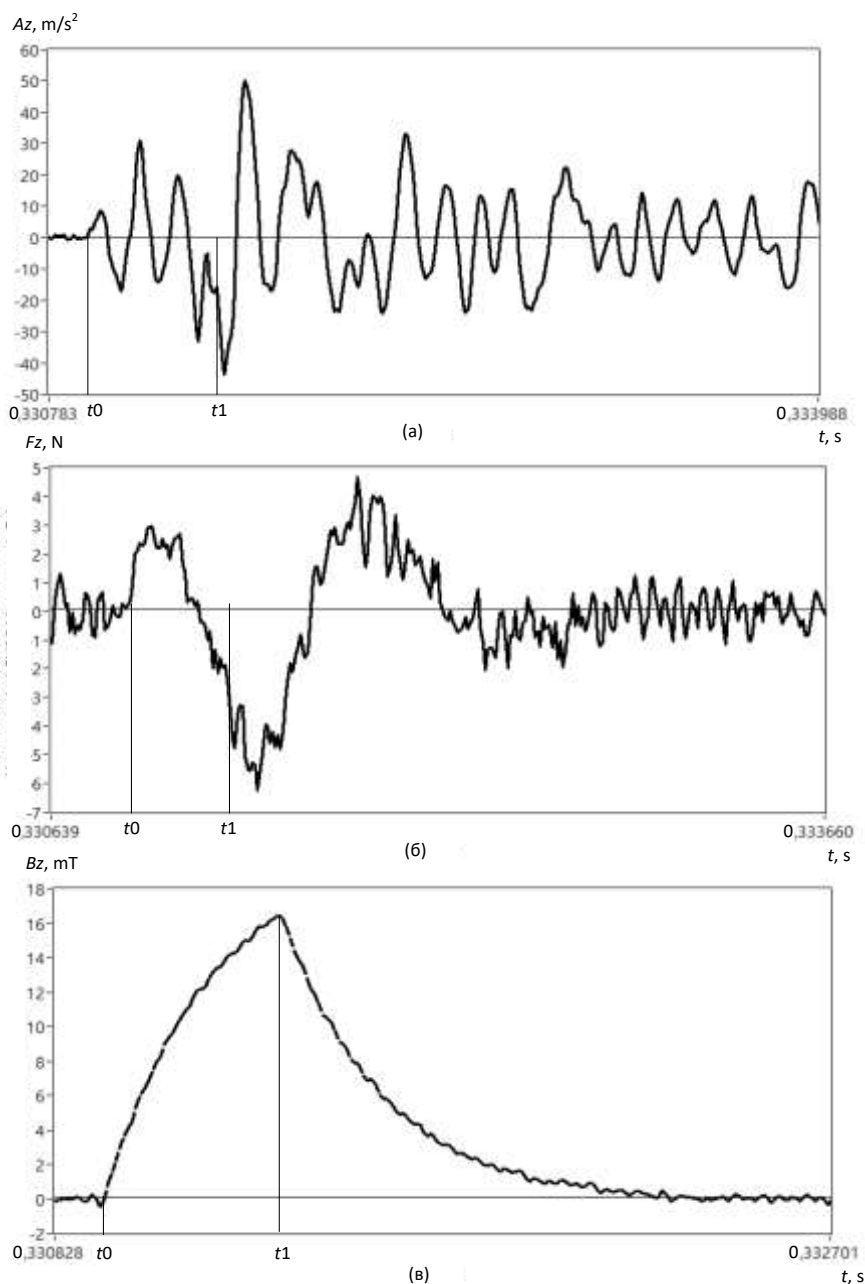


Рис. 4. Экспериментальные данные об осевом ускорении  $A_z$  – (а), динамической силы в осевом направлении  $F_z$  – (б) и магнитной индукции  $B_z$  – (в)

На рис. 4 приведены синхронные записи сигналов осевой компоненты ускорения, осевой динамической силы и величины магнитной индукции. Как и результаты, показанные на рис. 1, можно сделать вывод о возникновении в моменты начала переднего и заднего фронтов электрического импульса кратковременных ударных процессов. Полярность таких процессов зависит от полярности происходящего ступенчатого изменения электрического воздействия. Такое ударное воздействие можно объяснить взаимодействием магнитного поля  $B_R$  с радиальными токами. Такое взаимодействие описывается как продольная сила Ампера. Величина такой силы фиксируется датчиком динамической силы и определяется суммой возникающих

осевых сил во всех сечениях проводника, находящихся под активным электрическим воздействием. Аддитивное действие осевой силы от всех сечений обеспечивает получение большой амплитуды отклика. Полярность такого отклика однозначно определяется полярностью ступеньки. Такое ударное воздействие в направлении оси проводника генерирует продольные колебания материала в виде воного процесса, затухающего в течении последующего действия электрического импульса, а также после его окончания. Появление осевых колебаний вызывает также поперечные изгибные колебания, амплитуда которых может быть значительной, поскольку жесткость проводника в поперечном направлении сравнительно мала.

Выводы.

Предложена последовательность процессов в проводнике при воздействии электрического импульса, позволяющая объяснить появление полярного механического отклика в виде ударного возбуждения затухающих колебательных деформаций.

### Список использованных источников:

1. Батаронов И.Л. Механизмы электропластичности / Соросовский образовательный журнал, №10. 1999. – С. 93–99.
2. Суркаев А.Л., Усачев В.И., Кумыш М.М. Исследование миллисекундного электрического взрыва металлических проводников / Письма в ЖТФ. Т. 37. Вып. 23. 2011. – С. 97–104
3. Montilla-Montaña C.A., Jaramillo-Blandón J.S., Rodríguez-Valencia A.F. Influence of metal turning assisted with high density current pulses on surface hardness in an AISI/SAE 1045 steel / Scientia et Technica Año XXIV. V. 24. № 02. 2019. – P. 205–211
4. Demler E., Gerstein G., Dalinger A., Epishin A., Heidenblut T., Nürnberger F., Maier H.J. Influence of high current-density impulses on the stress-strain response and microstructural evolution of the single crystal superalloy CMSX-4 / Materials Research. V. 21. № 6. 2018. – P. 1–9.
5. Zhichao Cai Study on the orientation detection of surface cracks by electromagnetic acoustic emission / International Journal of Distributed Sensor Networks. V. 15(4). 2019. – P. 11.
6. Скворцов О.Б., Стащенко В.И., Троицкий О.А. Электропластический эффект и взаимодействие электрического импульса с проводником / Письма о материалах, Т. 11. № 4. 2021. – С. 473–478. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-4-473-478.
7. Троицкий О.А., Стащенко В.И., Скворцов О.Б., Савенко В.С., Самуйлов С.Д., Терещук В.С., Зайцев С.В., Иванов А.М. Интенсивная пластическая деформация металла при токовых и СВЧ - воздействиях. Новые данные и закономерности / Изд-во «Ким Л.А.». М.: 2020. – 342 с.
8. Парселл Э. Электричество и магнетизм. Берклевский курс физики / Т.2. Изд-во «Лань», 2005. – 444 с.

УДК 539.375+620.178.3+620.19

## УСТАЛОСТНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

**Сташенко В.И.**

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

**Скворцов О.Б.**

к.т.н., старший научный сотрудник Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

***Аннотация.** Рассмотрены процессы вибрационного нагружения электрического и электро-механического оборудования. Представлены рекомендации по выбору частотного диапазона контроля с учетом задания виброакустической диагностики и оценки усталостных повреждений. Отмечена роль высокочастотных вибрационных составляющих в указанных областях. Вклад высокочастотной вибрации оценивается с точки зрения синергизма двухчастотного нагружения, а также многоциклового и сверхмногоциклового усталости.*

***Ключевые слова:** эффект близости, высокочастотная вибрация, усталость, многоцикловое нагружение, вибропластический эффект, широтно-импульсное электрооборудование.*

## FATIGUE AND RELAXATION PROCESSES IN METALS UNDER ELECTRIC PULSED INFLUENCE

**Stashenko V.I.**

Ph.D., Leading Researcher, Institute of Mechanical Engineering A.A. Blagonravov RAS

**Skvortsov O.B.**

candidate of technical sciences, senior researcher, Institute of Mechanical Engineering. A.A. Blagonravov RAS

***Annotation.** The processes of vibration loading of electrical and electromechanical equipment are considered. Recommendations are presented on the choice of the frequency range of control, taking into account the setting of vibroacoustic diagnostics and the assessment of fatigue damage. The role of high-frequency vibrational components in these areas is noted. The contribution of high-frequency vibration is evaluated in terms of the synergy of two-frequency loading, as well as high-cycle and ultra-high-cycle fatigue.*

***Key words:** proximity effect, high-frequency vibration, fatigue, high-cycle loading, vibroplastic effect, pulse-width electrical equipment.*

Введение.



Относительно низкая механическая прочность таких конструкционных элементов как электропроводящие шины трансформаторов, линий передачи энергии, генераторов и электродвигателей делает необходимой контроль вибрационного состояния такого электрического и электромеханического оборудования. Для такого оборудования, работающего на промышленной частоте 50-60 Гц, типовыми являются вибрации на этой и удвоенной рабочей частотах, а также на их гармониках. Такие вибрации определяются эффектом близости, при котором деформирующие механические силы связаны с взаимодействием проводников с током и с возникающими при работе магнитными полями. В настоящее время мощное электрооборудование часто реализуется с использованием технологий частотного импульсного преобразования (рис. 1).

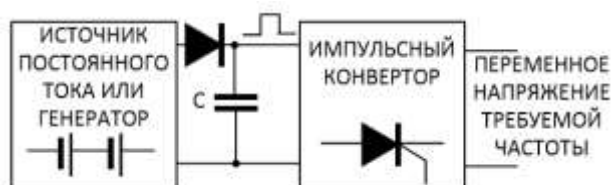


Рис. 1. Типичная структура преобразователя электрической энергии от с использованием импульсного ключевого преобразователя для источника постоянного тока (аккумулятора) или генератора переменного тока переменной частоты.

В таком оборудовании частотный диапазон электрических процессов оказывается существенно более широким. Это требует учета ряда дополнительных физических явлений.

В качестве примера можно привести проявление электропластического эффекта при котором электрические импульсы в проводящем материале существенно снижают порог пластической деформации, что может снизить прочность и надежность электропроводящих конструктивных элементов. При обработке металлов (рис. 2) этот эффект позволяет [1-4] повысить эффективность обработки, но в действующем оборудовании такие процессы крайне нежелательны.

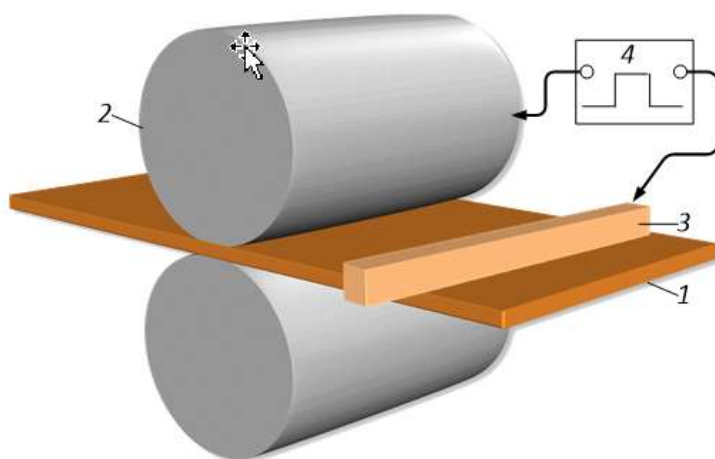


Рис. 2. Обработка при прокатке металлической заготовки 1 давлением инструмента 2 с применением электропластического эффекта. На шину 3 и инструмент 2 поступают электрические импульсы от генератора 4.

Другой пример можно связать с широким использованием в электротехническом и электромеханическом оборудовании контактных соединений. Особенность таких соединений состоит в в повышенном риске появления в них фреттинг-коррозии. Риски таких повреждений усиливаются возможным присутствии также электрохимической коррозии. Фреттинг коррозия в малоподвижных электрических соединениях усугубляется невозможность использования в них таких защитных прокладок и смазки. Фреттинг коррозия проявляется в условиях воздействия вибрационных процессов [5, 6].

Образование и развитие повреждений в конструкционных элементах связано с появлением высокочастотных вибрационных процессов. Эти процессы могут быть использованы при решении задач диагностики и поиска дефектов с применением методов акустической эмиссии и фреттинг-мониторинга. При этом частотный диапазон высокочастотных вибраций обычно существенно выше верхней граничной частоты оборудования вибрационного мониторинга и требует применения специальных технических решений [7, 8]. При таком мониторинге вклад высокочастотных вибраций может быть существенно недооценен.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

При экспериментах и мониторинге оборудования вибрация, как правило, оценивается по величине наблюдаемых перемещений (деформаций) или среднему уровню вибрационной скорости. На рис. 3 приведен пример записи сигналов ускорения и перемещения ударного механического процесса. Как видно из этих разных представлений одного и того же вибрационного процесса количество динамических циклов по ускорению может существенно превосходить соответствующее число циклов деформации с изменением знака.

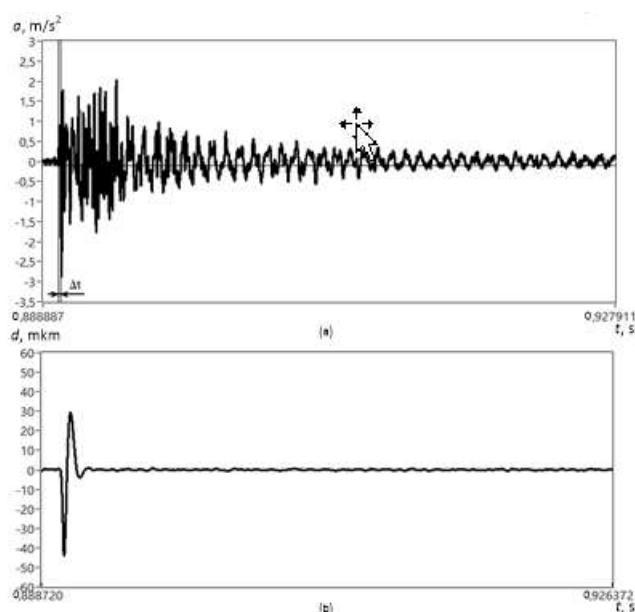


Рис. 3. Вибрационный отклик проводника на ударное воздействие (элемент обмотки электромотора).

Высокочастотные колебания величины ускорения могут иметь незначительную амплитуду в пересчете на соответствующее перемещение. Тем не менее присутствие таких аддитивных высокочастотных нагружений может сопровождаться весьма заметными уменьшениями циклической прочности материала [9-13].

Снижение циклической прочности в условиях полигармонического нагружения с высокочастотной аддитивной составляющей по ускорению предполагает изменение структуры систем вибрационного мониторинга оборудования, например, со структурой показанной на рис. 4. Измерительная система должна обеспечивать одновременное измерение как низкочастотной вибрации, так и высокочастотной вибрации. Обеспечить это с использованием только низкочастотных датчиков вибрации затруднительно, поскольку такие датчики имеют низкую частоту собственного резонанса и их использование в зарезонансной области не позволяет получить достоверные данные о вибрации. Применение только высокочастотных датчиков осложняется их низкой чувствительностью в области низких частот, но зато практически исключает возможность перегрузки высокими уровнями ускорения. Это обеспечивает повышенную достоверность работы системы противоаварийной защиты – СПАЗ.

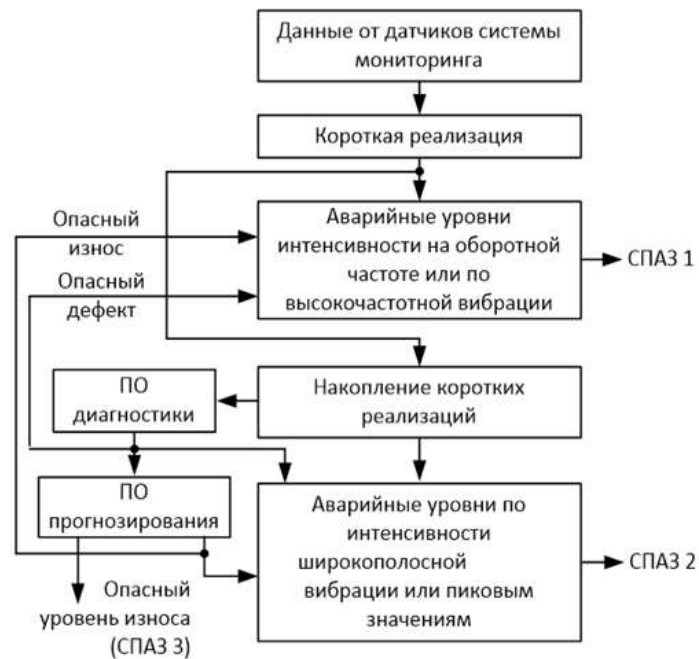


Рис. 4. Структура системы вибрационной противоаварийной защиты электромеханического оборудования

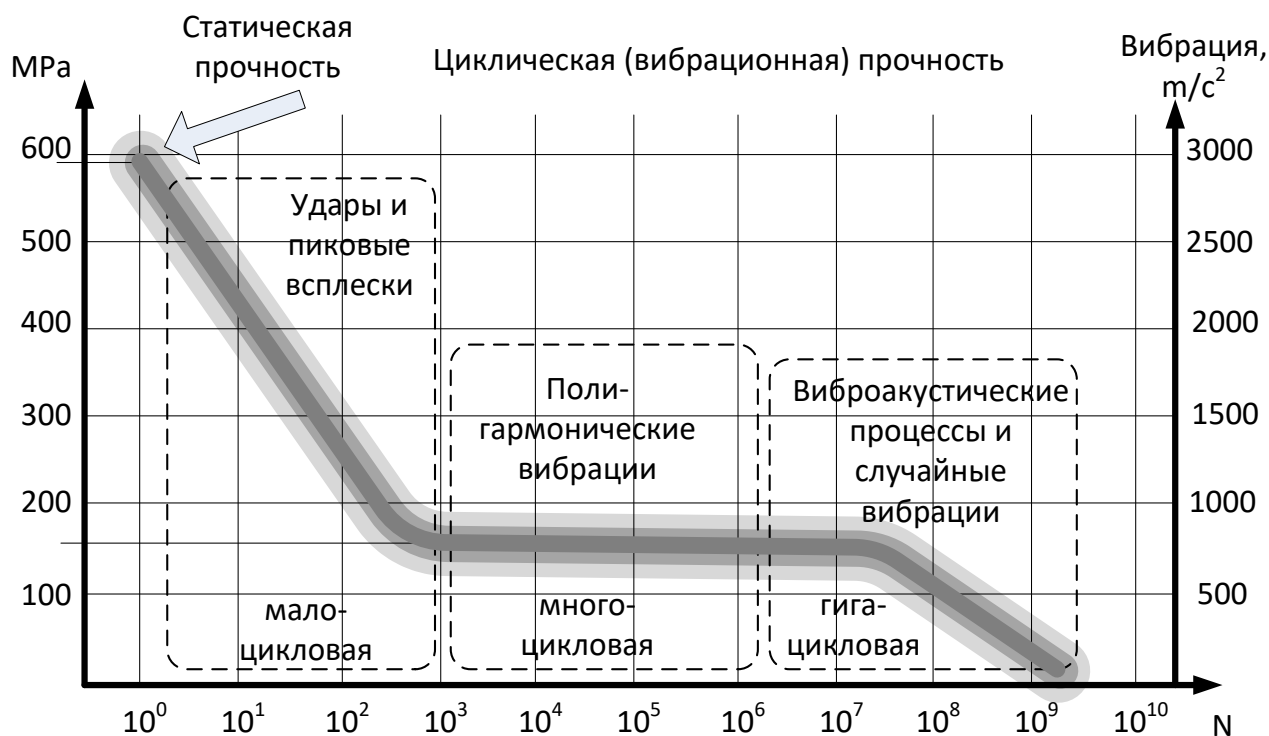


Рис. 5. Типовая зависимость предельных допустимых напряжений и ускорений в зависимости от числа циклов нагружения

Выводы.

Учет ускорений высокочастотной вибрации позволит снизить риски внезапных отказов за счет учета зависимости предельно-допустимых ускорений в случае многоциклового и сверхмногоциклового нагружения. Соответствующая зависимость в виде  $S-N$  диаграммы представлена на рис. 5. На данной диаграмме представлена эквивалентность величин механических напряжений и действующих ускорений [14].

#### Список использованных источников:

1. Троицкий О.А., Правоторова Е.А., Сташенко В.И., Скворцов О.Б. Магнито-механическое действие импульсного тока в проводнике // В сборнике: Живучесть и конструкционное материаловедение (ЖивКоМ - 2016). Труды конференции. 2016. С. 145-148.
2. Stashenko V.I., Skvorcov O.B., Troickij O.A. Design of mechanical properties of structural materials for power plant equipment // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 17. Сер. "17th International School-Conference "New Materials: Advanced Technologies"" 2020. С. 012021.
3. Троицкий О.А., Сташенко В.И., Скворцов О.Б. Возбуждение виброакустических колебаний в проводниках импульсными токами // В книге: Колебания и волны в механических системах. Материалы Международной научной конференции. 2017. С. 131-132
4. Троицкий О.А., Сташенко В.И., Скворцов О.Б. Вибрации проводников при пропускании импульсного электрического тока и неразрушающий контроль // Инженерный журнал: наука и инновации. 2018. № 3 (75). С. 12

5. Скворцов О.Б. Высокочастотная виброакустическая диагностика и мониторинг конструкционных материалов // Трибология – машиностроению: Труды XIV Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.П. Семёнова – М.: ИМАШ РАН, 2022. – 258-261 с.
6. Скворцов О.Б. Аппаратурное обеспечение контроля фреттинг-шума, акустической эмиссии и ультразвуковых измерений // Трибология – машиностроению: Труды XIV Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А.П. Семёнова – М.: ИМАШ РАН, 2022. – с. 254-257.
7. Скворцов О.Б. Перспективы развития нормативной базы и расширения вибрационного мониторинга роторного оборудования // Электрические станции. 2017. № 8 (1033). С. 46-53.
8. Скворцов О.Б. Вибрационный мониторинг компрессорного оборудования // Компрессорная техника и пневматика. 2017. № 6. С. 33-38.
9. Махутов Н.А., Гаденин М.М. Оценка ресурса при сочетании экстремальных малоцикловых и вибрационных воздействий // ...Динамика и прочность конструкций аэрогидроупругих систем. Численные методы. Труды четвертой Всероссийской научно-технической конференции – М.: ИМАШ РАН, 2017.- С. 40-41.
10. Бусько В.Н. Лабораторная установка для испытаний образцов на усталость с помощью бигармонического нагружения. Приборы и методы измерений. 2015;6(2):181-187.
11. Гаденин М.М. Исследование повреждаемости и долговечности конструкций при одно- и двухчастотных режимах нагружения на основе деформационных и энергетических подходов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017;83(6): С.44-51.
12. Романов А.Н. Проблемы материаловедения в механике деформирования и разрушения на стадии образования трещин: часть 15. методы и аппаратура для проведения исследований при высокотемпературном циклическом нагружении // Вестник научно-технического развития [www.vntr.ru](http://www.vntr.ru) № 7 (131), 2018 год. – С.27-40.
13. Аверюха г. г. Определение усталостной долговечности конструктивных элементов при бигармоническом процессе нагружения // Ученые записки ЦАГИ, том IV. 1973 С.85-96.
14. Ренитц Ю., Ленк А. Механические испытания приборов и аппаратов // Мир, М.: 1976. – 272 с.

УДК 54.057 + 661.868.2

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $\text{InGaMgO}_4$

**Янишевский А.В.**

Студент группы ТЛБО-01-20, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Кондратьева О.Н.**

Кандидат химических наук, научный сотрудник, Лаборатория термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Смирнова М.Н.**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Никифорова Г.Е.**

Научный сотрудник, Лаборатория термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

***Аннотация.** Предложена новая методика получения керамических материалов  $\text{InGaMgO}_4$ . В ее основе лежит реакция горения гелеобразной композиции, приготовленной на основе органического топлива и нитратов индия, галлия и магния. Исследована возможность получения этого оксида из стехиометрических композиций с крахмалом, поливиниловым спиртом, уротропином и глицином. Фазовый состав продуктов термического разложения до и после их термической обработки изучен с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Установлено, что в продуктах термолиза композиций с азотсодержащими топливами (уротропин и глицин) содержится нанокристаллический  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а при использовании крахмала и ПВС продукты термолиза рентгеноаморфны. Краткосрочный отжиг рентгеноаморфных прекурсоров ( $1300^\circ\text{C}$ , 4 ч) приводит к формированию однофазного порошка  $\text{InGaMgO}_4$  с микронным размером зерна ( $\approx 1\text{--}10$  мкм). В результате спекания ( $1400^\circ\text{C}$ , 10 ч) спрессованных заготовок из порошка  $\text{InGaMgO}_4$  получен керамический материал, имеющий относительную плотность  $\approx 86\%$  от теоретической.*

***Ключевые слова:** оксид индия-галлия-магния (IGMO), метод сжигания геля, высокодисперсный порошок, керамика*

## USE OF GEL COMBUSTION METHOD TO PRODUCE $\text{InGaMgO}_4$ CERAMIC MATERIAL

**Yanishovsky A.V.**

Student of group TLBO-01-20, The Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Kondrat'eva O.N.**

Researcher, PhD, Laboratory of thermal analysis and calorimetry, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS)

**Smirnova M.N.**

Senior researcher, PhD, Laboratory of thermal analysis and calorimetry, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS)

**Nikiforova G.E.**

Researcher, Laboratory of thermal analysis and calorimetry, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS)

**Abstract.** *A new technique for production of  $\text{InGaMgO}_4$  ceramic material has been proposed. It is based on the combustion reaction of a gel-like composition prepared on the basis of organic fuel and indium, gallium and magnesium nitrates. The possibility of obtaining this oxide from stoichiometric compositions with starch, polyvinyl alcohol, urotropine, and glycine has been studied. The phase composition of the thermolysis products before and after their thermal treatment was studied using the X-ray powder diffraction method. It was found that the thermolysis products of the compositions with nitrogen-containing fuels (urotropine and glycine) contain nanocrystalline  $\text{In}_2\text{O}_3$ , while when starch and PVA are used, the thermolysis products are X-ray amorphous. Short-term annealing of X-ray amorphous precursors ( $1300^\circ\text{C}$ , 4 h) leads to the formation of a single-phase  $\text{InGaMgO}_4$  powder with a micron grain size ( $\approx 1-10 \mu\text{m}$ ). A ceramic material obtained as a result of sintering ( $1400^\circ\text{C}$ , 10 h) of pressed workpieces from  $\text{InGaMgO}_4$  powder has a relative density of  $\approx 86\%$  of the theoretical.*

**Keywords:** *indium-gallium-magnesium oxide (IGMO), gel combustion method, fine powder, ceramics*

Одним из перспективных материалов для получения люминофоров красного [1] и оранжевого [2] свечения, способных работать, в том числе, при пониженных температурах ( $< 250 \text{ K}$ ), является оксид индия-галлия-магния  $\text{InGaMgO}_4$ . Традиционно данный материал получают твердофазным методом (температура отжига  $1300^\circ\text{C}$ , длительность 144 ч) из оксидов металлов [3]. В данной работе впервые предложен и апробирован способ получения керамического материала  $\text{InGaMgO}_4$ , основанный на сочетании метода сжигания геля с кратковременным высокотемпературным спеканием.

Для синтеза порошка  $\text{InGaMgO}_4$  были использованы металлические индий (марка Ин-0,  $\omega(\text{In}) = 99.998 \%$ ), галлий (марка Гл-1,  $\omega(\text{Ga}) = 99.9 \%$ ), магний (марка Мг 90,  $\omega(\text{Mg}) = 99.90 \%$ ) и азотная кислота (ос. ч. 18-4,  $\omega(\text{HNO}_3) = 70 \%$ ). В качестве топлива использовали крахмал (ч.д.а.), поливиниловый спирт (ПВС, марка 20/1, высший сорт), уротропин (х.ч., марка С, высший сорт) и глицин (х. ч.,  $\omega = 99.8\%$ ).

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Растворы нитратов металлов получали путем растворения металлических Ga, In, Mg в азотной кислоте. К раствору нитратов металлов добавлялось органическое топливо, затем раствор упаривался при постоянном перемешивании до состояния геля. Дальнейшее нагревание гелеобразных масс при  $\approx 90^\circ\text{C}$  приводило к их термическому разложению с образованием объемных порошков. Полученные порошки-прекурсоры измельчались в агатовой ступке. Часть прекурсора отбирали для исследования его фазового состава. Другая часть отжигалась в муфельной печи при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 4 часов на воздухе.

Фазовый состав (РФА) порошков до и после термической обработки изучали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ; Ni-фильтр; детектор LynxEye). Рентгенограммы получали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.0133^\circ$  и временем накопления  $0.5\text{с/шаг}$ . Полученные данные анализировали с помощью программного обеспечения Bruker TOPAS и электронной базы данных ICDD PDF-2. Для изучения морфологии и размеров частиц порошка  $\text{InGaMgO}_4$  использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ). Съемку РЭМ-изображений проводили на двулучевом сканирующем электронно-ионном комплексе FIB-SEM TESCAN AMBER X.

Анализ результатов РФА образцов до и после высокотемпературного отжига (Таблица 1) показал, что органическое топливо существенным образом влияет на фазовый состав продуктов реакции горения. При использовании органического топлива полимерной природы (крахмал и ПВС) получались рентгеноаморфные порошки, а в случае азотсодержащего топлива (уротропин и глицин) на дифрактограммах продуктов горения наблюдались рефлексы оксида индия. После отжига образцов, содержащих нанокристаллическую фазу  $\text{In}_2\text{O}_3$ , была получена смесь, состоящая из основной фазы  $\text{InGaMgO}_4$  и примесей в виде галлата магния  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  и оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ . При аналогичной термической обработке рентгеноаморфных прекурсоров образовалась чистая фаза  $\text{InGaMgO}_4$  (Таблица 1). Таким образом, можно сделать вывод, что использование топлив, обладающих полимерной природой, позволяет синтезировать беспримесный порошок  $\text{InGaMgO}_4$ . При этом длительность стадии термической обработки по сравнению с твердофазным способом удается сократить в 30 раз.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов термического разложения композиций с разными топливами до и после термической обработки

Топливо	Фазовый состав порошка	
	Прекурсор (без отжига)	Отжиг при $1300^\circ\text{C}$ / 4 ч
Крахмал ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) <sub>n</sub>	Рентгеноаморфный продукт	$\text{InGaMgO}_4$
Поливиниловый спирт ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ) <sub>n</sub>		
Уротропин ( $\text{CH}_2$ ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Нанокристаллический $\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{InGaMgO}_4$ (83 масс. %) $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ (13 масс. %) $\text{In}_2\text{O}_3$ (4 масс. %)
Глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		

По данным рентгенофазового анализа были рассчитаны параметры элементарной ячейки  $\text{InGaMgO}_4$ . Рентгенографическая (теоретическая) плотность  $\rho_{\text{theor}}$  равна  $5.550 \text{ г/см}^3$ . Характерный фрагмент кристаллической структуры оксида индия-галлия-магния показан на рис. 3(a).



На рис. 3(б) представлено РЭМ-изображение однофазного порошка  $\text{InGaMgO}_4$ , полученного с использованием крахмала. На зернах отожженного порошка хорошо видны/различимы тонкие «слои» – грани роста. Размер частиц порошка варьируется в пределах от  $\approx 1$  до 10 мкм. Похожими особенностями морфологии обладают оксиды из родственных гомологических рядов –  $\text{InBO}_3(\text{ZnO})_m$  ( $B = \text{Ga}, \text{Fe}; m = 1, \dots, n$ ) [4, 5] и  $\text{LuFeMgO}_4$  [6].

Формование порошка  $\text{InGaMgO}_4$  осуществляли путем холодного одноосного прессования в стальных пресс-формах на гидравлическом прессе под давлением 200 МПа при времени выдержки, равном 120 с. Полученные заготовки помещали в платиновый тигель и спекали на воздухе при 1400 °С в течение 10 часов. Плотность ( $\rho_{\text{obs}}$ ) спеченных таблеток, определенная по отношению их массы к геометрическому объему, составила 4.750 г/см<sup>3</sup>. Относительная плотность спеченного керамического материала, выраженная в процентах от  $\rho_{\text{theor}}$ , составила 86 %.

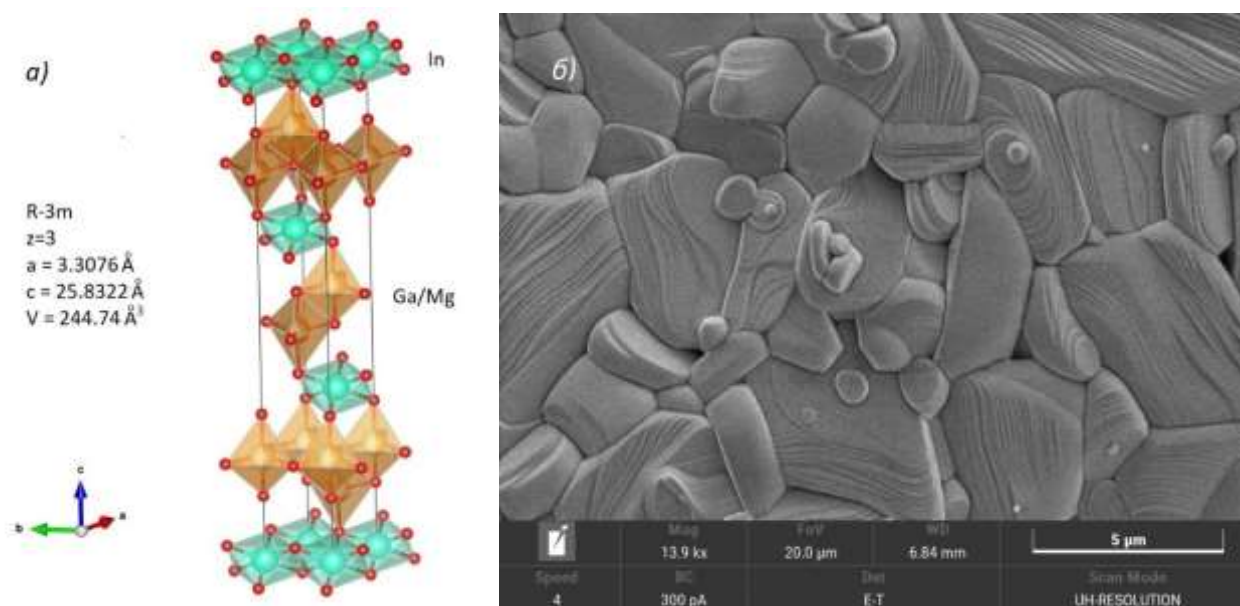


Рис. 1. (а) Элементарная ячейка кристаллической решетки  $\text{InGaMgO}_4$  (пр.гр.  $R-3m$ ); (б) РЭМ-изображение порошка  $\text{InGaMgO}_4$ , полученного с использованием крахмала в качестве топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-73-00185.

#### Список использованных источников:

1. Meng X., Wang Z., Qiu K., Li Y., Liu J., Wang Z., Liu S., Xue Li, Yang Z., Li P. Design of a novel near-infrared phosphor by controlling the cationic coordination environment / *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18, Iss. 8. – P. 4691–4700. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00672>
2. Blasse G., Dirksen G.J., Kimizuka N., Mohri T. The nature of the luminescence of compounds with  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$  structure / *Materials Research Bulletin*. – 1986. – V. 21, Iss. 9. – P. 1057–1062. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90221-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90221-7)

3. Kimizuka N., Mohri T. Spinel,  $\text{YbFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Yb}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$  types of structures for compounds in the  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{A}_2\text{O}_3 \cdot \text{BO}$  systems [A: Fe, Ga, or Al; B: Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, or Zn] at temperatures over  $1000^\circ\text{C}$  / *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 60, Iss. 3. – P. 382–384. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90290-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90290-7)
4. Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E., Razumov M.I., Khoroshilov A.V. Layered ceramics based on  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ : preparation and experimental investigation of high-temperature heat capacity and thermal conductivity / *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41, Iss. 13. – P. 6559–6566. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.063>
5. Qu W., Zhang X., Yuan B., Zhao L. Homologous layered  $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ : a new promising abradable seal coating materials / *Rare Metals*. – 2018. – V. 37, Iss. 2. – P. 79–94. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0978-6>
6. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В. Новый подход к получению  $\text{LuFeMgO}_4$  / *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68. – № 5. – С. 1–8. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>

УДК 678

## ОЦЕНКА РЕСТАВРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Карзакова В.С.**

студентка 4-го курса бакалавриата ИПТИП РТУ МИРЭА

**Баданюк С.Д.**

студентка 2-го курса бакалавриата ИПТИП РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена оценке ряда эпоксидных смол в качестве реставрационного материала для стекловидных эмалей. Оценена перспектива улучшения состава и свойств компаундов.*

***Ключевые слова:** эпоксидная смола, реставрация, стекловидная эмаль.*

## ASSESSMENT OF RESTORATION PROPERTIES OF RUS- SIAN-MADE EPOXY RESINS

**Kazakova V.S.**

4th year undergraduate student of IPTIP RTU MIREA

**Badanyuk S.D.**

2nd year undergraduate student of IPTIP RTU MIREA

***Annotation.** The work is devoted to the evaluation of a number of epoxy resins as a restoration material for vitreous enamel. The prospects of improving the composition and properties of compounds are evaluated.*

***Keywords:** epoxy resin, restoration, vitreous enamel*

Реставраторы часто сталкиваются с такой проблемой, что стекловидная эмаль ломается, выцветает, теряет блеск, а также происходят и другие повреждения. Многие объекты повреждаются, как и в перевозке, так и находясь в выставочных залах или хранилищах. Повреждение стекловидной эмали часто происходит из-за того, что этот материал достаточно хрупкий и «капризный». Он требует высокого профессионализма, практики и осторожности. Единого решения для этой проблемы до сих пор нет, так как один вариант может подходить к одному изделию, а к другому нет.

Техника эмалирования является древней и широко распространенной технологией, применяемой в ювелирном и декоративном искусстве. Эмали представляют собой прочное стекловидное покрытие, наносимое на поверхность металлического предмета и закрепляемое посредством высокотемпературного обжига. Предметы культурного наследия, выполненные в данной технике, представляют собой большую историческую ценность. С годами в стекловидных эмалях протекают структурные изменения, обуславливающие изменение цвета,

блеска, прозрачности, также возможны механические повреждения. Важно сохранять первоначальный облик предметов, обладающих культурной ценностью для дальнейших исторических исследований, а ряду предметов, разработка надежного реставрационного состава, позволит придать стабильный экспозиционный вид.

Многовековой опыт эмалиров был подробно описан в пособии «Техника художественной эмали, чеканки, ковки». Авторы А. В. Флеров, М. Т. Демина, А. Н. Елизаров, Ю. А. Шеманов привели подробные описания приготовления стекольной массы, подготовки подложки и нанесения на нее состава, свели в таблицы инструменты необходимых параметров [1].

Стекловидные эмали уникальны с точки зрения свойств: прозрачность, яркость, блеск, химическая стойкость, долговечность

В статье Adam K., Kruschke D., Mäder M., Müller W., Neelmeier Ch. «Каковы причины повреждения произведений искусства, покрытых эмалью» описано, что повреждения эмалевого слоя, сопровождающиеся потерей блеска поверхности, трещинами и отделениями мелких фрагментов, обусловлены воздействием химических факторов. Под влиянием влажности воздуха на поверхности эмали образуется бесщелочной гель, что вызывает напряжение, а как следствие – трещины. Химическая стойкость зависит от состава покрытия. Синяя прозрачная эмаль, являющаяся почти чистым силикатным стеклом с высоким содержанием щелочи демонстрирует наименьшую химическую стойкость и наибольшую подверженность потускнению [2].

В публикации Frischat G. H., Hellmond P., Wagner M. «Эмаль на драгоценном металле» причиной отслоения покрытия является недостаточное образование зубчиков на поверхности подложки. Это связано с повышенным содержанием серебра в сплаве, добавляемого для большей окислительной стойкости. Синие эмали склонны к образованию трещин, зеленые – к отслоению, а непрозрачные бирюзовые относительно прочные [3].

Реставрационный материал должен соответствовать следующим требованиям:

- Долговечность
- Высокие адгезионные свойства
- Инертность по отношению к материалу восстанавливаемого объекта
- Бесцветность и прозрачность
- Светостойкость
- Низкие напряжения при усадке
- Стойкость к биоразрушениям
- Защита объекта от влияния окружающей среды
- Обратимость

Помимо этого, важно оценить характер взаимодействия материала с пигментами, в нашем случае – диоксидом титана TiO<sub>2</sub>. Смесь должна иметь хорошую укрывистость и не искажать цвет пигмента [4].

Эпоксидные смолы подходят по многим параметрам:

- Очень высокая адгезия почти ко всем подложкам
- Высокая атмосферо-, влаго- и химическая стойкость
- Низкие усадки при отверждении.

Минусом является старение покрытия, проявляемое как изменение цвета и блеска.

Основной причиной старения полимерных материалов являются радикалы, образующиеся под воздействием УФ излучения. Энергия ультрафиолетовой радиации достаточна для того, чтобы разрушить межатомные связи. Это воздействие на макромолекулы способствует фотоокислительной деструкции, что приводит к охрупчиванию, выгоранию цвета и понижению всех механических и электрических свойств материала. Фотоокислительную деструкцию можно рассматривать как окислительную деструкцию, инициируемую радикалами, возникающими под действием ультрафиолетового излучения на полимер. В качестве фотостабилизаторов могут использоваться либо отражающие, либо поглощающие УФ излучение соединения [5].

В нашем исследовании мы постарались определить, подходят ли для восстановления стекловидных эмалей ряд образцов эпоксидной смолы. В современных условиях, взгляд был обращен на оптические смолы российского производства в сравнении с смолами производства Германии и Чехии.

Для отслеживания динамики изменения параметров цвета и блеска после испытания ультрафиолетовым излучением, мы будем применять сканер и блескомер. Сканы подготовленных образцов будем характеризовать в системе RGB. Использование сканов поможет стабилизировать освещение и упростить анализ изображения. Подробное описание всех аспектов колориметрии содержится в книге «Цвет в науке и технике» Д. Джадда и Г. Вышецкого [6].

Из данного пособия следует, что блеск – степень гляцевитости, резкость отраженного изображения при котором уступает резкости глянцевого зеркала. Измеряется с помощью блескомера при трех углах падения светового луча 20°, 60°, 85°. Потери блеска в первую очередь обусловлены дефектами поверхности: царапинами, выбоинами, пузырями др.

Система описания цветов RGB записывает любой цвет как три других линейно-независимых цвета:  $C=R [R] + G [G]+ B [B]$ , где R, G и B – количества основных цветов [R] - красный, [G] - зеленый и [B] - синий соответственно.

Величины световых потоков  $\Phi_i$  были специально подобраны таким образом, чтобы три основных цвета, взятые в равных количествах, давали в сумме единичный белый цвет «E»:  $[R]+[G]+[B]=E$ . Данная система наиболее распространена для оценки цвета цифровых изображений. Подробно теория RGB описана в конспекте лекций по колориметрии Лаврухина Д.В. [7].

В качестве методов выбраны:

- Оценка стойкости к УФ-воздействию по ГОСТ 9.401-2018.
- Оценка блеска по ГОСТ 31975-2017 (ISO 2813:2014) с использованием блескомера Elcometer 480 Модель T 20/60/85°.
- Оценка цвета полимерного покрытия по шкале RGB.
- Оценка краевого угла смачивания и энергии поверхностного натяжения с помощью установки для определения краевого угла смачивания Kruss DSA 25.
- Оценка твердости по ГОСТ 24621-91 (ISO 868-85) с использованием прибора для измерения твердости материалов по Шору.
- Оценка адгезии методом решетчатых надрезов по ГОСТ 31149-2014 с использованием многолезвийного ножа-адгезиметра Константа КН1.
- Оценка толщины покрытия при помощи толщиномера покрытий ВТ-201.

Алгоритм подготовки образца:

1. Пластину основу марки М1 ошкуриваем, обезжириваем
2. Подписываем пластину с изнаночной стороны
3. Взвешиваем компоненты смолы А и Б на аналитических весах, перемешиваем
4. Наносим прозрачную смолу на медную и пленочную основы
5. Добавляем белый пигмент  $TiO_2$  10% по массе, размешиваем
6. Наносим окрашенный состав на медную и пленочную основы
7. Ждем отверждения

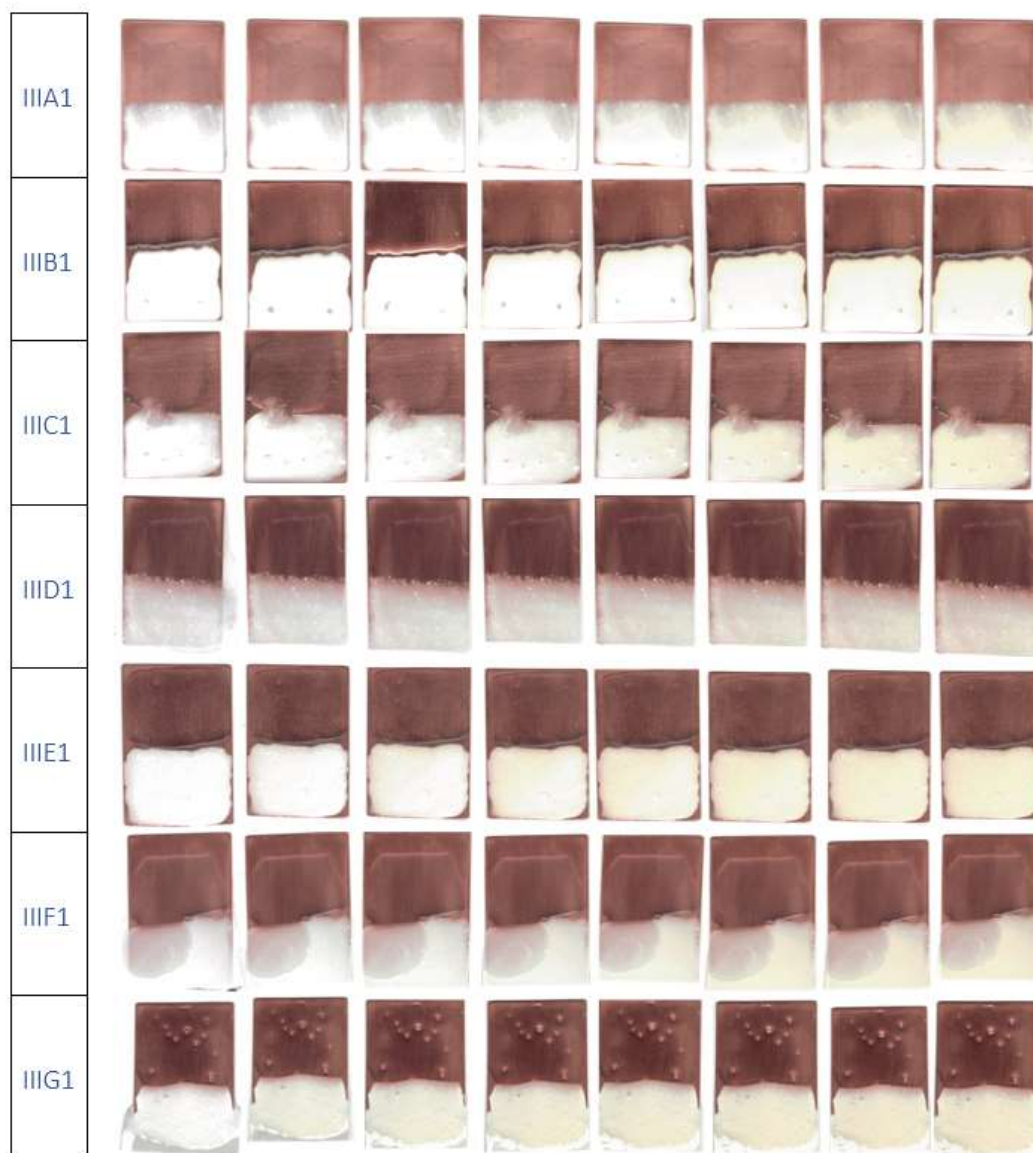
Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов описаны в ГОСТ 9.401-2018. Одно испытание представляет цикл из 9 четырехминутных облучений с промежуточным отдыхом.

Завершены 7 испытаний, сняты 8 серий измерений. На рис. 1 показано как менялись образцы с течением испытания.

В ходе проведенных ускоренных испытаний полимерных покрытий определен ряд композиций, показавших удовлетворительную стойкость к атмосферному воздействию. Для данных составов отмечены удовлетворительные значения укрывистости, твердости, адгезии, усадки в процессе отверждения, а также минимальное изменение: цвета, блеска, прозрачности.

Составов, вообще не изменивших свои характеристики, отмеченных в качестве основных для оценки их пригодности для использования в качестве реставрационных материалов, на данный момент не удалось разработать.

Выводы: представляет интерес продолжение научных поисков по оптимизации состава полимерной композиции посредством введения эффективной добавки повышающей стойкость к УФ-воздействию.



*Рисунок 1: Сканы образцов в ходе проведения испытаний*

#### **Список использованных источников**

1. "Техника художественной эмали, чеканки, ковки" А. В. Флеров, М. Т. Демина, А. Н. Елизаров, Ю. А. Шеманов 191 с.
2. Сайт ГосНИИР. Каковы причины повреждения произведений искусства, покрытых эмалью. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gosniir.ru/library/annotations/researches/ceramic/db076f0d-ae78-4631-bd55-2065e2cabefb.aspx> (дата обращения 17.03.2017)
3. Сайт ГосНИИР. Эмаль на драгоценном металле. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gosniir.ru/library/annotations/researches/ceramic/23f3631b-17eb-4b18-981f-a77934a24ddc.aspx> (дата обращения 17.03.2017)
4. ФЕДОСЕЕВА Т. С. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕСТАВРАЦИИ ЖИВОПИСИ И ПРЕДМЕТОВ ПРИКЛАДНОГО ИСКУССТВА. – Москва Рио Гос-НИИР, 1999. – 120с.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

---

5. Учебное пособие "Полимерные материалы: свойства, практическое применение М. А. Мельниковой".
6. Цвет в науке и технике Д.Джадд Г. Вышецкий 1978г. 296 с.
7. Конспект лекций по колориметрии Лаврухин. Д.В. Москва ГОУВПО "РГУТИС" 2008г.



УДК 621.382

## НЕУГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

**Коновалов Е.П.**

аспирант, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ  
МИРЭА

***Аннотация.** Интерес к графену в качестве нового материала для микро- и нанoeлектроники с каждым годом лишь растёт. Однако отсутствие у него запрещённой зоны может существенно ограничивать его применение в электронике современной электронике, что может потребовать модификации графена различными элементами (например, Al). Поэтому имеет смысл искать и другие двухмерные материалы с необходимой зонной структурой для биосенсоров носимых устройств, умной одежды и медицинских приборов, используемых людьми в повседневной жизни. Данная статья рассматривает последние тренды в разработке сенсоров на основе борофена, силицена и фосфорена.*

***Ключевые слов:** нанoeлектроника, неуглеродные материалы, борофен, силицен, фосфорен*

## NON-CARBON NANOMATERIAL FOR MICRO- AND NANOE- LECTRONICS

**Konovalev E.P.**

Postgraduate, The Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA –  
Russian Technological University

***Annotation.** Graphene has been of immense interest for its interesting electronic properties, such as being a zeroband gap semiconductor. However, to be able to usefully employ graphene for electronics and electronic-transduction system sensors and biosensors, one needs to open this band gap. This proves to be challenging on reproducible, scalable way. There are other 2D monoelemental materials that exhibit useful band gap and which can be used for sensors for wearable electronics, smart clothes and biomedical devices. Here we discuss trends in the development of sensors based on borophene, silicone and phosphorene.*

***Keywords:** nanoelectronics, non-carbon materials, borophene, silicone, phosphorene*

Открытие новых 2D-моноэлементных материалов с экстраординарными физическими, механическими, тепловыми, оптическими и электронными свойствами привело к множественным рассуждениям об их потенциальных применениях в различных областях техники, стоящих на острие передового прогресса. Столь огромному вниманию одноэлементные двумерные материалы обязаны своим уникальным свойствам. Одними из таких материалов являются борофен, силицена и фосфорен. Они обладают большой площадью поверхности, структурной анизотропией, настраиваемой шириной запрещенной зоны и высокой подвижностью носителей. Они вызывают растущий интерес исследователей в области сенсоров для носимой электроники и других умных устройств, а также в области хранения и преобразования энергии. Хотя данные материалы широко изучаются в рамках теоретических подходов, многие их физические характеристики еще предстоит проанализировать экспериментально. В этой обзорной статье даётся теоретическая и экспериментальная информация о актуальных работах, связанных с практическим применением 2D-наноструктурированных материалов на основе борофена, силицена и фосфорена. Такие наноматериалы стали отличными альтернативами графену.

2D-наноструктурированные материалы состоят из тонких слоев, которые могут иметь толщину не менее одного атомного слоя. Эти атомы функционируют иначе, чем внутренние атомы. Итак, поведение 2D-наноматериалов меняется при увеличении числа поверхностных атомов. 2D-наноматериалы являются одними из самых новых материалов в области электрохимических приложений. Эти материалы эффективно повысили эффективность устройств электрохимического преобразования энергии, датчиков и накопителей. Выявлено, что двумерные наноматериалы имеют огромную площадь поверхности, которая соответствует требованиям компетентных электрохимических приложений. Листы 2D-наноматериалов атомарной толщины привлекли огромное внимание исследовательского сообщества благодаря своим замечательным физическим, химическим, термическим, механическим и электронным свойствам [1-3].

Одним из таких двумерных материалов является борофен. Он демонстрирует эластичность в плоскости и идеальную механическую прочность, что делает его прочнее графена и даже более гибким в некоторых конфигурациях. Анизотропные металлические свойства борофена и нулевая запрещенная зона сильно отличаются друг от друга. Большинство исследовательских работ по борофену пока носит теоретический характер, однако в последнее время появляются и отчёты об экспериментальных работах.

Как более легкий 2D-металл, борофен является эффективным материалом для хранения водорода и может привести к высоким пределам хранения водорода. В различных обзорах обсуждалось, что борофен может повысить чувствительность газовых сенсоров за счет его хорошей электропроводности и связанных с ним электронных свойств из-за его замечательного взаимодействия с молекулами газа [4-6]. Газ, проходящий через борофен, изменяет электронную проводимость материала, тем самым предоставляя важную информацию, связанную с токсичными газами. Можно ожидать, что у борофена большое будущее в области накопления энергии, оптоэлектроники, наносенсоров и нанoeлектроники.

Кроме того, борофен (как и другие двумерные материалы) может найти применение во многих других перспективных областях сенсорики, одной из которых является обнаружение и адсорбция газа, вследствие их высокого отношения поверхности к объёму и высокой поверхностной активности. Важно понимать, что связь между молекулами борофена и адсорбированного газа признает установленные перспективы устройств обнаружения бора. Метод расчета некоторых второстепенных целевых газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NH}_3$  проводится в одном

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

слое борофена на основе расчетов первых принципов DFT (Теория функционала плотности), который исследует их наилучшую ориентацию, наилучшее расположение и соответствующую энергию связи. Результаты показывают, что энергия связи зависит от измерения импульса заряда между молекулами газа и монослоем борофена. Если же сравнивать с другими двумерными материалами, такими как графен, фосфорен и MoS<sub>2</sub>, результаты показывают, что в случае борофена адсорбция газа выше [7]. Следовательно, значение переноса заряда указывает на более высокую эффективность последнего.

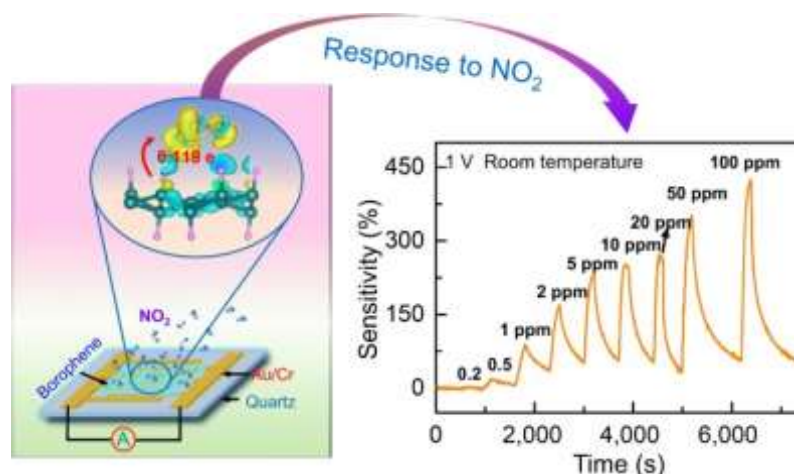


Рис. 1. Схематическое изображение сенсора газа на основе борофена и его характеристики отклика [8].

Однако датчики газа на основе двумерных материалов имеют некоторые недостатки в виде плохой стабильности на открытом воздухе и медленного динамического отклика. Недавно было теоретически предсказано, что борофен обладает превосходными характеристиками обнаружения газов, особенно диоксида азота (NO<sub>2</sub>). До недавнего времени о свойствах борофена обнаруживать газ до сих пор не сообщалось экспериментально. Однако в работе Хоу [8] было показано, что резистивное сенсорное устройство на основе борофена демонстрирует высокую чувствительность, быстрый отклик, высокую селективность, хорошую гибкость и долговременную стабильность. Было установлено, что датчик, показанный на рис.1, имеет большой диапазон обнаружения от 200 ppb до 100 ppm, быстрое время отклика 30 с и время восстановления 200 с при комнатной температуре, что значительно превосходит устройства такого типа из других материалов. Лежащий в основе борофена механизм восприятия NO<sub>2</sub> раскрывается расчетами *ab initio*. В соответствии с теоретическими предположениями также было экспериментально подтверждено, что датчик на основе борофена обладает уникальной селективностью к NO<sub>2</sub> по сравнению с другими распространенными газами. Кроме того, датчик также демонстрирует превосходную гибкость и стабильность при различных углах изгиба. Это исследование показывает отличные электронные и сенсорные характеристики борофена, что указывает на то, что он имеет большое потенциальное значение в будущем.

Высокопроизводительная фотонная энергонезависимая память, сочетающая в себе как хранилище данных и фотосенсор одновременно, может обладать достаточно низким энергопотреблением и энергоэффективностью операций чтение-запись. Теоретически и экспериментально доказано, что гетероструктура обладает синергетическим эффектом между двумя материалами, что может привести к многообещающим электронным и оптическим

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

свойствам для современных оптоэлектронных устройств. В работе Лиу [9] говорится о получении такого типа гетероструктур на основе борофен-ZnO (рис. 2) и их применении в качестве широкополосной фотонной энергонезависимой памяти. Память демонстрирует хороший коэффициент переключения ( $5 \times 10^3$ ) и долговременную стабильность (3600 с), превосходящие таковые у конкурентов на основе квантовых точек из чистого борофена или ZnO. Установлено, что память обладает широким диапазоном светового отклика (от 365 нм до 850 нм). Кроме того, напряжение SET (запись) будет уменьшаться, когда устройство подвергается воздействию света, что можно объяснить разделением дырок и электронов при ускорении образования вакансионной проводящей нити. Эта работа не только обеспечивает многообещающий материал для фотоэлектрической информации следующего поколения, но также прокладывает путь памяти на основе борофена к устройствам хранения данных.

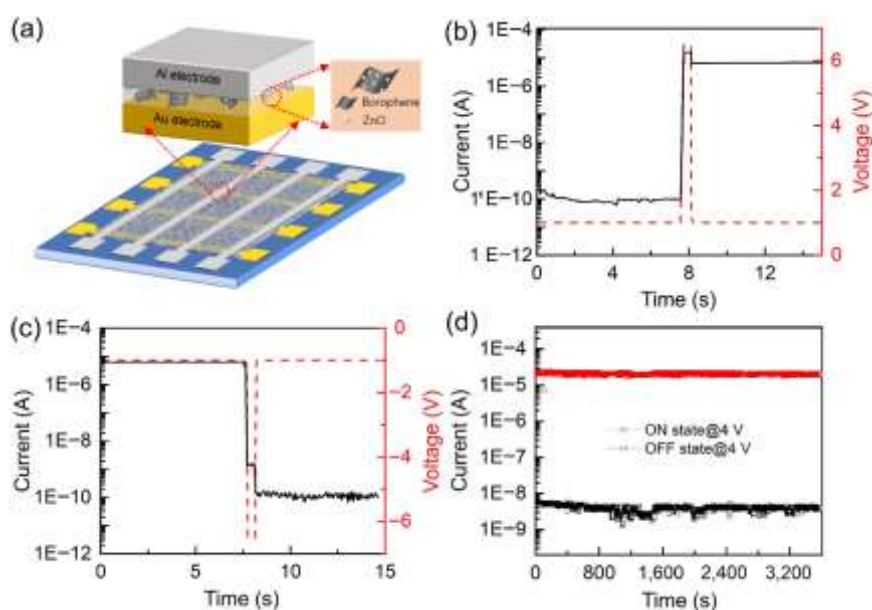


Рис. 2. Вид и характеристики памяти на основе гетероструктур борофен-ZnO: (a) Схематическое изображение памяти гетероструктуры (a); характеристики переключения циклов устройства при операции SET (запись) (d) и RESET (стирание) (e) соответственно. (f) Кривая удерживания устройства во включенном состоянии и выключенном состоянии при напряжении считывания 4 В [9].

С момента своего первого открытия в 2014 году 2D-черный фосфор (2D-ЧФ), также известный как фосфорен, привлек большое внимание. Уникальная однослойная гофрированная структура придает 2D ЧФ уникальные характеристики. Это способствует его потенциалу в различных областях применения, таких как катализаторы, датчики и накопители энергии. В основном фосфорен исследуется в качестве электродного материала для повышения эффективности устройств накопления энергии, поскольку он имеет большую площадь поверхности, высокую теоретическую удельную теплоемкость и хорошую электропроводность. Однако различные исследователи не прекращают своих попыток найти применение фосфорена и в других областях.

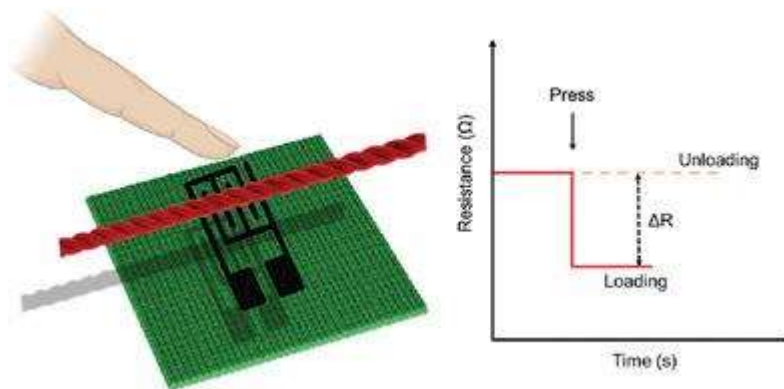


Рис. 3. Пример датчика давления на основе нанокompозита фосфорен-золота и его потенциальный отклик [11].

В исследовании Вена [11] был разработан полностью тканевый гибкий и пригодный для повседневной носки датчик давления на основе нанокompозитов фосфорен-золото (BP-AuNC). Датчик, схематично изображённый на рис. 3 состоит из пары встречно-штыревых углеродных электродов с трафаретной печатью и тканевого электрода, декорированного BP-AuNCs. Благодаря микроструктуре волокон ткани и уникальным свойствам BP-AuNC разработанный датчик давления обладает превосходной пьезорезистивностью, включая высокую чувствительность до  $0,372 \text{ кПа}^{-1}$  ( $0 - 1,5 \text{ кПа}$ ), быстрое время отклика в 24 мс, стабильность и долговечность (более 4000 циклов), а также, что немаловажно, стойкость к стирке. Столь отличные характеристики гибкого датчика давления позволяют обнаруживать и отслеживать совсем незначительные сигналы движения человеческого тела в реальном времени такие как пульс и частоту дыхания. Стоит отметить, что производство описанного тканевого датчика давления не является сложным процессом. способен обеспечить высокую чувствительность при хорошем времени отклика, удобстве ношения, стабильности и надежности, демонстрируя его большой потенциал для умной носимой электроники.

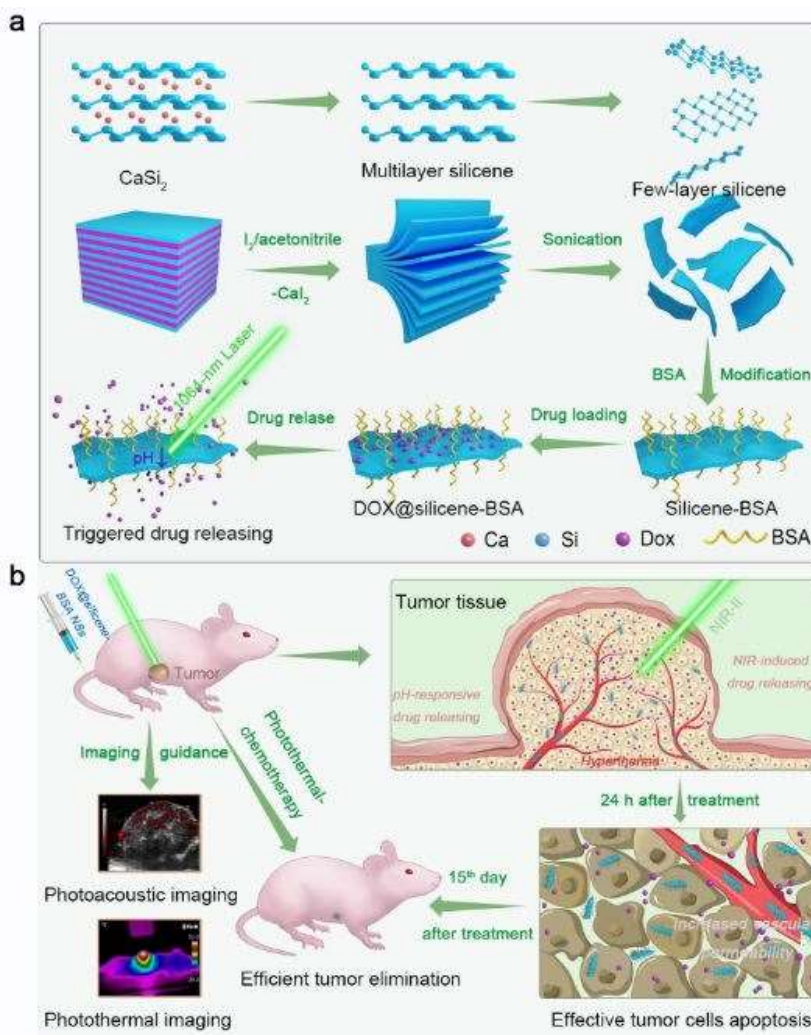


Рис. 4. Схематическое представление: (а) синтетического процесса 2D DOX@силицен-BSA НЛ и высвобождения лекарства в ответ на стимулы как с помощью внутреннего pH, так и внешнего света ближнего инфракрасного диапазона; и (b) DOX@ силицен-BSA НЛ в качестве тераностических агентов для фотоакустической визуализации под контролем синергетической фототермической/химиотерапии [12].

Силицен, являющийся двумерный (2D) аллотропом кремния, в основном используется в области электроники и энергетических устройств, однако его область этим не ограничивается. Например, в работе Вана [12] изучается возможность применения высокоэффективной фотонной наноплатформы для доставки лекарств на основе двумерных ультратонких силиконовых наноллистов (DOX@силицен-BSA НЛ) в отношении эффективной загрузки химиотерапевтических препаратов (количество емкости в весовых процентах: 137,0 %), выделяя при этом цитозольную эффективность доставки лекарственного средства (пространственно-временное высвобождение лекарственного средства, запускаемое изменением pH) и фотонную гипертермию, активируемая внешним облучением светом в ближнем инфракрасном диапа-

зоне ( $\eta = 19,7\%$ ), таким образом, обеспечивая потенциальные синергетические химиотерапевтические и фототерапевтические результаты. Клеточный эндоцитозный механизм этих наночастиц в раковых клетках был всесторонне изучен и обеспечивает существенное понимание нанобиовзаимодействий наночастиц на основе силицена или других появляющихся двумерных наноструктур. Заметное подавление роста опухоли было достигнуто за счет синергической химиотерапии и фотонной гипертермии с незначительными побочными эффектами и ожидаемой способностью к деградации, что позволило устранить несколько фундаментальных барьеров нанотерапии, связанной с онкологией. В этой работе рассматривается силицен, достоинства которого включают в себя достоинства такие факторы, как высокая удельная площадь поверхности, двумерная топология, внутренняя чувствительность к физическим/химическим раздражителям и полная биodeградации и биобезопасность. Данная двумерная аллотропная модификация кремния рассматривается в качестве многообещающей альтернативы следующего поколения традиционным биоматериалам, используемым в клинической медицине.

### **Выводы**

В данной работе были показаны лишь некоторые выбранные примеры, описывающие текущие тренды в сфере электроники для применения в различных областях инженерии. Многие потенциальные применения сверхтонких двумерных материалов для сенсоров и биосенсоров на основе борофена, силицена и фосфорена с каждым годом всё расширяются. Проводятся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования по использованию таких материалов для сенсоров носимых приборов, умной одежды, аккумуляторов водорода и других устройств. Хотя такие сенсоры зачастую легки в экспериментальном производстве, полноценное серийное пока под большим вопросом вследствие малой стабильности и высокого разброса характеристик готовых устройств. Данную проблему ещё предстоит решить в будущем. Однако, несмотря на это, даже такие неидеальные, но уже рабочие устройства показывают превосходные характеристики, превосходящие оные у сенсоров, построенных на основе традиционных материалов.

### **Список использованных источников:**

1. Mphuthi N., Sikhwivhilu L., Ray S. S. Functionalization of 2D MoS<sub>2</sub> nanosheets with various metal and metal oxide nanostructures: their properties and application in electrochemical sensors //Biosensors. – 2022. – Т. 12. – №. 6. – С. 386.
2. Maleki A. et al. Biomedical Applications of MXene-Integrated Composites: Regenerative Medicine, Infection Therapy, Cancer Treatment, and Biosensing //Advanced Functional Materials. – 2022. – Т. 32. – №. 34. – С. 2203430.
3. Han C. et al. 2D boron nanosheet architectonics: opening new territories by smart functionalization //Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – Т. 10. – №. 6. – С. 2736-2750.
4. Yu E., Pan Y. Exploring the hydrogen evolution catalytic activity of the orthorhombic and hexagonal borophene as the hydrogen storage material //Electrochimica Acta. – 2022. – Т. 435. – С. 141391.
5. Lu S., Zhang S., Hu X. Ab Initio Study of High-Capacity Hydrogen Storage in Lithium-Shrouded Honeycomb Borophene Oxide Nanosheet //The Journal of Physical Chemistry C. – 2022.

6. Sadili A. H. et al. Dimer-hydrogen adsorption process on borophene  $\beta$  12 surfaces for hydrogen storage application //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2652. – №. 1. – С. 040009.
7. Chen G. X. et al. Sensing properties of nonmetal doped blue phosphorene toward NO and NO<sub>2</sub> molecules: A first-principles study //International Journal of Quantum Chemistry. – 2022. – Т. 122. – №. 15. – С. e26919.
8. Hou C. et al. Borophene gas sensor //Nano Research. – 2022. – С. 1-8.
9. Liu R. et al. Borophene-ZnO heterostructures: Preparation and application as broadband photonic nonvolatile memory //Nano Research. – 2022. – С. 1-8.
10. Li W. et al. Ultrafast and directional diffusion of lithium in phosphorene for high-performance lithium-ion battery //Nano letters. – 2015. – Т. 15. – №. 3. – С. 1691-1697.
11. Weng X. et al. Facile Fabrication of an Ultrasensitive All-Fabric Wearable Pressure Sensor Based on Phosphorene-Gold Nanocomposites //Advanced Materials Interfaces. – 2022. – Т. 9. – №. 13. – С. 2102588.
12. Wang F. et al. Potentiated cytosolic drug delivery and photonic hyperthermia by 2D free-standing silicene nanosheets for tumor nanomedicine //Nanoscale. – 2020. – Т. 12. – №. 34. – С. 17931-17946.



УДК 620.179.14

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ПРОЦЕСС СМЕЩЕНИЯ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ ВНУТРИ ФЕРРОМАГНЕ- ТИКА**

**Головченко Д.А.**

аспирант кафедры КБ-6 «Приборы и информационно-измерительные системы», Института  
кибербезопасности и цифровых технологий, РТУ МИРЭА

**Сандуляк А.А.**

д.т.н., профессор кафедры КБ-6 «Приборы и информационно-измерительные системы», Ин-  
ститута кибербезопасности и цифровых технологий, РТУ МИРЭА

**Сандуляк Д.А.**

к.т.н., доцент кафедры КБ-6 «Приборы и информационно-измерительные системы», Инсти-  
тута кибербезопасности и цифровых технологий, РТУ МИРЭА

***Аннотация:** Проблема повышения надёжности и долговечности работы ответственных из-  
делий связана с возможностью управления и оценки остаточных напряжений (ОН) на всех  
этапах технологического процесса их производства и эксплуатации. Существуют различные  
подходы к повышению усталостной прочности. Оценка смещения доменных границ внутри  
ферромагнитного материала ведет к своевременным и корректным выбраковкам изделий,  
узлов, которые являются важными в разных областях жизнедеятельности человека: маши-  
ностроительная, авиационная, военная.*

***Ключевые слова:** эффект Баркгаузена, остаточное напряжение, усталость металла, нераз-  
рушающий контроль, доменная граница, ферромагнетик, пластическое деформирование*

## **INFLUENCE OF MECHANICAL STRESSES ON THE PROCESS OF DIS- PLACEMENT OF DOMAIN WALLS INSIDE A FERROMAGNET**

**Golovchenko D.A.,**

graduate student

head of department "Instruments and information-measuring systems" Institute of Cybersecurity  
and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Sandulyak A.A.,**

Dr.Sc., professor,

head of department "Instruments and information-measuring systems" Institute of Cybersecurity  
and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Sandulyak D.A.**

candidate of technical sciences

head of department "Instruments and information-measuring systems" Institute of Cybersecurity and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Annotation.** Availability of various approaches to increase fatigue strength. Evaluation of domain boundaries inside a ferromagnetic material is associated with the need and correct culling of objects, nodes that are important in various areas of human life: engineering, aviation, military.

**Keywords:** Barkhausen effect, residual stress, metal fatigue, non-destructive testing, domain wall, ferromagnet, plastic deformation.

### Введение

Проблема повышения надёжности и долговечности работы ответственных изделий связана с возможностью управления и оценки остаточных напряжений (ОН) на всех этапах технологического процесса их производства и эксплуатации. Проработка вопросов, связанных с ОН включает в себя: анализ влияния ОН на эксплуатационные характеристики изделий; изучение причин возникновения и динамики измерения ОН в заготовках от одной технологической операции к другой; анализ ОН вследствие технологической наследственности; создание и применение методов и средств контроля ОН адекватны по чувствительности доступным отклонениям от регламентируемой величины; разработка способов воздействия на величину и распределение ОН с целью снижения их негативного влияния на эксплуатационные характеристики изделий [1, 2, 3].

Остаточные напряжения связаны с упругими деформациями, существующими в изделии после полного прекращения внешних воздействий, являются следствием реализации неоднородностей и неравномерностей разных видов и масштабов, присущих практически всем способам металлообработки, и участвуют, в той или иной мере, во всех процессах и явлениях, происходящих в металле на макро- и микроуровнях.

### Роль остаточных напряжений в технологии производства и методы повышения усталостной прочности

Положительное влияние на эксплуатационные и ресурсные характеристики металлоизделий оказывают сжимающие ОН: так, возникающие при некоторых видах обработки поверхностным пластическим деформированием напряжения способствуют повышению малоцикловой выносливости конструкционных сталей.

Сжимающие ОН существенную роль играют в технологии производства и в эксплуатации высокопрочных валов, т.к. торсионные валы системы подрессоривания гусеничных машин или стоек шасси летательных аппаратов, работающих в тяжёлых условиях циклического и повторно-статического нагружения. Это обосновывает выбор вида сталей при их производстве с высоким уровнем прочностных и пластических свойствами. К таким материалам относятся среднеуглеродистые легированные стали 45ХНМФА, 30ХГСН2А.

Эффективным методом повышения усталостной прочности при изготовлении и ремонте изделий из этих сталей является применение технологических операций, приводящих к пластическому деформированию поверхностных слоёв металла. К последним относятся различные статические и динамические методы поверхностного пластического деформирования (ППД): обработка дробью, виброобработка, обкатывание и раскатывание шариками и роликами, алмазное выглаживание и пр. Достижение требуемых эксплуатационных свойств изделий определяется выбором оптимального режима ППД для каждой конкретной структуры стали, с учётом формы изделия и характера эксплуатационного нагружения. Вместе с тем, ста-

тические данные свидетельствуют, что факт проведения ППД не является гарантией достижения ожидаемой долговечности [1, 5]. Поэтому необходимость оценки фактического состояния металла не только при изготовлении изделий, но и в процессе эксплуатации является важной и актуальной задачей [3].

Среди других механических способов воздействия на ОН, в которых реализуются малые пластические деформации, широкое распространение получили правка растяжением и кручением, обработка редуцированием—процесс формообразования путем пластического деформирования металла [2].

Связывающим воедино всю систему управления ОН звеном, является проблема контроля ОН, по результатам которого проводится корректировка технологии изготовления изделия на этапе ее разработки, отбраковка изделий с недопустимым уровнем напряжений в процессе производства, диагностика состояния металлоконструкций в процессе их эксплуатации и хранения.

Общепринятая классификация методов анализа и контроля ОН разделяет их на разрушающие и неразрушающие.

Разрушающие (частично разрушающие) механические методы используются, как правило, для различного рода исследований и проведения выборочного контроля ОН, что позволяет достичь высокого уровня надёжности и эффективности контроля на производстве.

Более перспективными в этом отношении являются неразрушающие методы контроля, в основе которых лежат зависимости различных физических характеристик материала от действующих в нем макро- и микронапряжений. Среди разнообразных методов контроля одно из ведущих мест по количеству разработок и масштабам применения занимают электромагнитные методы контроля. Значительные успехи в теории, разработке и применении электромагнитных методов контроля связаны с усилиями Российских ученых и специалистов: А.Б. Сапожникова, Р.И. Януса, М.Н. Михеева, Н.Н. Зацепина, В.В. Ключева, В.Г. Герасимова, В.Е. Щербинина, Г.С. Шелехова, А.К. Денеля, Э.С. Горкунова, В.Ф. Мужичко и др. [2, 3, 4].

Магнитные свойства металлов однозначно определяются структурными изменениями в процессе их пластического деформирования. Так, для конструкционных сталей определено, что коэрцитивная сила  $H_c$  связана с плотностью дислокаций  $N$  и напряжениями [5]. Возможность контроля по  $H_c$  напряжённого состояния конструкционных сталей показана в работах [1, 4]. Применение для этой цели вихретоковых и гармонических методов на отдельных марках сталей также дало положительные результаты [2, 4]. Однако возможности этих методов ограничиваются рядом факторов. Коэрцитивная сила даёт усреднённую по объёму информацию о структурных изменениях в металле, в то время как характер распределения напряжений в деталях при неоднородной пластической деформации обычно знакопеременен. Информационные параметры вихретокового метода связаны только с изменением электродинамических характеристик (удельной электрической проводимости, магнитной проницаемости) металла и не учитывают влияние магнитной текстуры, создаваемой деформацией на необратимые процессы смещения в ферромагнитных материалах [1, 3].

Проблема усугубляется тем, что эффективность контроля высокопрочных сталей, в значительной мере определяется видом их исходной структуры. При упрочнении изделий с исходной сорбитной структурой увеличивается плотность дефектов кристаллического строения, растут напряжения II и III рода. Это сопровождается увеличением магнитной жёсткости стали. При ППД изделий структуры мартенсита происходят структурно-фазовые превращения, релаксация пиковых напряжений. Это уменьшает магнитную жесткость стали. Кроме того, упрочнение приводит к созданию в поверхностных слоях остаточных сжимающих напряжений I-го рода, которые увеличивают магнитную жёсткость стали [1, 2].

**Эффект Баркгаузена и комплекс проблем управления остаточными напряжениями при контроле технологических и эксплуатационных свойств металлоизделий.**

Проблема повышения надёжности и долговечности работы ответственных изделий связана с возможностью управления и оценки остаточных напряжений (ОН) на всех этапах технологического процесса их производства и эксплуатации. Проработка вопросов, связанных с ОН включает в себя: анализ влияния ОН на эксплуатационные характеристики изделий; изучение причин возникновения и динамики измерения ОН в заготовках от одной технологической операции к другой; анализ ОН вследствие технологической наследственности; создание и применение методов и средств контроля ОН адекватны по чувствительности доступным отклонениям от регламентируемой величины; разработка способов воздействия на величину и распределение ОН с целью снижения их негативного влияния на эксплуатационные характеристики изделий [1, 3, 4].

Остаточные напряжения связаны с упругими деформациями, существующими в изделии после полного прекращения внешних воздействий, являются следствием реализации неоднородностей и неравномерностей разных видов и масштабов, присущих практически всем способам металлообработки, и участвуют, в той или иной мере, во всех процессах и явлениях, происходящих в металле на макро- и микроуровнях.

Существенную роль ОН играет в технологии производства боеприпасов. Отличительной особенностью таких изделий является то, что они одноразового пользования и запас прочности у них отсутствует. Это обосновывает выбор сталей при их производстве с незначительными запасами прочности. К таким материалам относятся безуглеродистые мартенситостареющие высокопрочные стали ЭП 836, ЧС – 98 [3]. Исследования показали, что наиболее существенное влияние оказывают ОН на механические характеристики этих сталей, склонных к хрупкому разрушению: снижают статическую прочность [2, 4], предел выносливости при циклических нагрузках, приводят к уменьшению износостойкости, ускоряют процессы коррозии [1], изменяют формо - размеры изделий [3]. Необходимо отметить, что определяющее значение во многих случаях имеет не характер распределения ОН по толщине детали, а величина и знак напряжений на ее поверхности, поскольку именно в поверхностных слоях сосредотачиваются микродефекты, которые становятся очагами разрушения практически при всех видах нагружения [5].

### **Заключение**

Магнитные свойства металлов однозначно определяются структурными изменениями в процессе их пластического деформирования. Так, для конструкционных сталей определено, что коэрцитивная сила  $H_c$  связана с плотностью дислокаций  $N$  и напряжениями. Возможность контроля по  $H_c$  напряжённого состояния конструкционных сталей показана в работах. Применение для этой цели вихретоковых и гармонических методов на отдельных марках сталей также дало положительные результаты. Однако возможности этих методов ограничиваются рядом факторов. Коэрцитивная сила даёт усреднённую по объёму информацию о структурных изменениях в металле, в то время как характер распределения напряжений в деталях при неоднородной пластической деформации обычно знакопеременен. Информационные параметры вихретокового метода связаны только с изменением электродинамических характеристик (удельной электрической проводимости, магнитной проницаемости) металла и не учитывают влияние магнитной текстуры, создаваемой деформацией на необратимые процессы смещения в ферромагнитных материалах.

Эффективность контроля высокопрочных сталей, в значительной мере определяется видом их исходной структуры. При упрочнении изделий с исходной сорбитной структурой

увеличивается плотность дефектов кристаллического строения, растут напряжения. Это сопровождается увеличением магнитной жесткости стали. При ППД изделий структуры мартенсита происходят структурно-фазовые превращения, релаксация пиковых напряжений. Это уменьшает магнитную жесткость стали.

### **Список использованных источников**

1. Филинов В.В. Контроль физико-механических свойств металлоизделий методом магнитных шумов. – Сб. MVTK Vedechatechnicly pokrok a spoluprace CSSR a SSSR, BRNO – CSSR, 1988.
2. Колачевский Н.Н. Флуктуационные процессы в ферромагнитных материалах . -М .: Наука, 1985 . -184 с.
3. Горкунов Э.С. , Дратошанский Ю.Н., Миховский М. Эффект Баркгаузена и его использование в структуроскопии . –Дефектоскопия , 1999, № 6, с. 3 –24 (обзор 1 ), № 7, с.3 –33 (Обзор 2 ), №8, с. 3 –26 ( обзор 3).
4. Вагин А.В. Контроль макронапряжений в изделиях из высокопрочных конструкционных сталей методом эффекта Баркгаузена. – Кандидатская диссертация. – Москва: 1990, 210 с.
5. Хамитов В.А. Исследование магнитоупругой акустической эмиссии во взаимосвязи со структурным состоянием ферромагнитных металлов применительно к неразрушающему контролю. – Кандидатская диссертация. – Ижевск.: 1989. -150 с.

УДК 621.91.01

**ОСОБЕННОСТИ ТРИБООКИСЛЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙ-  
НОГО ПОКРЫТИЯ (AlCrZrTiTa)<sub>N</sub> ВО ВРЕМЯ ВЫСОКОСКО-  
РОСТНОГО СУХОГО РЕЗАНИЯ**

**Ковалёв А.И.**

к.т.н, замдиректора НЦМФМ, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

**Вайнштейн Д.Л.**

к.ф.-м.н, н.л. МФМ-2, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

**Коновалов Е.П.**

аспирант, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ  
МИРЭА

м.н.с., ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

**Вахрушев В.О.**

старший преподаватель, Институт перспективных технологий и индустриального програм-  
мирования РТУ МИРЭА

к.ф.-м.н., м.н.с, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

**Дмитриевский С.А.**

специалист НТВП «Поверхность»

**Ражковский А.Ю.**

в.н.с, к.ф.-м.н, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

**Томчук А.А.**

к.ф.-м.н, с.н.с, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

**Фукс-Рабинович Г.С.**

профессор, McMaster University

**Аннотация.** Высокоэнтропийное PVD-покрытие (AlCrZrTiTa)N характеризуется высокой твёрдостью (50-60 ГПа), модулем упругости около 300 МПа и стойкостью к высоким температурам (до 1300 °С). Такие свойства позволяют использовать данные покрытия для режущего инструмента, работающего в экстремальных условиях обработки металла. Осаждение однослойного PVD-нанопокрyтия на базе (AlCrZrTiTa)N производилось на режущие пластины Kennametal K 313 с помощью экспериментальной гибридной PVD-установки с использованием плазменно-дугового источника. Образцы нагревались до 500 °С и подвергались травлению аргоном для очистки. Толщина нанесённых покрытий составила 3 мкм. Такое покрытие имеет аморфную нанокристаллическую микроструктуру с размером зерна порядка 10-50 нм по всей кубической NaCl-подобной неупорядоченной кристаллической структуре. Тесты резания производились в условиях высокоскоростной сухой металлообработки (600 м/мин) на нержавеющей стали SS 304 с твёрдостью 129 НВ. Рамановская спектроскопия использовалась для изучения образования трибокерамик в воронке износа на стадии приработки после 130 м и 260 м резания. Было установлено, что на данном этапе оксиды хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляются на поверхности режущего инструмента, другие же компоненты сохраняют межатомное взаимодействие с атомами азота. Было выявлено, что при увеличении длины реза до 260 м, на поверхности образуется муллитоподобный оксид Zr, а также оксиды Ta, Cr, и Al. Ускоренная адаптивная реакция на экстремальные внешние воздействия в самом начале стадии приработки. Было показано, что трибологическая адаптивность высокоэнтропийного покрытия с аморфной нанокристаллической структурой под экстремальными условиями сухого высокоскоростного резания основывается на неравновесных явлениях. Это также включает частичное окисление фрагментов нитрида и динамическое образование защитных трибооксидов, которые обладают отличными теплозащитными и смазочными свойствами. Синергия данных факторов и определяет ресурс режущего инструмента.

**Ключевые слова:** износ твёрдых покрытий, сухое высокоскоростное резание, высокоэнтропийные покрытия

### FEATURES OF TRIBOOXIDATION OF A HIGH - ENTROPY COATING (AlCrZrTiTa)N DURING DRY HIGH-SPEED CUTTING

**Kovalev A.I.**

Cand. Sc., deputy director of Research Center for Metallurgy and Physics of Materials, I. P. Bardin central research institute for ferrous metallurgy

**Wainstein D.L.**

Cand. Sc., head of the Surface Physics Laboratory, I. P. Bardin central research institute for ferrous metallurgy

**Konovalov E.P.**

Postgraduate, The Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

Junior researcher of I. P. Bardin central research institute for ferrous metallurgy

**Vakhrushev V.O.**

Senior Lecturer, The Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

Cand. Sc., junior researcher, I. P. Bardin central research institute for ferrous metallurgy

**Dmitrievskii S. A.**

specialist of Surface Phenomena Researches Group Scientific Enterprise

**Rashkovsky A.Yu.**

Cand. Sc., leading researcher, I. P. Bardin central research institute for ferrous metallurgy

**Tomchuk A.A.**

Cand. Sc., senior researcher, I. P. Bardin central research institute for ferrous metallurgy

**Fox-Rabinovich G.S.**

professor, Dept. Mech. Eng., McMaster University

**Annotation.** *The high-entropy PVD coating (AlCrZrTiTa)N are characterized by high hardness (50–60 GPa), reduced elastic modulus above 300 MPa, and high heat resistance up to 1300 °C. This gives grounds to use such coatings for cutting tools operating under extreme metalworking conditions. Nano-monolayer PVD coating was deposited in an R&D-type hybrid PVD coater, using a plasma-enhanced arc source. The thickness of the coatings was studied around 3 micrometers. The coating had an amorphous nanocrystalline microstructure with a size of nanocrystals of the order of 10–50 nm. Cutting tests have been performed during dry high-speed (600 m/min) of the SS 304 steel. Raman spectroscopy was used to study the formation of tribooxides in the worn surface at the running-in stage of cutting. It has been established that at the running-in stage chromium oxides Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appear on the surface of the cutting tool, other components retain interatomic interaction with N atoms. When the cutting length is increased, oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>xZrO<sub>2</sub>(Mullite) and amorphous oxides close in composition to TaO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub> are formed. An accelerated adaptive reaction to extreme external stimuli at the very beginning of the running-in stage has been established, there was shown that the tribological adaptability of a high-entropy ultra-fine nano-amorphous-crystalline structure coating under extreme conditions of dry high-speed cutting is based on non-equilibrium phenomena. These include the partly oxidation of fragments of nitride and dynamic formation of protective tribo-oxides, which have a thermal barrier and good frictional properties. These factors interact synergistically and determine the life of the cutting tool.*

**Keywords:** *wear hard coatings, dry high-speed machining, high-entropy coating*

Большое внимание к изучению высокоэнтروпийных (ВЭС) однофазных сплавов обусловлено ожиданиями по реализации благоприятного сочетания механических свойств [1]. В идеальном случае такие сплавы должны иметь аморфную структуру и быть однофазными. Они должны содержать более 5 компонентов с концентрацией близкой к эквиатомной [2]. В этом случае энтропия смешения является определяющим фактором в фазово-структурной устойчивости однофазного неупорядоченного сплава при высоких температурах. Сочетание хорошо растворимых Al и Ti, с тугоплавкими, такими как Nb, V, Ta, Zr, Mo, Hf, W позволяет получать легкие, высоко прочные и термобарьерные сплавы. [3]. Известно порядка 300 композиций ВЭС-материалов [4], это обеспечивает высокую термическую стабильность структуры и комплекса свойств [5]. В настоящее время идеальные представления об однофазных высокоэнтропийных материалах рас-



ширились. В особый класс ВЭС-материалов относят многокомпонентные с многофазной структурой [6]. Известно, что даже в поликристаллических структурах границы зерен выступают в качестве дополнительной фазы, которая значительно влияет на конечные свойства [7]. В этом случае сложно утверждать, что синергетический эффект многокомпонентности и преобладающая роль энтропии смещения являются краеугольными камнями в формировании уникальных физико-химических свойств, которыми характеризуются эти материалы. Однако, многокомпонентные карбиды, нитриды, оксиды являются классическими представителями высокоэнтропийных структур. В связи с этой концепцией весьма перспективным является поиск применения таких однофазных материалов в качестве функциональных покрытий. Так однофазные нитридные покрытия на основе  $(\text{TiZrHfNbTaY})\text{N}$  и  $(\text{TiZrHfNbTa})\text{N}$  характеризуются высокими значениями твердости в 50-60 ГПа и модулем упругости выше 300 МПа, и являются термостабильными до 1300 °С [8]. Благодаря таким уникальным свойствам нитридные покрытия находят своё применение в качестве защитных и термобарьерных покрытий [9,10]. Большинство публикаций в области ВЭС нитридных покрытий посвящено изучению их износостойкости [11], и в частности трибологические свойства были изучены с помощью трибометра с контактом «шар-диск» [12].

Демонстрация выдающихся физико-химических свойств таких покрытий диктует необходимость их применения для режущих инструментов. Наиболее жесткие условия работы износостойких покрытий наблюдаются в условиях высокоскоростного сухого резания. Несмотря на большую важность поиска путей применения этих покрытий в качестве износостойких для режущих инструментов, прямые исследования свойств подобных покрытий при испытаниях резанием отсутствуют. Установлено, что сопротивление накоплению повреждаемости покрытия на начальной стадии резания и трибоокисление являются основными факторами, которые определяют время жизни износостойких покрытий в условиях высокоскоростного сухого резания. При этом архитектура покрытия, неравновесность его фазового и химического состава определяют свойство адаптивности (самоорганизации) в ходе металлообработки. По нашим представлениям, в многослойных адаптирующихся покрытиях накопление повреждений на стадии приработки тормозится возникновением защитных трибооксидов на поверхности режущего инструмента. Это радикально изменяет масштабно-временной диапазон структурно-фазовых превращений в зоне резания. Пленки термобарьерных трибокерамик радикально изменяют термические и фрикционные условия, при которых подводимая энергия рассеивается. Пластическая деформация локализуется в наномасштабных объемах контакта режущего инструмента и обрабатываемого металла. В этом случае внутреннее напряжение и отвод тепла развиваются в условиях масштабного скачка. При этом, если скорость рассеяния напряжений равняется скорости подвода энергии извне, то система переходит в квазистационарное состояние. Самоорганизация системы при трении, или в частном случае при резании, наблюдалась в том случае, когда характеристическое время накопления подводимой энергии и ее полного рассеяния равноценны. Релаксация напряжений, рассеяние тепла сопровождается фазовыми превращениями. Вклад фазовых превращений в общее рассеяние энергии сравнительно мало. И все же представляет значительный интерес исследовать трибоокисление термодинамически устойчивого высокоэнтропийного покрытия. По термодинамическим представлениям ВЭС-покрытия являются чрезвычайно стабильными. Очевидно, это исключает возможность их трансформации при экстремальных деформационных и температурных воздействиях в зоне резания. А в этом случае свойство адаптации покрытия при резании должно снизиться по сравнению с неравновесными многослойными покрытиями, которые отличаются высокой степенью самоорганизации.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых и структурных превращений высокоэнтропийного PVD-покрытия на основе (AlCrZrTiTa)N при резании нержавеющей стали SS 304.

### Материалы и методы

Осаждение однослойного PVD-нанопокрытия на базе (AlCrZrTiTa)N производилось на режущие пластины Kennametal K 313 с помощью экспериментальной гибридной PVD-установки с использованием плазменно-дугового источника. Образцы нагревались до 500 °С и подвергались травлению аргоном для очистки. Толщина нанесённых покрытий составила 3 мкм. Такое покрытие имеет аморфную нанокристаллическую микроструктуру с размером нанокристаллов порядка 10-50 нм по всей кубической NaCl-подобной неупорядоченной кристаллической структуре. Теста резания проводились в условиях сухой высокоскоростной (600 м/мин) обработки нержавеющей стали SS 304 с твёрдостью 129 НВ.

Фазовый состав покрытия в зоне износа был изучен методом рамановской спектроскопии. Использовался микроскоп Olympus BX43 с приставкой ИнСпектр R532 (зелёный лазер,  $\lambda = 532$  нм). Обработка рамановских спектров производилась в программном обеспечении ИнСпектр GREEN (Спектр-М). Карты распределения элементов были получены методом Ожэ-спектроскопии на электронном спектрометре ESCALAB MK2, снабженном электронной пушкой LEG2000, с характеристическим излучением Ожэ-электронов O KLL (505.4 эВ) и N KLL (380.6 эВ), соответствующим Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нестехиометрическим сложным оксидам, Ti LMM (419.4 эВ), Cr LMM (526.0 эВ), Al LMM (62.2 эВ), Zr LMM (181.2 эВ) [13].

Стандартное давление в системе было не выше  $1.0 \times 10^{-9}$  Торр, рабочее не превышало  $2.0 \times 10^{-8}$  Торр. Перед снятием спектров образцы подвергались очистке ионным травлением Ar<sup>+</sup> с ускоряющим напряжением 4 кВ в течение 4 минут. Для сбора данных проводился при ширине пучка в 200 мкм. Ширина пропускания ( $E_p$ ) величиной 280 эВ использовалась для съёмки обзорных спектров, а  $E_p = 69$  эВ — для спектров высокого разрешения. Все данные были получены при угле пучка в 45° и при работе двухлучевой системы компенсации заряда.

### Обсуждение результатов

Приработка режущего инструмента является важной стадией износа, на которой наблюдается накопление повреждений в поверхностных слоях инструмента. При реализации адгезионного механизма износа на режущей кромке формируется нарост в результате локализованной гигантской пластической деформации обрабатываемого материала. Этап приработки – крайне важная фаза износа, во время которого начинается и развивается самоорганизация, благодаря которой осуществляется переход в стабильную стадию установившегося изнашивания [14]. В случае перспективных многослойных покрытий при резании нержавеющей стали нарост эволюционирует в течение стадии приработки. Отрыв нароста сопровождался нарушением сплошности покрытия [15]. Особенность поведения ВЭС-покрытия на этой стадии износа представляло значительный интерес.

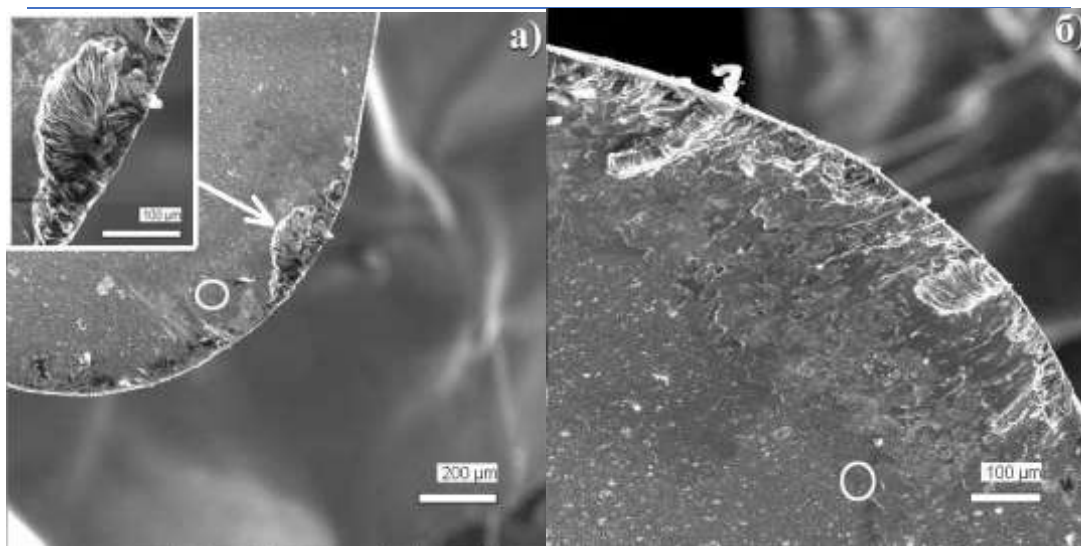


Рис. 1. Изображение зоны износа высокоэнтропийного покрытия (AlCrZrTiTa)N после резания 130 м (а) и 260 м (б). Область, выделенная овалом, соответствует той площади, которую исследовали методами Рамановской спектроскопии и SEM.

На рис. 1 показаны СЭМ-изображения поверхности износа. При 130 м и 260 м резания на режущей кромке возникает нарост, который свидетельствует об адгезии обрабатываемой стали. Структура покрытия частично изношена. Длина лунки износа составляет 240 мкм и 400 мкм для резания 130 м и 260 м соответственно. Адгезионный износ и разрушение нароста является критическим моментом на стадии приработки. Обычно зона отрыва является зародышем многомасштабного разрушения режущего инструмента. Образование большого по размеру нароста может привести к его отлому вместе с частью тела резца и к его преждевременному отказу. В нашем случае площадь участков нароста по сравнению с площадью лунки износа не превышает 28 и 36 % соответственно для разных длительностей резания. То есть для ВЭС-покрытия площадь отрыва нароста не превышает 36 % от площади лунки износа на стадии приработки.

Рамановские спектры от области, отмеченной на рис. 1 (а) и (б) представлены на рис. 2. Компьютерная обработка вибрационных спектров позволила выявить компоненты, характеризующие определенный вид межатомных связей. Интерпретацию спектров проводили на основании известных экспериментальных и расчетных данных [16-23].

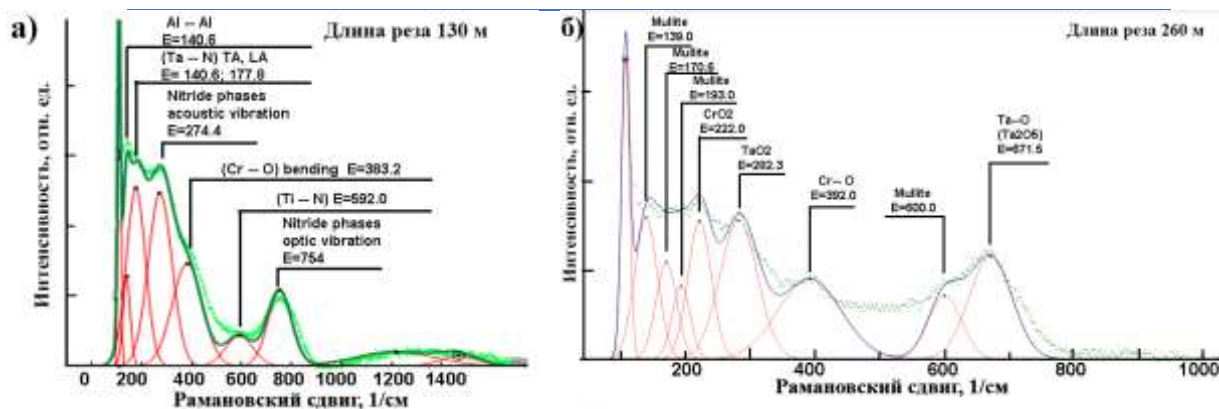


Рис. 2. Рамановские спектры от лунки износа после резания 130 м (а) и 260 м (б) соответственно.

При 130 м резания на поверхности нитридного покрытия наблюдается начальная стадия окисления Cr-N межатомных связей. На вибрационном спектре видна компонента Cr-O при энергии 383.2 1/см. Другие компоненты нитрида не взаимодействуют с кислородом. В этот момент наблюдается самая начальная стадия формирования трибооксида хрома.

Как видно на рис. 2 (б), увеличение длины резания до 260 м трибооксида хрома, тантала, кремния и алюминия возникают в зоне износа ВЭС-покрытия. При этом энергия вибраций Cr-O равна 392.0 1/см. Увеличение энергии межатомных связей на вибрационном спектре означает увеличение прочности межатомных взаимодействий. Как показывают предыдущие исследования, пленки трибооксидов имеют аморфно-нанокристаллическую неравновесную структуру. В нашем случае они близки к фазам: Муллит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ ),  $\text{TaO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ .

Сканирующая электронная микроскопия подтверждает эти результаты. На рис. 3 представлены карты распределения Al, Zr, Cr и O. Трибооксиды формируют островковую структуру. При этом пленки муллита и оксида хрома не перекрываются. Наиболее вероятно, что подобная структура обусловлена отсутствием текстурованности поликристаллического PVD покрытия при его формировании.

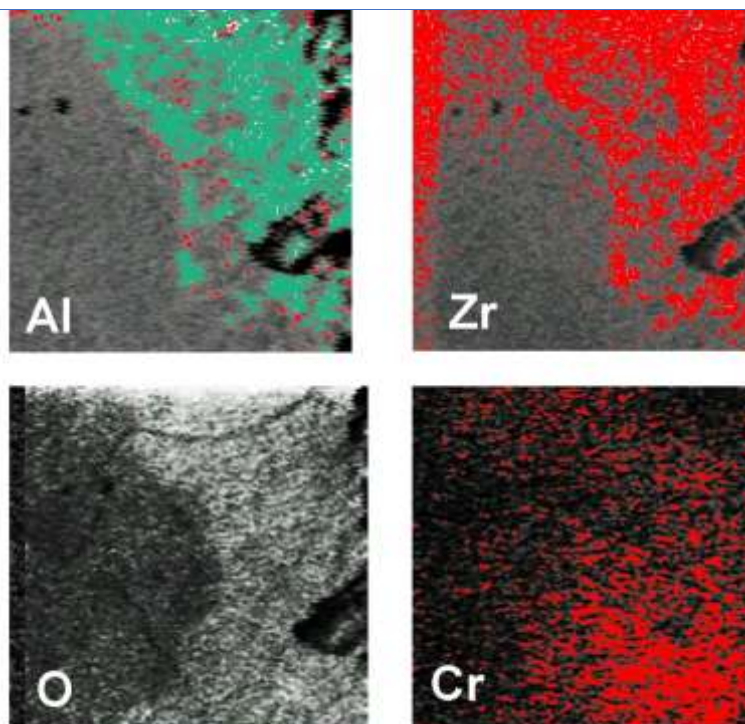


Рис. 3. Карты распределения Al, Zr, O, Cr, полученные методом сканирующей Оже-микроскопии.

Достаточно интересные особенности пространственно-временного поведения трибоплёнок могут быть исследованы под частично трибологическими условиями. Первый кадр из серии Ожэ-снимков (рис. 3) показывает, что трибоплёнки образуют локальный островковый паттерн, что говорит об их непрерывающемся зарождении, разрушении и образовании во время работы инструмента. Приведённый ранее рамановский спектр, который показывает, что во время начала износа (на этапе приработки) структурные вибрационные пики соответствуют внутриатомным дистанциям в окисленных фазах нитрида при 130 м износа или  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и муллито-подобный оксид алюминия и циркония при 260 м износа. Несмотря на высокую окислительную стойкость высокоэнтропийных фаз, на покрытии (AlCrZrTiTa)N при резании в условиях локализованной пластической деформации и высоких температурах формируются пленки трибооксидов. На начальной стадии приработки формируется неравновесный трибооксид  $\text{CrO}_2$ , а на поздней - оксиды муллита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ ),  $\text{TaO}_2$  и  $\text{CrO}_2$ .

### Выводы

1. На стадии приработки в условиях высокоскоростного сухого резания НЕС ионно-плазменное покрытие на основе (AlCrZrTiTa)N изнашивается по механизму адгезионного износа. Площадь нароста составляет 25 и 34 % от всей площади лунки износа при резании длительностью 130 м и 260 м.

2. На начальной стадии приработки в лунке износа возникают пленки оксида  $\text{CrO}_2$ , а на поздней – трибооксиды муллита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ ),  $\text{TaO}_2$  и  $\text{CrO}_2$ .

**Благодарность:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: грант № 21-79-10044.

**Список использованных источников:**

1. Yeh J. W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes //Advanced engineering materials. – 2004. – Т. 6. – №. 5. – С. 299-303.
2. Zhang Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys //Progress in materials science. – 2014. – Т. 61. – С. 1-93..
3. Rempel A. A., Gel'chinskii B. R. High-entropy alloys: Preparation, properties and practical application //Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2020. – Т. 63. – №. 3-4. – С. 248-253.
4. Arif Z. U. et al. Laser deposition of high-entropy alloys: A comprehensive review //Optics & Laser Technology. – 2022. – Т. 145. – С. 107447.
5. Jiang L. et al. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi0.5 alloy casting ingot //Intermetallics. – 2014. – Т. 44. – С. 37-43.
6. Xiang H., Dai F. Z., Zhou Y. High-Entropy Materials: From Basics to Applications. – John Wiley & Sons, 2023.
7. Straumal B. B. et al. High entropy alloys coatings deposited by laser cladding: A review of grain boundary wetting phenomena //Coatings. – 2022. – Т. 12. – №. 3. – С. 343.
8. Gorban' V. F. et al. High-entropy coatings—structure and properties //Journal of Superhard Materials. – 2018. – Т. 40. – С. 88-101.
9. Jiang C. et al. Diffusion barrier performance of AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N high-entropy alloy films for cu/si connect system //Entropy. – 2020. – Т. 22. – №. 2. – С. 234.
10. Arshad M. et al. High-entropy coatings (HEC) for high-temperature applications: materials, processing, and properties //Coatings. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. 691.
11. Pogrebnjak A. D. et al. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb) N coatings under different deposition conditions //Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Т. 147. – №. 3. – С. 1079-1091.
12. Guo Q. et al. Synthesis, corrosion, and wear resistance of a black microarc oxidation coating on pure titanium //Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 386. – С. 125454.
13. Döscher H. et al. High-quality ZrO<sub>2</sub>/Si (001) thin films by a sol-gel process: Preparation and characterization //Journal of Applied Physics. – 2010. – Т. 107. – №. 9. – С. 094103.
14. Fox-Rabinovich G., Totten G. E. Self-organization during friction: advanced surface-engineered materials and systems design. – CRC Press, 2006.
15. Fox-Rabinovich G. et al. Control of self-organized criticality through adaptive behavior of nano-structured thin film coatings //Entropy. – 2016. – Т. 18. – №. 8. – С. 290.
16. Hardcastle F. D., Wachs I. E. Raman spectroscopy of chromium oxide supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>: a comparative study //Journal of Molecular Catalysis. – 1988. – Т. 46. – №. 1-3. – С. 173-186.

17. Liu Y. et al. Study of Raman spectra for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> models by using first-principles method //Solid State Communications. – 2014. – Т. 178. – С. 16-22.
  18. Baronins J. et al. Raman spectroscopy for reliability assessment of multilayered AlCrN coating in tribo-corrosive conditions //Coatings. – 2018. – Т. 8. – №. 7. – С. 229.
  19. Weicheng K., Hui S. Characterization and friction–wear behaviors of cathodic arc ion plated AlCrTiN coating on HVOF sprayed WC–12Co coating at elevated temperatures //Materials Research Express. – 2018. – Т. 5. – №. 9. – С. 096402.
  20. Guo J. J. et al. Sample size induced brittle-to-ductile transition of single-crystal aluminum nitride //Acta Materialia. – 2015. – Т. 88. – С. 252-259.
  21. Chen Y. et al. Supported tantalum oxide catalysts: Synthesis, physical characterization, and methanol oxidation chemical probe reaction //The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Т. 107. – №. 22. – С. 5243-5250.
  22. Barshilia H. C., Rajam K. S. Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings //Journal of Materials Research. – 2004. – Т. 19. – №. 11. – С. 3196-3205.
- Rivera-Tello C. D. et al. Micro and macro-tribology behavior of a hierarchical architecture of a multilayer TaN/Ta hard coating //Coatings. – 2020. – Т. 10. – №. 3. – С. 26

УДК 544.773.32+532.66

## ПРОИЗВОДСТВО СИСТЕМ ДЛЯ КАПЕЛЬНОЙ МИКРОФЛЮИДИКИ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

**Полдушов М.А.**

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных компози-  
тов, Институт тонких химических технологий РТУ МИРЭА

**Ермачков Н.Д.**

студент группы ТЛБО-02-19, Институт перспективных технологий и индустриального про-  
граммирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В работе обсуждается возможность создания систем для капельной микро-  
флюидики, включающих шприцевые насосы и микрофлюидные чипы с различной геометрией,  
основные компоненты которых были произведены методом 3d-печати. Было показано, что  
разработанные системы позволяют с высокой точностью генерировать микрокапли единич-  
ных и двойных эмульсий с разнообразной морфологией.*

***Ключевые слова:** капельная микрофлюидика, 3d-печать*

## PRODUCTION OF DROPLET MICROFLUIDIC SYSTEMS BY 3D PRINTING

**Poldushov M.A.**

Cand. Sc., associate professor of department of chemistry and technology of plastics and polymer  
composites processing, Institute of fine chemical technologies of MIREA — Russian Technological  
University

**Ermachkov N.D.**

student of TLBO-02-19, Institute for advanced technologies and industrial programming of MIREA  
— Russian Technological University

***Annotation.** The paper discusses the ability to create systems for droplet microfluidics, including  
syringe pumps and microfluidic chips with different geometries. The main components of microfluidic  
systems were fabricated by 3d printing. It was shown that the developed systems allow to generate  
microdroplets of single and double emulsions with high accuracy.*

***Keywords:** droplet microfluidics, 3d printing*

Капельная микрофлюидика (КМФ) занимается изучением процессов генерации капель  
эмульсии и их дальнейшей манипуляции при помощи управления потоками жидкостей в мик-  
роканалах специальных устройств, называемых микрофлюидными чипами [1]. Методы ка-  
пельной микрофлюидики востребованы во многих производственных и научных областях,



начиная от биологических исследований, в рамках которых микрокапли используются для инкапсуляции и дальнейшего анализа различных биологических объектов, и, заканчивая «наукой о материалах», где капли могут использоваться в качестве микрореакторов для синтеза микрочастиц различной природы [1, 2]. Существенным недостатком, ограничивающим применение микрофлюидных технологий, является высокая стоимость компонентов входящих в состав микрофлюидных систем (МФС), в связи с чем, продолжается интенсивный поиск новых и совершенствование уже имеющихся методов производства различных деталей МФС. Значительный интерес представляют ставшие очень доступными технологии 3d-печати, которые могут применяться как для изготовления отдельных узлов систем подачи жидких компонентов, так и для прототипирования микрофлюидных чипов. В настоящей работе обсуждается разработка системы для капельной микрофлюидики, состоящей из трех шприцевых насосов и микрофлюидных чипов (МФЧ), построенных на системе игл с геометрией соосного течения потоков. Основные детали шприцевых насосов, а также корпуса МФЧ, были изготовлены методом 3d-печати.



*Рис. 1. Микрофотографии эмульсий, полученных при различных соотношениях объемных расходов матрицы и дисперсной фазы.*

С использованием произведенных МФС изучался процесс генерации как одинарных, так и двойных модельных эмульсии. Как видно из рис. 1 полученные эмульсии характеризуются высокой степенью монодисперсности, коэффициенты вариации для всех композиций не превышают 2 %.

### Список использованных источников:

1. Shang L., Cheng Y., Zhao Y. Emerging Droplet Microfluidics // Chem. Rev. – 2017. – Vol. 117, Iss. 12. – P. 7964–8040.
2. Wang J., Li Y., Wang X., etc. Droplet Microfluidics for the Production of Microparticles and Nanoparticles // Micromachines. – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 22-45.

УДК 62-272.37

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Оболенский В.А.**

аспирант 4-го курса

кафедры электроники, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Микаева С.А.**

д.т.н., доцент, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В работе рассматриваются перспективы применения композитных материалов в промышленности. Приводятся физические свойства, особенности их применения, перспективы развития и сдерживающие это развитие факторы.*

***Ключевые слова:** пластик, полимерные композиционные материалы, автомобилестроение*

## PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS IN THE INDUSTRY

**Obolenskiy V.A.**

Post-graduate student of the 4th year of Department of electrical, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Mikaeva S.A.**

Ph.D., associate Professor of Department of electrical, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** The work considers the prospects for the use of composite materials in industry. Physical properties, features of their application, development prospects and factors constraining this development are given.*

***Keywords:** plastic, polymer composite materials, automobile construction, traveling comfort*

Постоянный рост объемов рынка композитных материалов обуславливается все более обширным применением материалов такого типа в самых различных отраслях. Безусловно,

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

лидирующие позиции по применению полимерно-композитных материалов остаются за аэрокосмической и оборонной промышленностью по всему миру. Также стоит учитывать такой фактор как спрос на легкие и экономичные транспортные средства. Все это будет оказывать позитивное влияние на рост рынка композитных материалов.

“За счет самовосстанавливаемости и стойкости к высоким температурам (некоторые могут выдерживать эксплуатацию при температуре 200-250<sup>0</sup>С) применение композитов возможно во всех отраслях тяжелой промышленности. Композиционные материалы отлично справляются с поставленными задачами как в космосе, так и в судостроении, и в авиации”, - рассказал директор Центра компетенций Национальной технологической инициативы (НТИ) «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ имени Н.Э. Баумана Владимир Нелюб [1].

На сегодняшний день наиболее распространены следующие виды полимерных композиционных материалов, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полимерных композитных материалов

Материал	Плотность кг/м <sup>3</sup>	Модуль упругости ГПа	Теплопроводность При 20С Вт/м*°С	Предельные температуры Т°С	Предел прочности МПа		
					Растяжение	Сжатие	Изгиб
Стеклопластик	1800-2000	50-70	0,75	-50...+180	1700	410-1180	690-1240
Углепластик	1450-1600	350	1,0	До +250	2000-3000	940-1290	1670-2000
Базальтопластик	2200-2600	50	1,0	-200...+500	1200	5000	1650
Боропластик	2100	250-270	0,6	До +200	1300	1150	1700
Органопластик	1300	95-180	1,2-2,0	-60...+180	670-880	150-213	460-520
Текстолит	1300-1400	22,4	0,23-0,32	-40...+105	190-210	200	108-152
Стеклотекстолит	1600-1900	21	0,29-0,38	-65...+155	220	400	350
Арамидопластик	1250-1300	127-160	0,3	-100...+280	1500-2500	250-400	500-800

Стеклопластик. Обладает относительно низкой теплопроводностью, устойчив к воздействию влаги, коррозионная стойкость. Из отрицательных свойств стоит отметить хрупкость и невысокую абразивостойкость. Применяется в судостроении, аэрокосмической отрасли, автомобилестроении и строительстве.[3]

Углепластик. Высокая прочность и низкий вес делают его хорошей заменой стали и чугуна, однако высокая стоимость ограничивает широкое применение. Применяется в автомобилестроении, аэрокосмической отрасли, для производства лопастей ветрогенераторов.[4]

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Базальтопластик. Не подвержен коррозии, выдерживает перепады температур. Применяется преимущественно в строительстве при изготовлении труб, профилей и каркасов.

Боропластик. Благодаря своим свойствам применяется в аэрокосмической отрасли.

Органопластик. Используется для производства слабо- и средненагруженных деталей в авиационной промышленности.

Текстолит. Применяется для производства шестеренок, подшипников и прокладок.

Арамидопластик Применение определяется высокими механическими и термическими показателями. Применяются в аэрокосмической отрасли, автомобилестроении, защитном и спортивном обмундировании.[5]

Исходя из свойств и области применения полимерных композитных материалов можно уверенно сказать, что дальнейшее их применение будет только расширяться за счет создания материалов с новыми свойствами и удешевления производства уже применяемых материалов. Также росту будет способствовать актуализация нормативной документации, т.к. в ряде областей государственными стандартами производство ряда изделий допускается только из металла.

Согласно трудам ВИАМ композиционные материалы один из самых быстроразвивающихся сегментов на рынке материалов, применяемых для производства автомобилей. В своей работе они приводят прогноз развития применения полимерных композиционных материалов в автомобильной промышленности (рис. 1).[2]

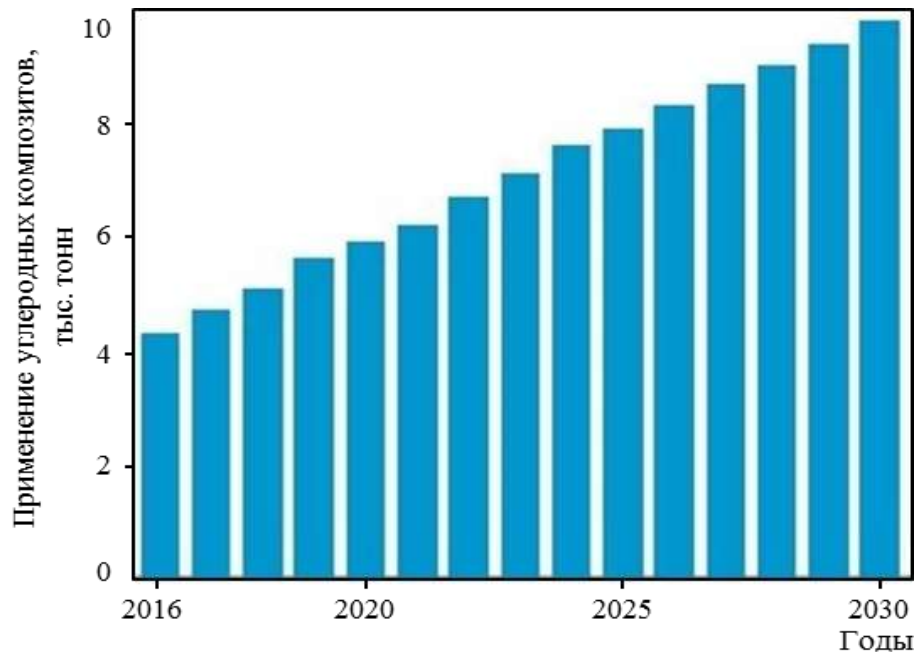


Рис. 1 Прогноз применения композитных материалов до 2030 года

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

В целом можно сделать вывод о дальнейшем обширном применении полимерных композитных материалов и расширению спектра задач, для которых они будут применяться. Способствовать этому будет аэрокосмическая и оборонная промышленность, которые максимально заинтересованы в развитии этого направления [5 - 11].

### **Список использованных источников:**

1. Журнал РБК/Композитный мир: чем уникальны и перспективны новые материалы <https://trends.rbc.ru/trends/industry/6380c0219a79474f0f5b2a35>
2. Тимошков, П. Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) / П. Н. Тимошков, А. В. Хрульков, Л. Н. Язвенко // Труды ВИАМ. – 2017. – № 6(54). – С. 7. – DOI 10.18577/2307-6046-2017-0-6-7-7.
3. Преображенский И.А. Стеклопластики – свойства, применение, технологии / «Главный механик» №5, 2010 г. С. 27-36.
4. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / учеб. пособие под ред. А.А. Берлина. - 3-е испр. изд. - Спб.: Профессия, 2011. - 560 с.,ил.
5. Анциферов В.Н., Бездудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н., и др. / Новые материалы / под ред. Карабасова Ю.С. - М: Мисис, 2002. 736 с.
6. Микаева С.А., Микаева А.С. Современные электронные системы и устройства. – М.: РУСАЙНС, 2019, с.186.
7. Микаева С.А., Микаева А.С. Промышленная электроника. Актуальные электронные приборы, устройства, установки и системы - М.: РУСАЙНС, 2020, с. 172.
8. Микаева С.А., Микаева А.С. Промышленная электроника. Расчетные и экспериментальные исследования, разработки, конструкции и технологии производства электронных приборов. - М.:РУСАЙНС, 2021. с. 197.
9. Микаева С.А., Микаева А.С. Промышленная электроника. Разработки конструкций и технологии производства опико-электронных приборов, установок и систем. Москва, 2022.
10. Микаева С.А., Микаева А.С. Промышленная электроника. Промышленные электронные устройства. Процессы контроля промышленных электронных устройств. Москва, 2023.
11. Оболенский В.А., Микаева С.А. Обзор иностранных работ по оптимизации систем поддресоривания. В сборнике: Оптические технологии, материалы и системы. Сборник докладов Международной научно-технической конференции ИПТИП РТУ МИРЭА. Под редакцией А.С. Сигова. Москва, 2022. С. 221-224.

УДК 681.786

## **ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИФРОВОЙ КОПИИ ОБЪЕКТА С ТЕМНОЙ ГЛЯНЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D-СКАНИРОВАНИЯ**

**Еремин Д.С.**

Студент кафедры цифровых и аддитивных технологий, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Кружкова М.С.**

Ассистент кафедры цифровых и аддитивных технологий, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Кислова А.В.**

Ассистент кафедры цифровых и аддитивных технологий, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена сравнению технологий 3D-сканирования на примере работы оборудования с объектами, имеющими поверхности, усложненные для сканирования. В работе были проведены экспериментальные сессии сканирования оптическими и лазерным 3D-сканерами, объект сканирования был выбран с учетом поставленной цели работы. Проведён анализ результатов полученных данных по результатам сканирования.*

***Ключевые слова:** не сканируемые поверхности, реверс-инжиниринг, оптическое 3D-сканирование, лазерное 3D-сканирование*

## **FEATURES OF SCANNING OBJECTS WITH A DARK GLOSSY SURFACE**

**Eremin D.S.**

Student of the Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Kruzhkova M.S.**

Assistant of the Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Kislova A.V.**

Assistant of the Department of Digital and Additive Technologies, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Annotation.** *The work is devoted to the comparison of 3D scanning technologies using the example of equipment operation with objects having surfaces that are complicated for scanning. Experimental scanning sessions with optical and laser 3D scanners were carried out in the work, the scanning object was selected taking into account the set purpose of the work. The analysis of the results of the obtained data based on the results of scanning is carried out.*

**Keywords:** *non-scanned surfaces, reverse engineering, 3D optical scanning, 3D laser scanning*

На сегодняшний день сфера машиностроения является одной из быстро развивающихся, где используют аддитивные технологии. Данные технологии позволяют сделать производство наиболее современным, быстрым и качественным. Сложность изготавливаемых деталей и изделий возрастает с каждым годом. Именно поэтому важен контроль качества компонентов изделий на всех этапах изготовления, потому как от данного процесса зависит безопасность и наибольшая эффективность готового изделия.

Внедрение новых технологий в процесс производства позволяют проводить оптимизацию технологического процесса производства изделий. Одним из таких способов оптимизации является применение 3D-сканеров. Методы 3D-сканирования возможно применять для метрологического обеспечения в области машиностроения, в том числе и для контроля геометрии, а также в сфере реверс-инжиниринга, тем самым сократив сроки изготовления изделий. Контроль геометрии при помощи 3D-сканеров способствует повышению качества изготавливаемой продукции и уменьшению процента брака на производстве. Производители, применяющие 3D-технологии на своих предприятиях, опережают конкурентов, оптимизируя издержки на производство.

Существует два основных вида 3D-сканеров: лазерные и оптические. Их отличие состоит в принципе считывания данных.

На качество получаемого облака точек существенно влияют окружающее освещение, температура рабочей зоны, поверхность сканируемого объекта, в том числе цвет и преломляющая способность. Соответственно правильная настройка параметров и предварительная калибровка оборудования, а также подготовка объекта важна для получения удовлетворительных данных для получения конечной цифровой модели объекта.

Проблемой оптических 3D-сканеров в большинстве случаев является цвет объекта и его глянцевая поверхность. В случае того, когда поверхность объекта матовая, а именно обеспечивает рассеивание падающего на нее света, сканер считывает данную информацию без каких-либо проблем. Поверхность, которая была отполирована, из-за отсутствия на ней шероховатости отразит почти весь свет, падающий на нее с устройства подсветки сканера в сторону от его камер. Поэтому отраженный от объекта сигнал, возвращающийся в камеры сканера, имеет крайне низкую интенсивность. Одним из способов решения этой проблемы является необходимость матировать поверхность объекта специальным спреем, который не вносит весомых искажений, так как его частицы имеют субмикронный размер. Однако использование спрея не всегда возможно, это связано все так же с размером частиц спрея, которые в некоторые поверхности забиваются, что в последующем затрудняет его удаление с поверхности.

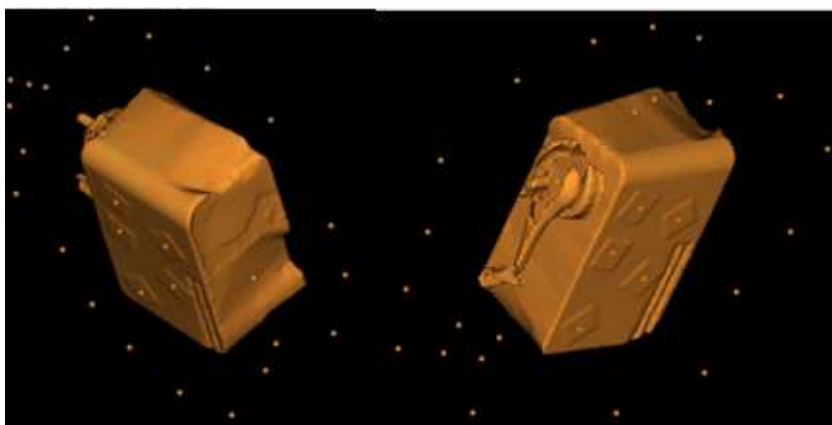
В свою очередь 3D-сканеры, работающие на лазерном излучении, не испытывают проблем, если поверхность имеет черный цвет или является глянцевой. В таких случаях поверхность не требуется никоим образом подготавливать. Однако при использовании оборудования с лазерным излучением всегда следует использовать отражающие метки. Связано это с отражающей способностью лазера. В дальнейшем придется проводить дополнительную обработку для удаления лишней геометрии, которую метки создают, но это потребуются только в случае,

если они были нанесены непосредственно на объект, при создании поля из меток вокруг объекта данная проблема нивелируется.

Для подтверждения вышеуказанных особенностей двух видов 3D-сканеров были проведены серии экспериментальных сессий сканирования. В качестве объекта сканирования была использована механическая точилка. Данный объект имеет глянцевую поверхность черного цвета, так же он имеет симметричную геометрию, что предполагает использование светоотражающих меток в обоих случаях сканирования.

В качестве оборудования были выбраны оптический 3D-сканер Calibry 3D, который по заявлениям производителя в состоянии сканировать подобные объекты без предварительной подготовки благодаря внутренним настройкам. Вторым сканером был выбран 3D-сканер Simscan 30 с лазерным излучением. Отражающие метки были нанесены на поверхность вокруг объекта для того, чтобы избежать искажение поверхности.

В первом случае сканирование проводилось с применением ручного оптического 3D-сканера Calibry 3D. Настройки яркости и мощности проектора были выбраны исходя из детали. Яркость проектора была средней из-за глянцевой поверхности, в то время как мощность проектора была максимальное из-за черного цвета [1]. Так же были использованы светоотражающие метки в силу симметричности объекта. Как видно на изображении (рис. 1) даже с такими настройками качество данных очень низкое, не помогли как настройка оборудования, так и попытки добиться оптимальной среды в помещении, а именно минимизации внешнего освещения. Так же видно, что отверстие, куда вставляется карандаш вовсе не отобразилось, что делает данную модель неподходящей для дальнейшей работы.



*Рис. 1. Результат сканирования 3D-сканером Calibry 3D*

В втором случае сканирование производилось с помощью лазерного 3D-сканера Simscan 30. Для получения данных светоотражающие метки использовались так же, как и в первом случае, однако наносились они только на поверхность вокруг объекта [2]. На изображении (рис. 2) видно, что при использовании лазерного 3D-сканера качество полученных данных намного лучше, хоть и так же далеки от идеальных. Это может быть связано с настройками при построении поверхности. Однако большая часть данных получена в хорошем качестве, например отверстие для карандаша. При дополнительной обработке возможно добиться хорошего качества 3D-модели.





*Рис. 2. Результат сканирования 3D-сканером Simscan 30*

Анализ полученных данных в серии экспериментов позволяет сделать вывод, что лазерное сканирование в большинстве случаев подходит лучше для контроля качества и геометрии объектов с не сканируемой поверхностью. В случае если объём полученных данных в ходе лазерного сканирования оказывается недостаточными, 3D-модель, полученную лазерным сканированием проще обработать и получить в итоге полноценную цифровую копию объекта, чем при использовании оптических 3D-сканеров.

**Список использованных источников:**

1. Изучение работы сканера Calibry и процесса постобработки полученных данных: методические рекомендации / В. В. Зуев, А. В. Кислова, М. С. Крештин. — Москва: РТУ МИРЭА, 2022. — 31 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/311411> (дата обращения: 12.03.2023).
2. Использование лазерных 3D-сканеров для контроля качества / Крештин М.С., Кружков А.Д., Зуев В.В., Преображенская Е.В. — Москва: РТУ МИРЭА, 2020. — 246-249с.

УДК 678.762

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ КАУЧУКОВ

**Чернышов С.В.**

аспирант 1 курса, ассистент кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА

**Люсова Л.Р.**

д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА

**Махмудова С.Р.**

студент 1 курса магистратуры кафедры химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена разработке эластомерных материалов из отечественного синтетического полиизопрена, приближающимся по свойствам к эластомерным материалам из натурального каучука, путем совмещения СКИ-3 с бутадиеновым каучуком СКД-777. Показано влияние содержания СКД-777 на основные свойства резиновых смесей и резин. Установлено, что оптимальным соотношением СКИ-3 и СКД-777 является 80/20.*

***Ключевые слова:** импортозамещение, синтетический полиизопрен, модификация каучуков, когезионная прочность, смеси полимеров, резины, синтетические каучуки, полибутадиен – 1,2*

## DEVELOPMENT OF NEW ELASTOMERIC MATERIALS BASED ON RUBBER MIXTURES

**Chernyshov S.V.**

1st year postgraduate student, assistant of the department of chemistry and technology of elastomer processing named after F.F. Koshelev, Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov, MIREA – Russian Technological University

**Lyusova L.R.**

Dr.Sc., professor, head of the department of chemistry and technology of elastomer Processing named after F.F. Koshelev, Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov, MIREA – Russian Technological University

**Makhmudova S.R.**

1st year master's student of the department of chemistry and technology of elastomer processing named after F.F. Koshelev, Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov, MIREA – Russian Technological University

**Annotation.** *The work is devoted to the development of elastomeric materials from domestic synthetic polyisoprene, approaching the properties of elastomeric materials from natural rubber, by combining SKI-3 with butadiene rubber SKD-777. The influence of the content of SKD-777 on the basic properties of rubber compounds and rubbers is shown. It is established that the optimal ratio of SKI-3 and SKD-777 is 80/20.*

**Keywords:** *import substitution, synthetic polyisoprene, modification of rubbers, green strength, mixtures of polymers, rubbers, synthetic rubbers, polybutadiene – 1,2*

Реорганизация промышленности в 90-тые годы прошлого века нанесла ощутимый вред всем отраслям. Наибольший урон понесла резиновая промышленность, когда вместо ее развития был взят курс на покупку изделий из резины. По такому пути пошли предприятия, использующие резино-технические и медицинские изделия. Более чем четверть века шинная промышленность России практически находилась в руках иностранных компаний, таких как Nokian, Michelin, Pirelli, Continental и т.д. На данный момент практически все эти компании покинули наш рынок, унеся с собой банк рецептов шинных резин. В связи с этим возникает потребность в разработке современных рецептур резиновых смесей и технологии производства резиновых изделий для нашей промышленности. Важнейшей задачей при этом является импортозамещение сырья и материалов.

На данный момент одним из востребованных материалов в резиновом производстве, особенно шинном, является импортный натуральный каучук (НК). Особенно это касается авиационных и крупногабаритных шин (состоят более чем на 85 % из него). В России с 60-тых годов XX века существует производство синтетического аналога НК – синтетического каучука СКИ-3. Но он аналог только по структуре полимера, но не по свойствам. Одним из основных недостатков СКИ-3 по сравнению с НК является низкая когезионная прочность резиновых смесей на его основе, которая важна при заготовительно-сборочных операциях в производстве шин и других резиновых изделий. Поэтому разработка отечественного материала, способного заменить импортный натуральный каучук в резиновых изделиях, является своевременной и актуальной задачей [1-2].

Целью работы является разработка материалов на основе синтетического полиизопрена (СКИ-3), которые могут заменить натуральный каучук.

Для повышения когезионной прочности эластомерных материалов на основе СКИ-3 было предложено вводить 1,2 полибутадиен (бутадиеновый каучук СКД-777), состоящий на 77 % из 1,2 звеньев. Были изготовлены на вальцах при температуре 50°C стандартные ненаполненные и наполненные техническим углеродом N330 резиновые смеси с разным соотношением СКИ-3 и СКД-777. Данный вариант модификации обоснован тем, что каучук СКД-777 имеет высокую когезионную прочность, хорошо совмещается с полиизопренами [3-4], а также способен повысить устойчивость резин к тепловому старению.

Исследование влияния содержания СКД-777 на когезионную прочность резиновых смесей показало, что с повышением содержания этого каучука возрастает когезионная прочность. Как можно видеть на рис. 1, при содержании 30 мас. ч. СКД-777 когезионная прочность наполненных резиновых смесей увеличилась более чем в два раза.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

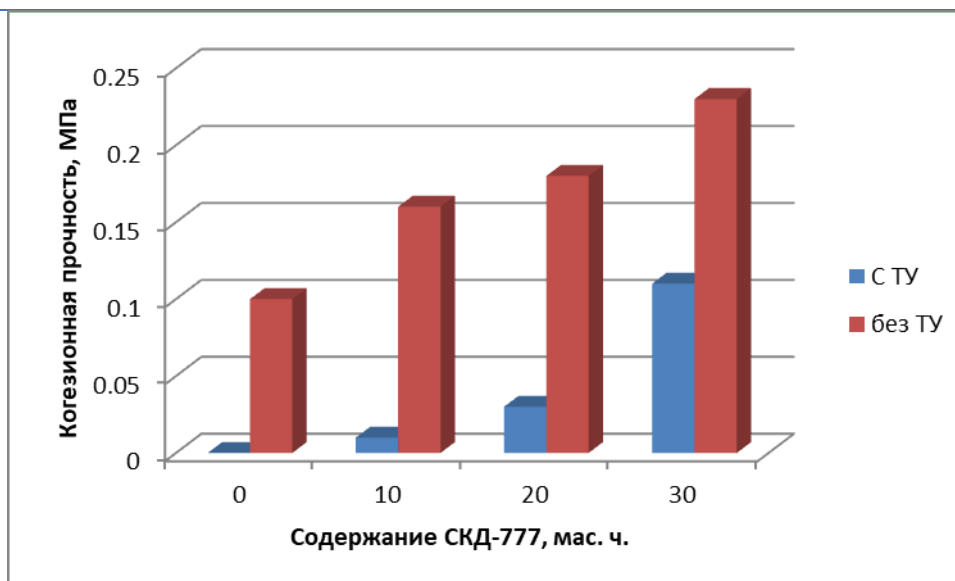
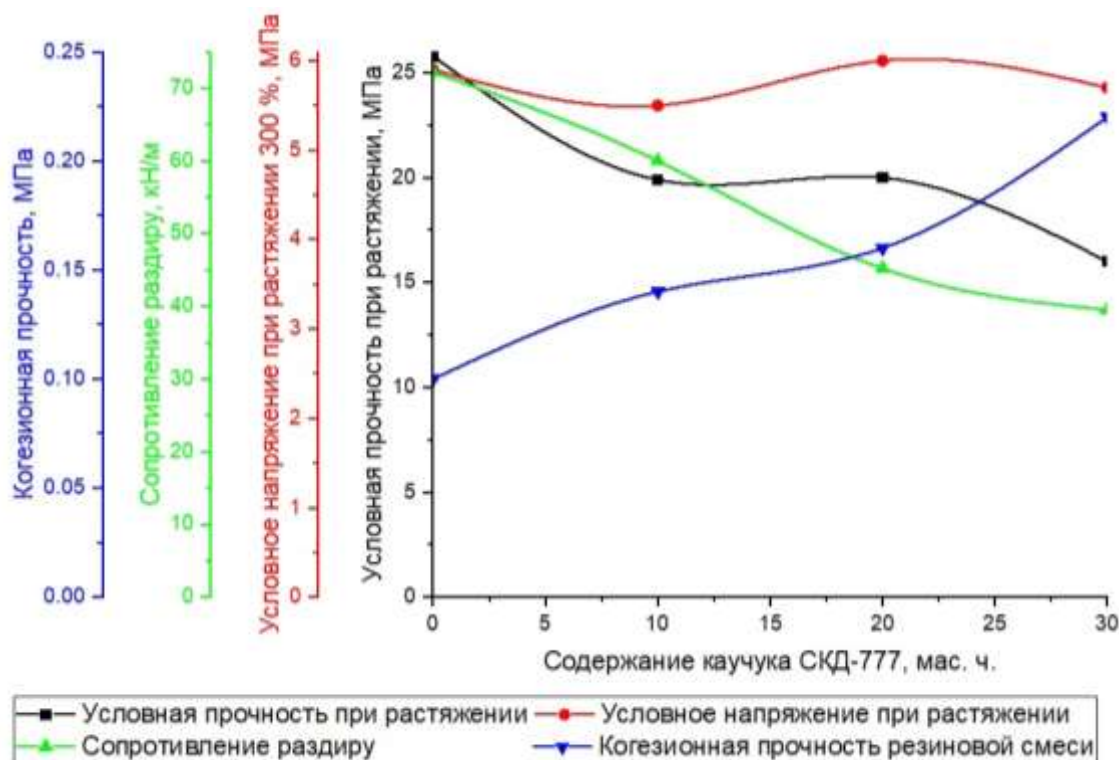


Рис. 1. Зависимость когезионной прочности резиновой смеси из СКИ-3 от содержания СКД-777 (ТУ – технический углерод N-330)

Были проведены физико-механические испытания наполненных и ненаполненных резин с разным содержанием СКД-777 (рис.2-3) и установлено, что введение СКД-777 приводит к снижению условной прочности и сопротивлению при раздире. Так, например, условная прочность у ненаполненной резины при содержании 30 мас. ч. СКД-777 снижается на 75%, а у наполненной резины на 39 %. Такое снижение свойств, вероятно, связано с тем, что данные каучуки хорошо совместимы и СКД-777 снижает кристаллизацию СКИ-3.



## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Рис. 2. Зависимость некоторых характеристик резин и резиновых смесей от содержания СКД-777 в наполненной смеси с СКИ-3

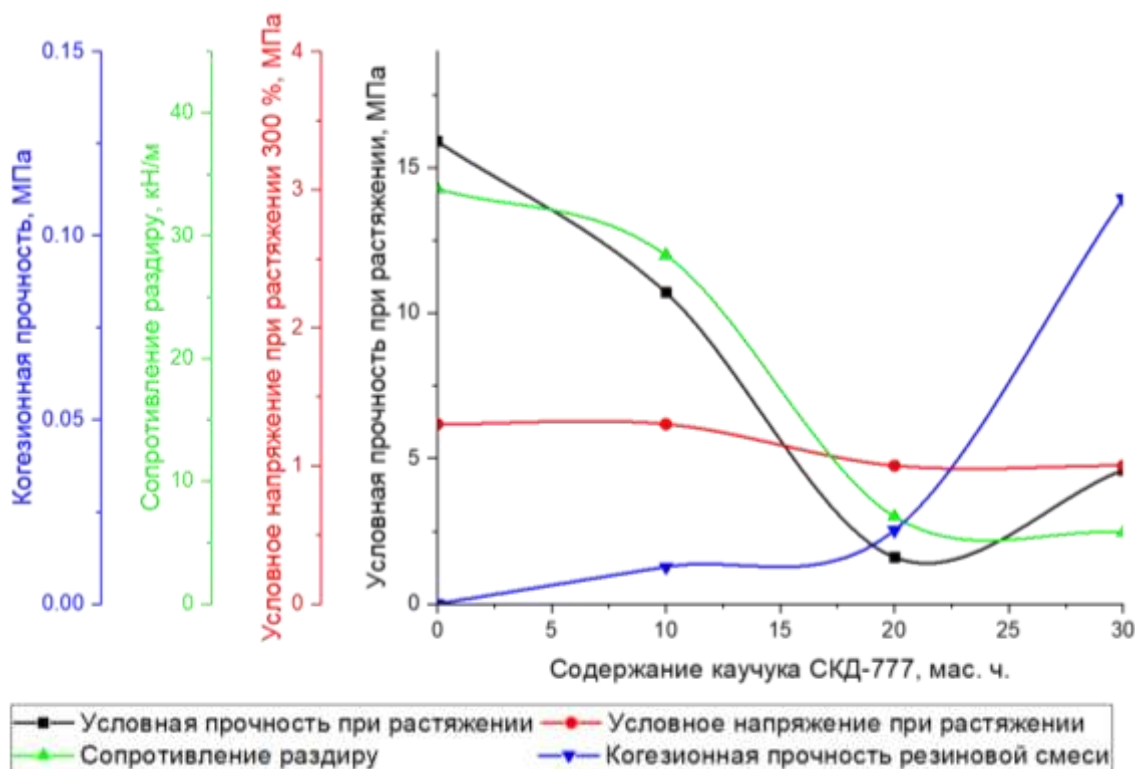


Рис. 3. Зависимость некоторых показателей резин и резиновых смесей от содержания СКД-777 в наполненной смеси из СКИ-3

Таким образом, было установлено, что оптимальным содержанием каучука СКД-777 в наполненной смеси из СКИ-3 является 20 мас. ч., так как при большем содержании наблюдается значительное снижение условной прочности и сопротивлению раздиру. Установлено, что ненаполненные резины основе смеси этих каучуков не имеют практического применения из-за низких физико-механических свойств.

Одним из основных эксплуатационных показателей для резин, подверженных динамическим нагрузкам, является усталостная выносливость.

Было установлено (рис. 4), что введение 1,2 полибутадиена повышает усталостную выносливость резин из СКИ-3 при многократном растяжении на 41 % (температура испытания 25°C, деформация 100 %).

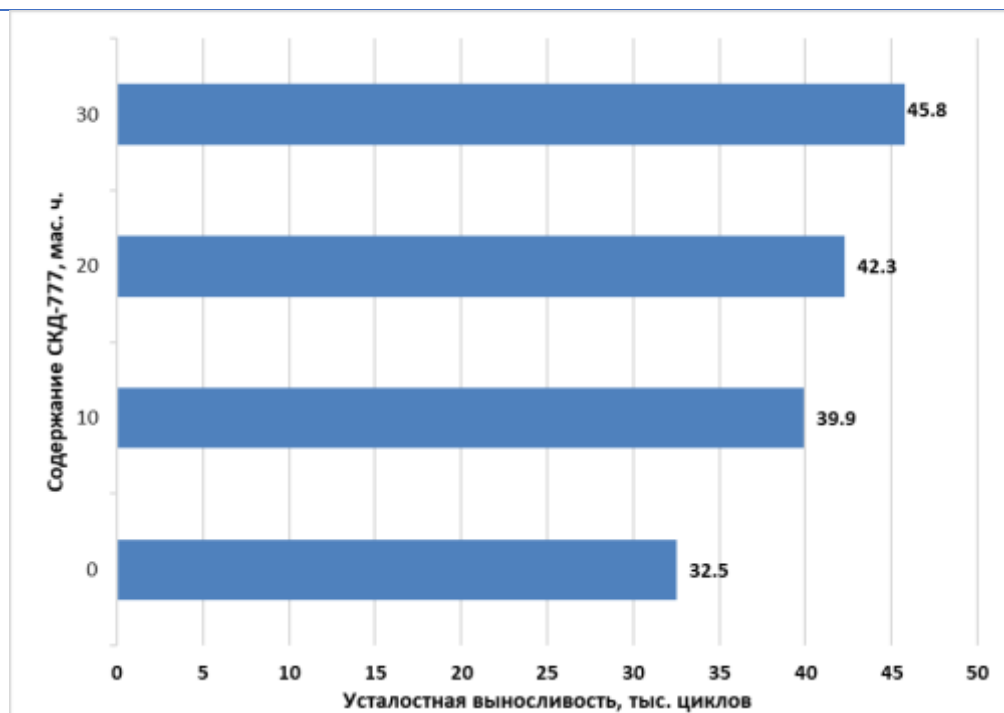


Рис. 4. Зависимость усталостной выносливости резины из СКИ-3 от содержания СКД-777

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Показана возможность повышения когезионной прочности каучука СКИ-3 и резиновых смесей на его основе путем совмещения с дивиниловым каучуком СКД-777 с повышенным содержанием 1,2 структуры.
2. Показано, что совмещение СКИ-3 и СКД-777 приводит к значительному повышению когезионной прочности резиновых смесей при падении прочностных свойств резин. Оптимальным соотношением СКИ-3 и СКД-777 в резиновой смеси является 80/20. При этом соотношении когезионная прочность увеличивается на 80% при сохранении достаточно высоких прочностных показателей.
3. Показано, что предложенное оптимальное соотношение каучуков обеспечивает повышенную устойчивость резин к многократному растяжению (на 30%).

#### Список литературы:

1. Борейко Н.П. Предпосылки для разработки государственной программы создания искусственного аналога натурального каучука / Н.П. Борейко, В.Н. Папков, Е.В. Комаров // Каучук и резина. — 2019. — Т. 78, № 6. — С. 380–383.
2. Люсова Л.Р. Изучение возможности модификации синтетического полиизопрена путем совмещения с высококогезионным полимером / Л.Р. Люсова, С.В. Чернышов // Промышленное производство и использование эластомеров. — 2022. — № 1. — С. 40–44.
3. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин: растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК: транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. — М.: Научно-технический центр "НИИШП", 2011. — 367 с.
4. The Science and Technology of Rubber. 4 ed. / ed. V. Erman, J. E. Mark, C. M. Roland — Oxford: Academic Press, 2013. — 801 p.

УДК 66.094.29

## ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО АКТИВАТОРА ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СХЕМ

**Сафонов Т.С.**

студент 1-го курса бакалавриата, Институт тонких химических технологий РТУ МИРЭА

**Матвеев Е.Ю.**

к. х. н., доцент, Институт тонких химических технологий РТУ МИРЭА

**Иванов В.С.**

аспирант 3-го курса обучения, Институт радиоэлектроники и информатики РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В современных процессах создания трехмерной структуры проводников на пластике используется метод лазерного структурирования, где на поверхность пластика наносится активатор, при воздействии на который лазером активируется поверхность для последующего нанесения слоя меди в химической ванне. В данной работе был разработан и опробован собственный химический состав поверхностного активатора, который обладает хорошими активационными свойствами с возможностью его длительного хранения и использования.*

***Ключевые слова:** поверхностный активатор, лазерное структурирование, химическое меднение, электронные устройства*

## CHEMICAL COMPOSITION OPTIMIZATION FOR ACTIVATOR APPLICATION IN LASER STRUCTURING METHOD FOR 3D ELECTRICALLY CONDUCTIVE TRACER PRODUCTION

**Safonov T.S.**

1st year BSc student, Lomonosov Fine Chemical Technologies Institute of MIREA – Russian Technological University

**Matveev E.Yu.**

Senior Lecturer, Lomonosov Fine Chemical Technologies Institute of MIREA – Russian Technological University

**Ivanov V.S.**

3rd year PhD student, Radio Engineering and Telecommunication Systems Institute of MIREA – Russian Technological University

**Abstract.** *In modern processes for manufacturing a three-dimensional electrically conducted traces on plastic, laser structuring method is used, where a chemical activator is applied on the surface of the plastic to provide the activation by a laser radiation for subsequent deposition of a copper layer in a chemical bath. In this work, we developed and evaluated our own chemical composition of the surface activator, which has good activation properties with the possibility of its long-term storage and usage.*

**Key words:** *surface activator, laser structuring, chemical copper deposition, electronic systems*

### Введение

В настоящее время наблюдается огромный рост интереса к созданию электронных систем с интегрированными трехмерными структурами проводников, в которых происходит совмещение корпуса устройства и основания для электронной схемы. Данные возможности производства электронных изделий значительно упрощают конструкцию, обеспечивают гибкость применимости и уменьшают массогабаритные параметры изделия, что положительно влияет на экономику массового производства конечных электронных изделий. Особый интерес также представляет создание электронных систем на гибких пластиковых материалах, которые являются ключевыми технологиями для будущего развития в медицинской, сенсорной и автомобильной промышленности [1].

В настоящий момент нашла широкое промышленное применение 3D-MID технология [2], которая была создана в 1980-х годах и была направлена на создание проводящих трехмерных структур на объемных заготовках. Благодаря разнообразию процессов литья под давлением и аддитивным технологиям производства, а также достижениям структурированной металлизации поверхности, в 3D MID-детали можно напрямую интегрировать механические, электронные, а также оптические, жидкостные и тепловые функции.

Одним из ключевых элементов 3D-MID технологии является метод лазерного структурирования или LDS (Laser Direct Structuring). Данный метод используется для создания электронных схем на трехмерных литых пластмассовых деталях и был разработан компанией LPKF Laser & Electronics AG (Германия) [2]. Однако, в большинстве случаев для лазерного структурирования нужна определенная химическая добавка в составе пластика, которая активируется при лазерном облучении поверхности. Чтобы преодолеть данное ограничение был создан процесс ProtoPaint LDS [2], при помощи которого можно структурировать любую пластмассовую деталь без добавления специальной примеси в пластмассу.

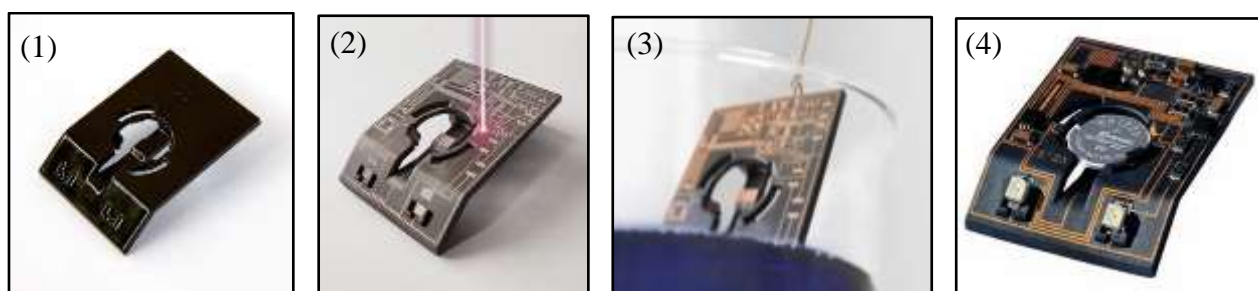


Рис. 1. Процесс лазерной структуризации LDS с поверхностным активатором ProtoPaint LDS [3]

Данный процесс представлен на рис. 1 и состоит из четырех последовательных этапов:



1. Нанесение на поверхность пластмассовой детали поверхностного активатора в виде краски на основе полиуретанового красителя с изоцианатным отвердителем и активируемые лазером добавками.
2. Лазерное структурирование поверхности, которое использует лазерное излучение определенной мощности и длины волны для удаления красочной системы с поверхности детали и активации добавки, которая необходима для проведения эффективной химической металлизации поверхности на следующем этапе.
3. Металлизация, в результате которой образуется тонкий слой необходимого металла (меди) на поверхности пластика. Для металлизации используются химические или восстановительные ванны, где происходит процесс восстановления меди из водного раствора соли металла с использованием различных химических добавок, таких как хелатные агенты и стабилизаторы.
4. Подготовка поверхности, монтаж проводящих соединений, а также сборка и крепление электронных компонентов.

Основной целью данной работы является разработка собственного химического состава красочной системы, который повторял бы функционал и обладал бы теми же активационными свойствами, что и краска ProtoPaint LDS, но при этом был легко смываемым в не активированных областях с возможностью долговременного хранения и использования. Для того, чтобы изучить эффективность процесса активации поверхности при использовании разработанного красочного покрытия, были проведены различные эксперименты по лазерной структуризации поверхности подготовленных образцов с использованием лазерного импульса изменяющейся мощности, с последующей металлизацией поверхности медью в химической ванне.

### Создание химического состава для поверхностного активатора

Оригинальный ProtoPaint LDS процесс использует готовый активатор, который представляет собой смесь акриловых мономеров с добавлением полиуретанового красителя. К сожалению, такой метод не позволяет удалить активатор с тех областей, которые не были подвержены лазерному структурированию.

Основной идеей воздействия разработанного химического состава является то, что при сжигании лазером нанесённого красочного покрытия должны образоваться частицы, на поверхности которых произойдет каталитическое разложение восстановителя в растворе для химического меднения. В качестве таких частиц разумно выбрать частицы меди. При этом для удобного нанесения самого активатора соединение должно быть растворено в некоем летучем органическом растворителе. Стоит отметить, что только небольшое число легкодоступных соединений меди растворимо в органических растворителях. В первую очередь к ним относятся соли карбоновых кислот. Было замечено, что салицилаты меди растворимы в таких полярных органических растворителях как ацетон [4] и бутилацетат. Поэтому за основу красочной системы был взят салицилат меди, а в качестве растворителя - бутилацетат ввиду его малой токсичности.

Синтез салицилата меди был выполнен по следующей методике: к 8,00 г NaHSal, растворенном в 50 мл воды, при постоянном перемешивании был добавлен раствор из 6,25 г  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл воды, который перемешивался на воздухе до образования осадка синего цвета. После раствор был помещен в холодильник (5 °С) на 1 час для уменьшения растворимости продукта. Охлажденный раствор был отфильтрован, осадок промыт небольшим количеством воды и высушен на воздухе (рис. 2). Брутто-формула:  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CuO}_{10}$  (рис. 3). Анализ

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

был произведен при помощи комплексометрического титрования меди в присутствии ксиле-нолевого оранжевого [5], теоретическое молярная масса была равна 409,83 г/моль, а экспериментальное значение было равно 412,64 г/моль.



Рис. 2. Полученный салицилат меди

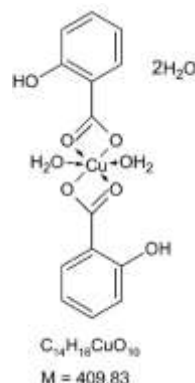


Рис. 3. Предполагаемая структура комплекса

Для создания красочной системы были произведены следующие действия: к 1 мл бутилацетата было добавлено 0,11 г салицилата аммония и 0,1 мл 10 %-го раствора аммиака до полного растворения салицилата аммония для образования буферной системы. К полученному раствору было добавлено 0,34 г синтезированного салицилата меди. После растворения салицилата меди к одному из образцов был добавлен черный краситель – нигрозин спирторастворимый (0,025 г), после чего все образцы были высушены от воды при помощи безводного сульфата натрия и отфильтрованы. Продолжительность хранения красочного состава составила более одной недели (рис. 4). На образцы листового ПЭТ пластика толщиной 0,3 мм была нанесена краска, которая была высушена в течение часа при комнатной температуре.

На рис. 5 представлены образцы пластика, на которые были нанесены различные составы: (а) – с избытком аммиака; (б) – с буферной системой салицилат аммония/аммиак; (в) – чистый салицилат меди без добавок; (г) – аналоги (б) с черным красителем.

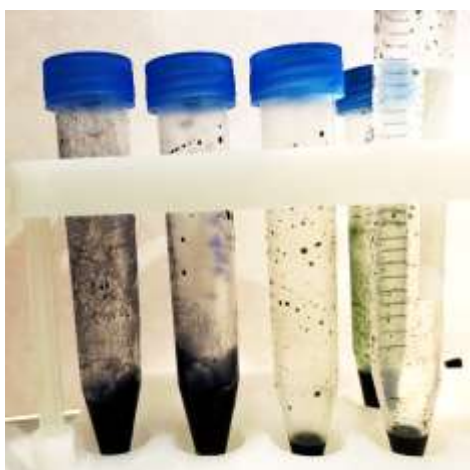


Рис. 4. Образцы созданного поверхностного активатора с разными добавками красителей после 1 недели хранения

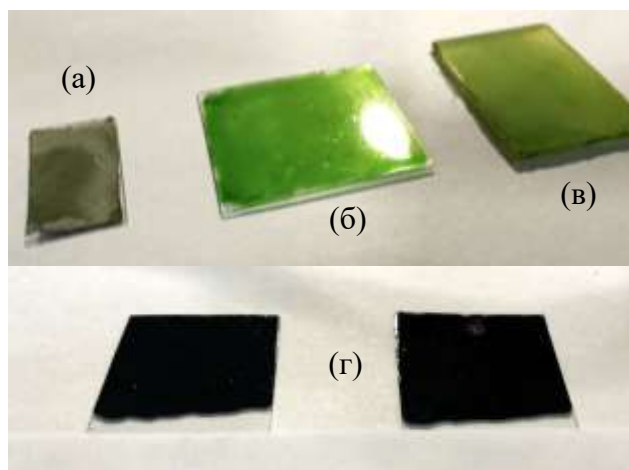


Рис. 5. Разные составы краски, нанесенные на пластик

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Для лазерной структуризации и активации поверхности был использован лазерный станок NEJE DK-8-KZ с заявленной мощностью до 1000 мВт и длиной волны 405 нм. Для управления лазером было использовано программное обеспечение, которое поставлялось с оборудованием, и с его помощью была составлена программа для облучения области на пластике в виде прямоугольника с размерами 5×10 мм. Стоит отметить, что активированная поверхность сохраняет свои свойства только в течение нескольких часов после лазерной активации, далее её каталитические свойства резко ухудшаются.

После лазерной обработки образцы промывались в растворе, содержащем 3 % NaOH и 3 % EDTA-Na<sub>2</sub>, дистиллированной водой, а далее погружались в химическую ванну с раствором для химического меднения при комнатной температуре на время не менее чем на 4 часа. Для процесса химического меднения был использован состав, представленный в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав для процесса меднения

Название реагента	Концентрация
CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O	15 г/л
EDTA-Na <sub>2</sub>	30 г/л
NaOH	15 г/л
KSCN	0,04 г/л
Формалин (33 %)	20 мл/л

### Полученные результаты и их обсуждение

Полученные красочные системы представляют собой достаточно вязкие, легко высыхающие жидкости. Составы с избытком аммиака или чистым салицилатом меди образуют матовое покрытие, хорошо рассеивающее лазерное излучение. Однако время хранения чистого салицилата составляет не более 5 часов, после чего начинается активный гидролиз этого соединения, а избыток аммиака не позволяет получить однородное покрытие. Поэтому был подобран оптимальный состав на основе буферной системы салицилат аммония/аммиак, который препятствует гидролизу медьсодержащего соединения. При этом высохшее покрытие представляет собой глянцевую зеленую пленку, ввиду чего только лазер с длиной волны 405 нм может в достаточной степени активировать поверхность. Позже был найден черный пигмент (нигрозин спирторастворимый), который позволяет достичь черной глянцевой пленки при покрытии пластика.

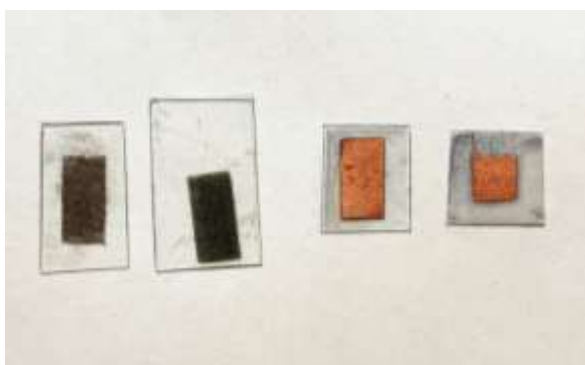


Рис. 6. Слева - два образца пластика без слоя меди и справа - два образца с нанесенным слоем меди после химической ванны

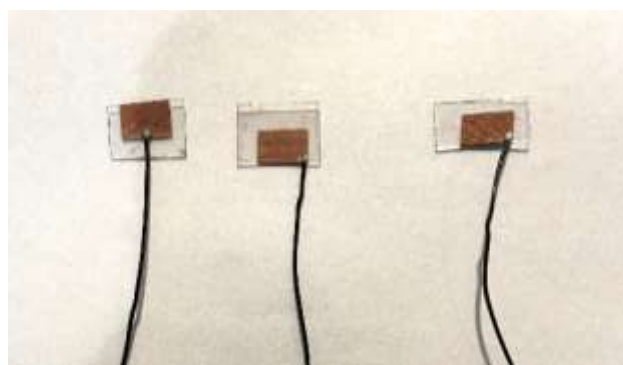


Рис. 7. Три образца пластика с медненными слоями и припаянным проводом

После полного цикла лазерного структурирования и химического меднения на пластиковом образце было получено проводящее медное покрытие с матовым отблеском. Стоит отметить, что наилучшее качество поверхности достигалось при использовании черного красителя, усиливающего поглощение лазерного излучения. На рис. 6 представлены четыре образца пластика, где на двух образцах слева видно отсутствие слоя меди после химической ванны из-за неоптимального состава поверхностного активатора и параметров лазерного облучения (активированная поверхность представлена черным выжженным прямоугольником без меди). На рис. 6 справа представлены два образца с нанесённым медным слоем после химической ванны, после того как состав активатора был изменен и параметры лазерной обработки были оптимизированы.



*Рис. 8. Микроскопический анализ слоя меди с увеличением  $\times 60$*



*Рис. 9. Микроскопический анализ слоя меди с увеличением  $\times 120$*



*Рис. 10. Микроскопический анализ обратной стороны слоя меди с увеличением  $\times 120$*

Для проверки адгезии полученного слоя меди была произведена пайка провода низкотемпературным припоем (сплав Розе) с использованием флюса Изагри ФРК 525-2А при температуре 150 °С. Все меднённые образцы показали достаточную степень стабильности и отсутствие отслоения медного слоя при контакте с жалом паяльника (рис. 7).

Также были проведены микроскопические исследования поверхности полученного медного слоя после химической ванны, где видно однородность восстановления меди на активированной поверхности (рис. 8 и 9). Так как был использован прозрачный ПЭТ пластик, то микроскопический анализ может быть выполнен для обратной стороны слоя, с помощью которого можно исследовать распределение центров активации, полученное при лазерной структуризации (рис. 10).

### **Выводы**

В данной работе был разработан новый химический состав поверхностного активатора для лазерного структурирования поверхности пластика, а также установлено, что красочная система остается стабильной при хранении сроком более одной недели. Также удалось подобрать оптимальные режимы облучения для лазерного структурирования с новым поверхностным активатором, нанесённым на поверхность пластика. Было продемонстрировано, что на активированную поверхность пластика происходит успешное осаждение меди в химической ванне с последующей возможностью пайки к полученному слою меди.

В дальнейшем планируется произвести более детальное исследование физико-химических свойств восстановленной меди, так как помимо процесса восстановления меди при ла-

зерном облучении поверхности также протекают процессы деструкции и плавления пластмассовой подложки. Данные эффекты могут значительно повлиять на однородность, морфологию и минимальный размер медных дорожек, что может стать новыми задачами для оптимизации процесса меднения [6]. Представляет значительный интерес разработка собственного химического состава для меднения с возможностью замены токсичных компонентов на более доступные и экологически безопасные при сохранении эффективности процесса восстановления. Следующим этапом улучшения технологии лазерного структурирования будет являться возможность аэрозольного нанесения поверхностного активатора и последующего лазерного облучения с помощью 3D высокоточной позиционной системы.

При достижении результатов этих исследований можно будет говорить о создании более оптимального, доступного (в том числе, экономически выгодного) и экологически безопасного процесса для производства трехмерных электронных систем.

Авторы выражают благодарность Н. С. Кабернику за помощь в обсуждении результатов экспериментов.

### Список использованных источников:

1. Fjelstad J. Flexible Circuit Technology. - Fourth Edition, BR Publishing Inc. 2011 – 610 с.
2. Франке Й. 3D MID. Материалы, технологии, свойства / пер. под ред. И. А. Волкова - Санкт-Петербург: Профессия, 2014. – 336 с.
3. Brochure LPKF LDS : Laser Direct Structuring for 3D Molded Interconnect Devices, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.lpkf.com> (режим доступа 21.02.2023)
4. Ogodo U.P. and Abosedo O.O. Synthesis and characterization of Cu (II) complexes of salicylate ligands // J. Appl. Sci. Environ. Manage. – 2018. - 22(12). – P. 1961-1964.
5. Selig W. S. The complexometric microdetermination of divalent copper and cobalt // Microchemical Journal. – 1989. - 40(3). С. 328-330.
6. Tumkin I.I., Kochemirovsky V.A., Balmakov V.A., Safonov S.V., Zhigley E.S., Logunov L.S., Shishkova E.V. Laser-induced deposition of nanostructured copper microwires on surfaces of composite materials // Surface and Coatings Technology. – 2015. – 264. – P. 187.

УДК 621.78.8

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КРЕПЕЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Мышечкин А.А.,**  
к.т.н., доцент

**Скрипник С.В.**  
Инженер

**Кузнецова К.Д.**  
Студент

**Григорьев Е.А.**  
Студент

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** С использованием компьютерного моделирования разработан и исследован технологический процесс получения высокопрочных крепежных изделий из борсодержащей стали 20Г2Р. Исследовано влияние технологических параметров на силовые параметры и течение металла. Определены напряженно-деформированное состояние металла в процессе штамповки, оптимальные форма и размеры исходной заготовки, обеспечивающей минимальные технологические усилия, оптимальные условия формообразования детали. Определена оптимальная схема штамповки.*

***Ключевые слова:** моделирование, программа QForm, холодная объемная штамповка, переходы штамповки, течение металла, напряжения, деформации, силовые параметры, размеры заготовки.*

## IMPROVING THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF MANUFACTURING HIGH-STRENGTH FASTENERS USING DIGITAL MODELING

**Myshechkin A.A.,**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

**Skripnik S.V.**

Engineer

**Kuznetsova K.D.**

Student

**Grigoriev E.A.**

Student

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming

RTU MIREA

**Annotation.** *The technological process of obtaining high-strength fasteners has been developed and investigated by the method of computer modeling in the QForm program. The influence of technological parameters on the power parameters and the flow of metal is investigated. The stress-strain state of the metal during the stamping process, the optimal shape and dimensions of the initial blank, providing minimal technological efforts, optimal conditions for the shaping of the part, are determined. The optimal stamping scheme is determined.*

**Keywords:** *modeling, QForm program, cold volumetric stamping, stamping transitions, metal flow, stresses, deformations, force parameters, workpiece dimensions.*

## 1. Общие сведения

В последнее время в различных отраслях промышленности все более широкое применение находят высокопрочные крепежные изделия (болты, винты, шпильки, гайки). Одним из эффективных методов сокращения сроков внедрения в производство новых крепежных изделий, снижения затрат на их производство, обеспечения качества, прочности и их надёжности является использование методов цифрового моделирования с использованием программы QForm. Программа позволяет наиболее полным образом использовать преимущества процессов пластической деформации, такие как высокая производительность, получение деталей сложной формы с высокими механическими характеристиками [1,2,3,4,5].

## 2. Материалы для изготовления крепежа высокой прочности

Наибольшее применение для изготовления высокопрочного крепежа имеют стали 35, 35Х, 38ХА, 40, 40Г2, 40Х Селект, 38ХА, 30ХГСА, 35ХГСА, 40ХН2МА, 38ХГНМ. Реже используют слаболегированные борсодержащие стали марок 12Г1Р, 20Г2Р, 30-35Г1Р. Стали, легированные бором, обладают благоприятным сочетанием прочностных и пластических свойств, но из-за некоторых технологических трудностей при их выплавке, их внедрение в метизное производство сдерживается. Поэтому в последнее время для производства высокопрочного крепежа все шире применяются стали марок 12Г1Р, 20Г2Р, 30-35Г1Р [1, 2, 3, 4].

Сталь 20Г2Р за счет микролегирования бором и легирования марганцем обладает повышенной прокаливаемостью и обеспечивает стабильные механические свойства при закалке в воде или масле для изделий диаметром до М27.

Важное значение для получения высокопрочного крепежа с заданными параметрами без дефектов имеет подготовка исходного металла перед его деформацией. Технология подготовки калиброванного проката стали марки 20Г2Р включает операции волочения проката со степенями обжатия ~ 11-13 %, сфероидизирующего отжига и последующего волочения.

Проведенные в настоящее время исследования различных марок стали для изготовления высокопрочных болтов класса прочности 12.9 показывают целесообразность использования

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

стали 20Х2НМТРБ. Применение данной стали позволит сократить металлоемкость крепежа в конструкциях, а также повысить надежность и долговечность конструкций при эксплуатации.

Рекомендуемые марки сталей для изготовления высокопрочного крепежа и соответствующие им технология приведена в табл. 1.

*Таблица 1. Рекомендуемые марки сталей и технология изготовления высокопрочного крепежа*

Класс прочности	Предел прочности, Н/мм <sup>2</sup>	Технология подготовки	Рекомендуемая марка стали	Примечание
8.8	800 (d≤16) 830 (d>16)	Производство проката (проволоки), Сфероидальный отжиг, Волочение, Высадка, накатка резьбы, Закалка/Отпуск (860-920°C / 530-560°C)  Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (Закалка в воду с 890 °С + отпуск 400-600 °С, масло)	Сталь 35Х Сталь 38ХА Сталь 40Х     20Г2Р	ГОСТ 4543, ГОСТ 10702     По ТУ 14— 1— 4486—88.
9.8	900	Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Сфероидальный отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (860-920°C / 530-560°C)  Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (Закалка в воду с 890 °С + отпуск 400-600 °С, масло)  Резание с последующей закалкой и отпуском Холодная штамповка из термоупрочненного металла	Сталь 35ХМ     20Г2Р   35ХГСА, 16ХСН, 20Г2Р	ГОСТ 4543, ГОСТ 10702     По ТУ 14— 1— 4486—88
10.9	1000-1040	Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Сфероидальный отжиг,	Сталь 35ХМ	ГОСТ 4543, ГОСТ 10702



**СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ТЕХНОЛОГИИ**

		<p>Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (860-920°C / 530-560°C)</p> <p>Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (Закалка в воду с 890 °С + отпуск 400-600 °С, масло)</p> <p>Резание с последующей закалкой и отпуском Холодная штамповка из термоупрочненного металла</p>	<p>20Г2Р сталь 30Г1Р</p> <p>35ХГСА, 16ХСН, 20Г2Р</p>	<p>По ТУ 14— 1— 4486—88</p>
12.9	1200-1220	<p>Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Сфероидальный отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (860-920°C / 530-560°C)</p> <p>Резание с последующей закалкой и отпуском Холодная штамповка из термоупрочненного металла</p>	<p>Сталь 35ХМ Ст.30ХГСА</p>	<p>ГОСТ 4543, ГОСТ 10702</p>
	Свыше 1300	<p>Производство проката (проволоки), Сфероидальный отжиг, Волочение, Сфероидальный отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (860-920°C / 530-560°C)</p> <p>Производство проката (проволоки), Отжиг, Волочение, Высадка, Закалка/Отпуск (Закалка в воду с 890 °С + отпуск 400-600 °С, масло)</p>	<p>Сталь 38ХМ Ст.35ХГСА, Ст.40ХНМА</p> <p>сталь 30Г1Р</p>	<p>ГОСТ 4543, ГОСТ 10702</p> <p>По ТУ 14— 1— 4486—88</p>

При использовании холодной высадки для производства высокопрочных изделий без дефектов решающее значение имеет подготовка металла к холодной высадке. При этом получение изделия заданной прочности достигается выбором диаметра исходной заготовки и деформацией на предварительных переходах, например, использованием предварительного

выдавливания заготовки. Степень деформации можно выбрать по кривой упрочнения данной стали.

### 3. Технология получения высокопрочного крепежа

Анализ и исследование технологического процесса изготовления высокопрочных изделий показывают, что процесс изготовления таких деталей включает следующие этапы:

1. Подготовка исходного металла к высадке. Включает: отжиг, волочение, резка заготовок.
2. Этап высадки изделий. Допускается выполнение данной операции двумя методами – как горячей (иногда – полугорячей), так и холодной высадкой. Цель проведения – формирование головки и стержня под резьбу. При горячей высадке заготовка или ее часть подвергаются нагреву.
3. Накатка или нарезка резьбы.
4. Термообработка. Основными видами термической обработки являются: поверхностная либо объемная закалка, отпуск.
5. Антикоррозионная защита. Для высокопрочного крепежа неприменимы неорганические покрытия, выполненные хромированием и фосфатированием.
6. Приемка готовой продукции.
7. Упаковка.

В настоящей работе исследован технологический процесс получения высокопрочного крепежа из стали 20Г2Р с использованием предварительного выдавливания заготовки для получения требуемой прочности изделия. Изделие, заготовка и переходы высадки болта М12х50 по ГОСТ 52644-2006 представлены на рис.1. Цифровым моделированием исследован технологический процесс штамповки болта за 3 перехода. На первом переходе происходит выдавливание стержневой части болта диаметром D11,5 мм из заготовки D 14 мм. На основе анализа кривой упрочнения стали 20Г2Р такая деформация позволяет получить прочность материала стержня болта, соответствующую классу прочности 8.8. Наибольшее усилие выдавливания наблюдается в начале процесса и равно 0,13 МН. В процессе выдавливания усилие снижается на 30% до 0,09 МН.

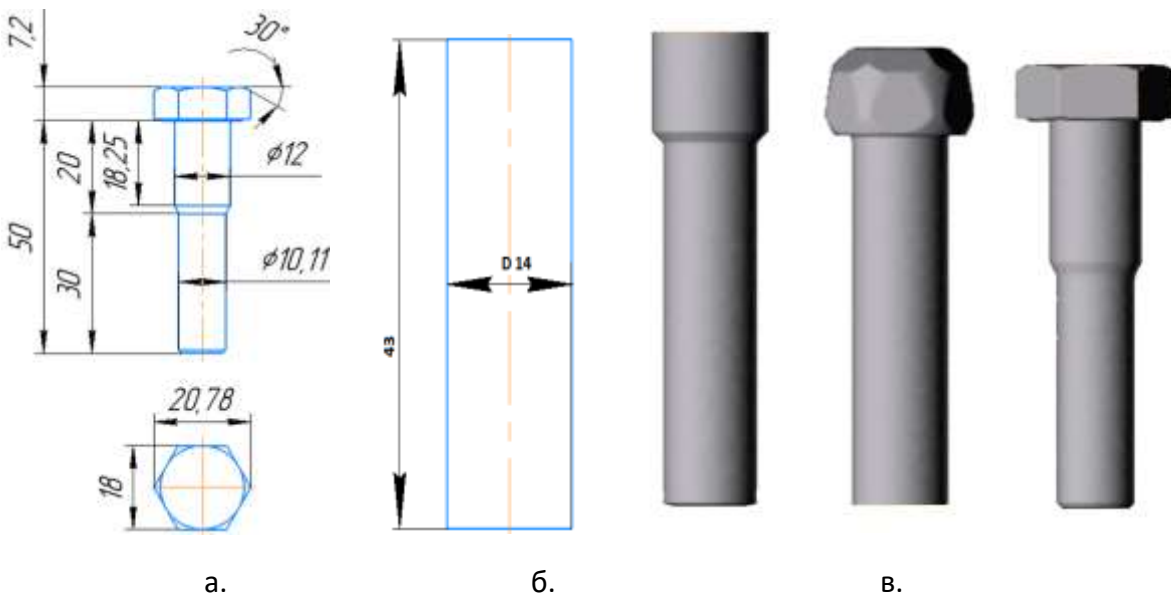


Рис.1. Изделие (а), заготовка (б) и переходы (в) высадки.

На втором переходе производится предварительная высадка головки болта. При этом рассмотрено два варианта: высадка цилиндрической головки и черновое формирование шестигранной головки. Второй процесс является предпочтительным. В этом случае повышается качество головки болта и снижается усилие высадки на третьем переходе.

На третьем переходе осуществляется редуцирование стержня и окончательная высадка головки болта. Усилие высадки на третьем переходе при предварительном формировании шестигранника на втором переходе равно 1,0 МН. Деформация по сечению болта распределяется более равномерно, чем при высадке на втором переходе цилиндрической головки.

В качестве смазки при моделировании технологического процесса использовалась смесь графита с водой.

График изменения технологического усилия на первом и третьем переходах представлен на рис.2.

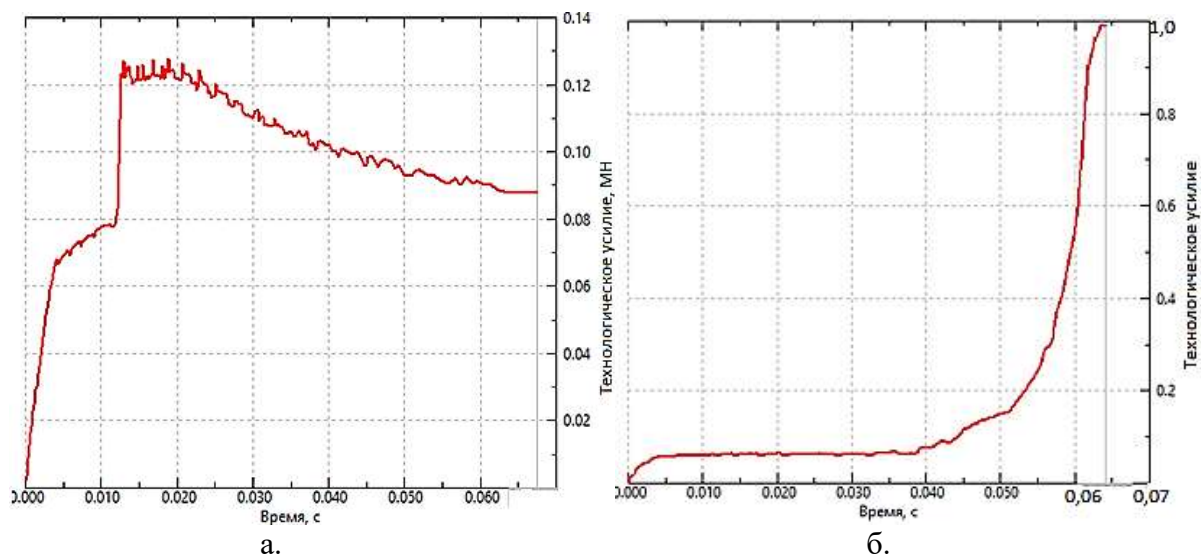


Рис.2. График изменения технологического усилия на первом (а) и третьем (б) переходах.

#### 4. Анализ результатов

Анализ графика изменения технологического усилия показывает, что при выдавливании максимальное усилие 0,13 МН наблюдается в начале процессе, затем оно снижается на 30%. Эти результаты согласуются данными других исследований [3]. Усилие предварительной высадки на втором переходе составляет 0,3 МН.

Наибольшее технологическое усилие 1,0 МН наблюдается в конце третьего перехода. Температура в очаге деформации достигает 420°С.

Анализ качества формообразования получаемого изделия показывает, что оно в основном соответствует требованиям, однако необходимы дальнейшие исследования процесса с целью выбора оптимальных параметров процесса формоизменения.

#### Список использованных источников

1. Агеев В. С., Хусид Р. Г., Кулиев И. И. Высокопрочные болты с накатной резьбой для мостостроения. //Метизы.- № 1, 2007, с.62-66.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

2. Филиппов А.А., Пачурин Г.В. Основные направления развития производства высокопрочного крепежа // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 8-4. – С. 30-35.
3. Мышечкин А.А., Осадчий В.Я. Машины и технология метизного производства-М., 2008,-469с.
4. Конечно-элементное моделирование технологических процессовковки и объемной штамповки: учебное пособие под ред. А.В. Власова /А.В.Власов, С.А.Стебунов, С.А.Евсюков, Н.В.Биба, А.А.Шитиков. -М.: изд-во МВТУ им. Н.Э.Баумана, 2019-383с.
5. Мышечкин А.А., Кравченко И.Н., Баранова Н.С., Зуев В.В., Белоусов И.В., Скрипник С.В. Исследование и выбор оптимальных параметров процесса объемной штамповки поковки типа «Крестовина» путем моделирования в программном комплексе QForm. –Ж. «Технология металлов», №9, 2022, с.27-35.

УДК: 621.791.92

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИЗДЕЛИЙ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Преображенская Е.В.**

доцент

**Кудрявцев И.В.**

преподаватель

**Скрипник С.В.**

ассистент

**Чохели И.Д.**

лаборант

РТУ МИРЭА, Институт перспективных технологий и индустриального программирования,  
кафедра цифровых и аддитивных технологий в машиностроении

***Аннотация.** Экспериментально исследовано влияние термообработки на геометрические параметры изделий аддитивного производства. Определены изменения линейных размеров при длительной выдержки на температурах выше температуры стеклования полилактида.*

***Ключевые слова:** аддитивные технологии, термообработка, формоизменение, PLA, полилактид, FDM-печать.*

## RESEARCH INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE QUALITATIVE PARAMETERS OF ADDITIVE MANUFACTURING PRODUCTS

**Preobrazhenskaya E.V.**

associate Professor

**Kudryavtsev I.V.**

lecturer

**Skripnik S.V.**

assistant

**Chokheli I.D.**

laboratory assistant

RTU MIREA, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, Department of  
Digital and Additive Technologies in Mechanical Engineering

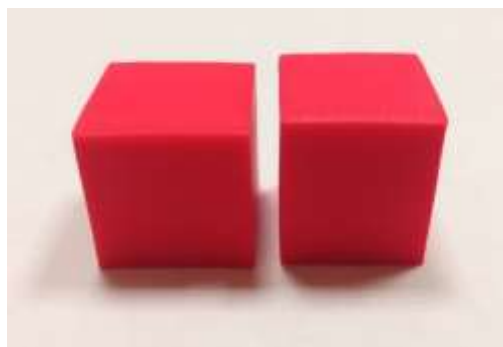
**Annotation.** *The effect of heat treatment on the geometric parameters of additive manufacturing products has been experimentally investigated. Changes in linear dimensions during prolonged exposure at temperatures above the glass transition temperature of polylactide are determined.*

**Keywords:** *additive technologies, heat treatment, shaping, PLA, polylactide, FDM printing.*

Аддитивные технологии – это послойное наращивание с помощью современных технологий в области 3D разработок [1]. При использовании изделий аддитивного производства в условиях повышенных температур наблюдается изменение геометрических параметров, что ведёт к выходу изделия из строя [2].

Было предложено корректировать геометрические параметры изделий в момент подготовки модели к печати и вносить корректировку на изменение геометрии при нагреве. После печати предлагается термически обрабатывать изделия на предельной температуре, при которой они будут использоваться.

Таким образом после термообработки мы получаем изделие, отвечающие требуемым параметрам качества, которое не будет выходить из строя при нагреве в процессе работы.



*Рис. 1. Образцы до (слева) и после (справа) термообработке*

Для проведения эксперимента было напечатано 24 образцов в форме куба со сторонами 20x20x20,25 мм с помощью технологии FDM. Образцы помещались в печь в разных пространственных положениях относительно направления формирования слоёв и выдерживались по 30 и 60 минут при температурах отжига в 60, 80 и 100 °С соответственно. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Были напечатаны образцы из PLA [3] размерами 20x20x20,25 мм на стандартных настройках. Так же было исследовано влияние положения изделия в печи, относительно того, в котором оно было напечатано.

*Таблица 1. Относительное изменение линейных размеров образцов при отжиге*

№	Время, мин	Градусы, °С	Положение	X, мм	$\delta X$ , %	Y, мм	$\delta Y$ , %	Z, мм	$\delta Z$ , %
1	30	60	Вертикально	19,8	1	19,8	1	20,65	1,98

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

2	30	60	Вертикально	19,7	1,5	19,7	1,5	20,65	1,98
3	30	60	Горизонтально	19,8	1	19,8	1	20,6	1,73
4	30	60	Горизонтально	19,8	1	19,8	1	20,55	1,48
5	60	60	Вертикально	19,7	1,5	19,75	1,25	20,7	2,22
6	60	60	Вертикально	19,8	1	19,75	1,25	20,65	1,98
7	60	60	Горизонтально	19,7	1,5	19,7	1,5	20,8	2,72
8	60	60	Горизонтально	19,8	1	19,8	1	20,7	2,22
9	30	80	Вертикально	19,3	3,5	19,35	3,25	21,4	5,68
10	30	80	Вертикально	19,3	3,5	19,3	3,5	21,5	6,17
11	30	80	Горизонтально	19,15	4,25	19,2	4	21,6	6,67
12	30	80	Горизонтально	19,11	4,45	19,2	4	21,6	6,67
13	60	80	Вертикально	19,15	4,25	19,1	4,5	21,7	7,16
14	60	80	Вертикально	19,1	4,5	19,1	4,5	21,65	6,91
15	60	80	Горизонтально	19,4	3	19,1	4,5	21,6	6,67
16	60	80	Горизонтально	19,35	3,25	19,1	4,5	21,7	7,16
17	30	100	Вертикально	19	5	19	5	21,75	7,41
18	30	100	Вертикально	19	5	19	5	21,9	8,15
19	30	100	Горизонтально	19,05	4,75	19,05	4,75	21,75	7,41
20	30	100	Горизонтально	19,05	4,75	19,05	4,75	22	8,64
21	60	100	Вертикально	19,15	4,25	19,02	4,9	21,85	7,90
22	60	100	Вертикально	19,2	4	19,02	4,9	22,25	9,88
23	60	100	Горизонтально	19	5	19,05	4,75	22,05	9,27
24	60	100	Горизонтально	19,1	4,5	19,05	4,75	22,15	9,38

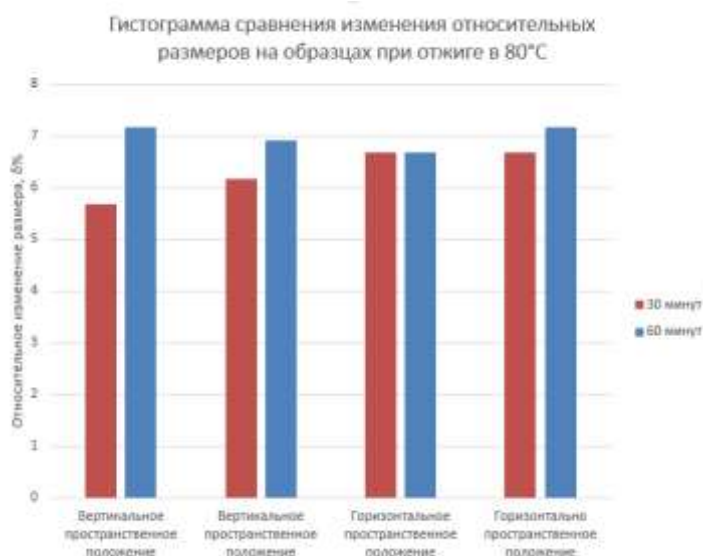


Рис. 2. Гистограмма сравнения изменения размеров образцов при разной выдержке в печи

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) В результате продолжительной термообработки изделия, полученные методом послойного наплавления из полилактида претерпевают значительные изменения геометрических параметров.
- 2) Изменение пространственного положения относительно направления формирования слоёв в ходе отжига значительного влияния на усадочные процессы не оказывает.
- 3) Изменения линейных размеров в плоскости печати составили от 1% до 4,9% в зависимости от температуры и времени выдержки.
- 4) В направлении наложения слоёв при печати модели данный показатель возрастает от 1,5 до 9,9%.
- 5) При этом наименьшие значения достигаются при температуре отжига 60 °С и составляют от 1,5% до 2,7%. А максимальные при температуре 100 °С соответственно от 7,4% до 9,9%.
- 6) Разница показателей по высоте модели при изменении температуры от 60 до 100 °С в зависимости от времени выдержки составляет от 1,3% до 2,5%.

### Список использованных источников

1. ГОСТ Р 57558-2017/ ISO/ASTM 52900:2015. Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2018.
2. Технологии, материалы и оборудование аддитивных производств. Ч.1 [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е. В. Преображенская, Т. Н. Боровик, Н. С. Баранова, И. В. Белоусов и др. – М.: РТУ МИРЭА, 2021. – Электрон. опт. диск (ISO) (шифр в библиотеке РТУ МИРЭА: Т38).
3. Теория соединения материалов в процессах аддитивного производства [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е. В. Преображенская [и др.]. – М.: РТУ МИРЭА, 2020. – Электрон. опт. диск (ISO) (шифр в библиотеке РТУ МИРЭА: Т33).



УДК 538.915

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

**Матасов А.В.**

Ст. преподаватель, Национальный исследовательский университет "МЭИ"

**Буш А.А.**

профессор, д.т.н., профессор, МИРЭА - Российский технологический университет (РТУ МИРЭА)

**Козлов В.И.**

Младший научный сотрудник, аспирант, лаборатории новых функциональных материалов, МИРЭА – Российский технологический университет

Младший научный сотрудник, Институт физических проблем РАН им. П.Л. Капицы

***Аннотация.** По обычной керамической технологии синтезированы образцы системы  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  с  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ . Результаты выполненного рентгенофазового анализа показывают, что в системе образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой делафоссита (пр. гр. R-3m). В области температур 77-300 К изучены температурные зависимости электрического сопротивления образцов на постоянном токе. Обнаружено, что приложение к образцам постоянного электрического поля напряженностью 1.5 кВ/см вызывает их переход из высокоомного в низкоомное состояние, что проявляется в скачкообразном изменении сопротивления образцов, происходящем в области температур 90 – 200 К.*

***Ключевые слова:** керамика  $3R\text{-CuCrO}_2$ ,  $3R\text{-CuAlO}_2$ , твердые растворы, делафоссит, электрические свойства, эффект переключения величины электрического сопротивления*

## SYNTHESIS AND STUDY OF CERAMIC SPECIMENS OF SOLID SOLUTIONS $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

**Matasov A.V.**

Senior Lecturer, National Research University "MPEI"

**Bush A.A.**

Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor, MIREA - Russian Technological University (RTU MIREA)

**Kozlov V.I.**

Junior researcher, postgraduate student, laboratory of new functional materials, MIREA - Russian Technological University (RTU MIREA)

Junior researcher, Kapitza institute for physical problems RAS, Moscow, Russia

**Annotation.** *Samples of the  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  system with  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  were synthesized using conventional ceramic technology. The results of the performed X-ray phase analysis show that an unlimited series of solid solutions with the delafossite structure (sp. gr.  $R\text{-}3m$ ) are formed in the system. In the temperature range of 77-300 K, the temperature dependences of the electrical resistance of the samples at direct current were studied. It has been found that the application of a direct electric field of 1.5 kV/cm to the samples causes their transition from a high-resistance to a low-resistance state, which manifests itself in an abrupt change in the resistance of the samples occurring in the temperature range of 90–200 K.*

**Keywords:** *3R-CuCrO<sub>2</sub>, 3R-CuAlO<sub>2</sub> ceramics, solid solutions, delafossite, electrical properties, effect of electrical resistance switching*

**Введение.** Фазы  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuAlO}_2$  относятся к семейству делафосситов с общей формулой  $\text{AMO}_2$  (А – одновалентные катионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^+$  или  $\text{Pt}^+$ , М – большинство трехвалентных переходных металлов, элементы III группы Al, Sc, Ga, Y, In, Tl, редкоземельные элементы или пары элементов типа  $\text{M}^{2+}_{1/2}\text{M}^{4+}_{1/2}$ ,  $\text{M}^{2+}_{2/3}\text{M}^{5+}_{1/3}$ ) с кристаллической структурой, изотипной структуре минерала делафоссита  $\text{CuFeO}_2$  [1, 2].

В зависимости от способа чередования в структуре двойных слоев  $\text{L} = [\text{A}][\text{MO}_2]$ , могут образовываться две политипные формы  $\text{AMO}_2$ : гексагональный 2H-политип с чередующимися слоями L, повернутыми на  $180^\circ$  относительно друг друга L1L2 (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ) или ромбоэдрический 3R-политип с последовательным чередованием трех слоев L1L2L3, ориентированных в одном направлении, но смещенных относительно друг друга (пр. гр.  $R\text{-}3m$ ) [2, 3]. Наиболее распространенным является ромбоэдрический политип.

Особый интерес к фазам со структурой делафоссита, в частности к  $\text{CuCrO}_2$  и  $\text{CuAlO}_2$ , вызван их высокой полупроводниковой проводимостью  $p$ -типа, сочетающейся с оптической прозрачностью в видимом диапазоне [4], а также интересными с научной и прикладной точки зрения: (термо)электрическими, оптическими, магнитными, каталитическими и другими свойствами. По этой причине образцы структурного семейства делафоссита весьма интенсивно исследуются последние десятилетия [1–16].

Имеется крайне малое количество работ по синтезу и исследованию свойств твердых растворов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ : получены предварительные данные об их окислительно-восстановительных свойствах [5], спектрах оптического пропускания в диапазоне 200-800 нм, температурных зависимостях электросопротивления тонких пленок в диапазоне температур 250-300 К [6], зонной структуры с помощью расчетов по теории функционала плотности [7].

В работах по исследованиям электрического сопротивления образцов фаз  $\text{CuMO}_2$ , М = Al, Cr, Sc, Ga [8-11] сообщалось о прыжковом механизме проводимости по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка ниже 200 К, который трансформируется в активационный механизм при более высоких температурах. Отмечается, что делафосситным фазам присуще поляронное состояние носителей заряда [12]. В работах [13, 14] обнаружен эффект порогового переключения по электрическому полю из высокоомного в низкоомное состояние керамических образцов  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$ , что связывается с разрушением поляронного состояния носителей заряда прикладываемым внешним электрическим полем.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния состава твердых растворов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  на их электрические свойства, в том числе и на эффект переключения из высокоомного в низкоомное состояние.

**Детали эксперимента.** Синтез образцов состава  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) проводили методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. В качестве исходных компонентов использовали оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марки «ч.д.а»,  $\text{CuO}$  - «ч.»,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - «ч.д.а», взятые в пропорциях, соответствующих составу  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ . Гомогенизацию смесей оксидов  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводили перетирированием их в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 30 мин. Синтез гомогенизированной смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  проводили путем ее 4-х кратного обжига при 900, 930, 950 и 980 °С по 2 часа, а для шихты состава  $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) обжиг проводили при 1040 °С в течение 40 часов. Из измельченных продуктов обжига с помощью гидравлического пресса формовались таблетки под одноосным давлением 15 МПа. При этом в синтезированные порошки вводили связку в виде 5 масс. % водного раствора поливинилового спирта. Спекание образцов проводили в камерной печи при 1300°С в течение 1 часа с охлаждением в режиме выключенной печи. В итоге были получены керамические образцы в виде цилиндрических таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм.

Для электрофизических исследований на поверхности полученных таблеток были нанесены электроды путем вжигания серебросодержащей пасты.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 4 с использованием фильтрованного излучения  $\text{CuK}\alpha$  и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона.

Измерения электрического сопротивления на постоянном токе выполнены с использованием последовательной схемы, включающей источник электрического напряжения  $U_0$ , исследуемый образец и нагрузочное сопротивление ( $R_H=3910 \text{ Ohm}$ ).

**Результаты и обсуждение.** Все рефлексы дифрактограмм (рис. 1) полученных керамических образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) хорошо индицируются на основе гексагональной элементарной ячейки (пр. гр. R-3m) с параметрами решетки, представленными в табл. 1 и на рис. 2. Эти результаты свидетельствуют об однофазности синтезированных нами образцов, принадлежности их к структурному семейству дельтафосфита, образованию в системе  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  неограниченных твердых растворов.

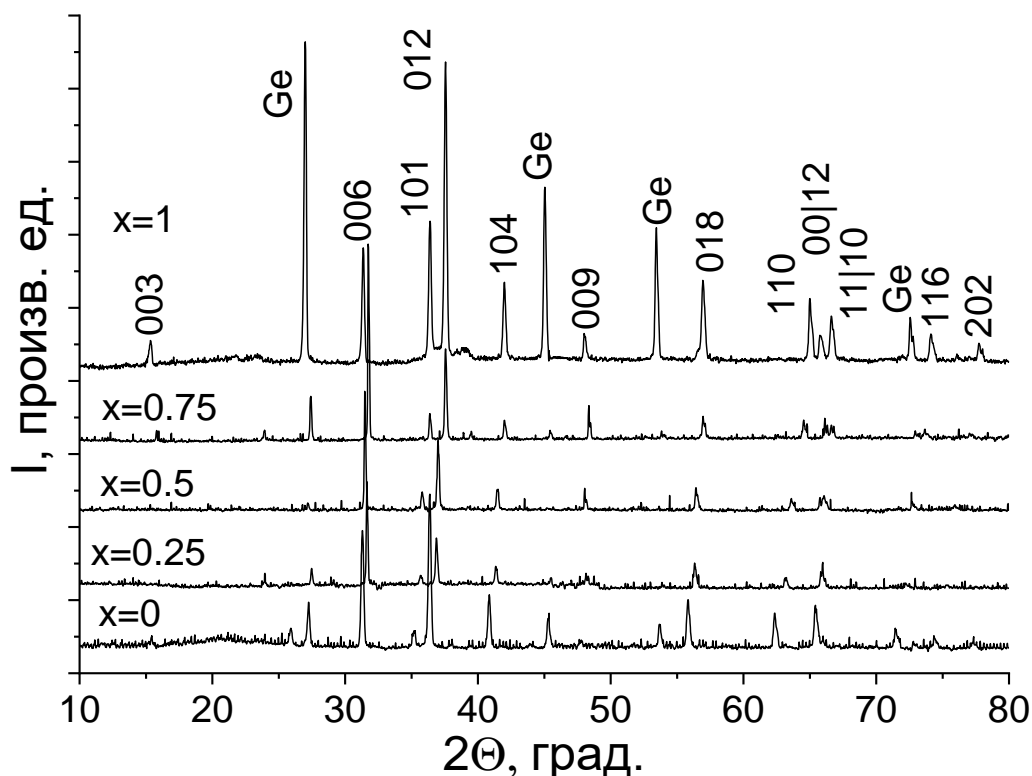


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ,  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ .

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho_{\text{ДС}}(T)$  образцов, измеренные на постоянном токе при напряжении  $U_0=1$  В в режиме охлаждения образцов. При малых напряжениях  $U_0$  зависимости  $\rho_{\text{ДС}}(T)$   $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  имеют характерный для полупроводников вид с понижением сопротивления при росте температуры  $T$ . Зависимости  $\rho_{\text{ДС}}(T)$  при  $T > \sim 200$  К описываются формулой Аррениуса  $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_A/k_B T)$ , характеризующей активационную проводимость, где  $E_A$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана. При  $T < \sim 200$  К зависимости  $\rho(T)$  хорошо описываются формулой Мотта  $\rho = \rho_0 \cdot \exp((T_0/T)^{0.25})$ . Данные о величинах  $E_A$  и характеристической температуре Мотта  $T_0$ , полученные при фиттировании зависимости указанными формулами, представлены в таблице.

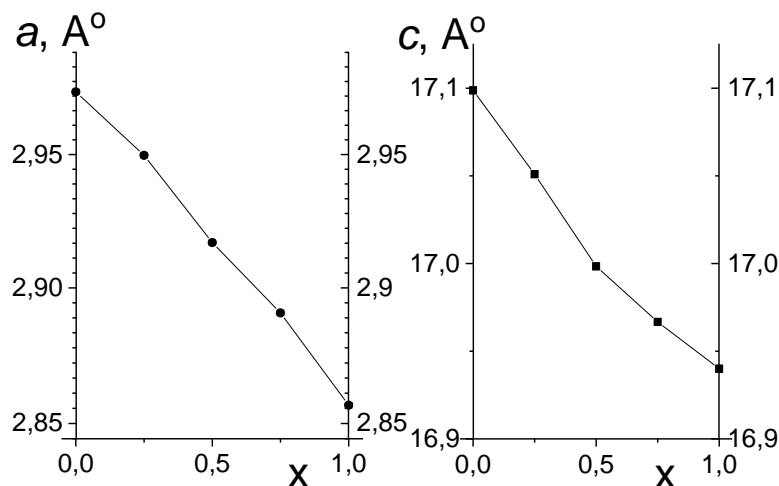


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров гексагональной элементарной ячейки-а и с твердых растворов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ,  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ .

Выполнение закона Мотта:  $\rho = \rho_0 \cdot \exp[(T_0/T)^{0.25}]$  при  $T < 200$  К показывает, что в исследованных образцах при низких температурах реализуется прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным вблизи энергии Ферми состояниям [15]. Отсутствие выраженной корреляции величины электросопротивления образцов твердых растворов от их состава, вызвано, по-видимому, различной плотностью полученных образцов.

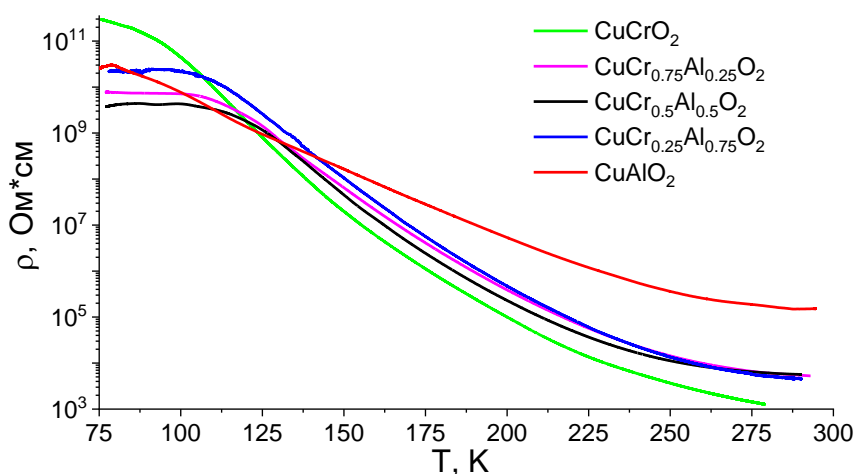


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , измеренные при  $U_0=1$  В.

При повышении напряженности прикладываемого к образцам электрического поля до  $E \approx 1.5$  кВ/см на зависимости  $\rho_{DC}(T)$  в области 90 – 200 К наблюдается эффект переключения образцов из высокоомного состояния в низкоомное. Этот эффект проявляется в виде скачкообразного изменения электросопротивления в области температур 90 – 200 К на несколько порядков по величине. Изменения сопротивления образца при таком переключении для фазы

$\text{CuCr}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_2$  достигает  $\sim 6$  порядков. Имеется заметный гистерезис в положении температуры переключения (рис. 4, табл.). Данные о температуре переключения при нагреве  $T_H$  и охлаждении  $T_C$  образцов представлены в таблице.

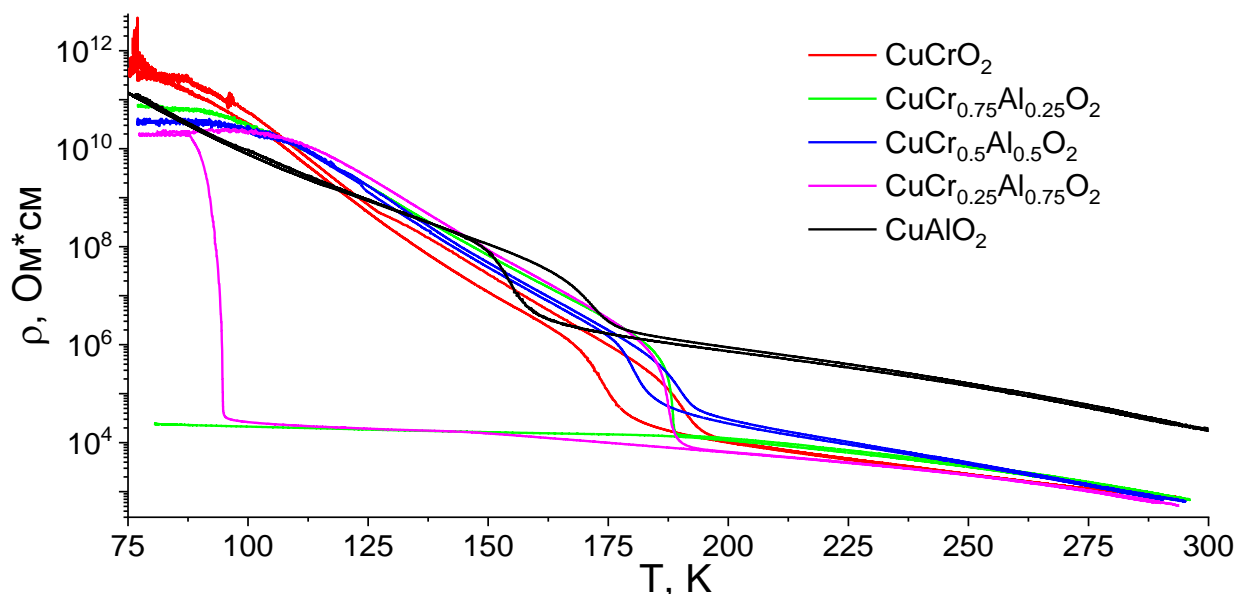


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  при напряженности электрического поля  $E \sim 1.5$  кВ/см. Верхняя кривая для каждого состава – нагрев, нижняя – охлаждение.

Согласно работе D. Emin [16] подобный эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние происходит при разрушении поляронного состояния носителей заряда сильным электрическим полем и переходом их в квазисвободное состояние с резким увеличением подвижности. Заметим, что параметры, характеризующие эффект переключения (рис. 4, табл.), не проявляют выраженной зависимости от соотношения Cr и Al в исследуемом твердом растворе. Данный результат может быть связан с различной плотностью синтезированных керамических образцов. Отсутствие указанной корреляции может указывать на ключевую роль подрешетки меди на концентрацию поляронов в наблюдаемом эффекте переключения.

Таблица. Энергия активации  $E_A$ , характеристическая температура Мотта  $T_o$ , температуры переключения при напряженности поля  $E \sim 1.5$  кВ/см при охлаждении ( $T_C$ ) и при нагреве ( $T_H$ ), параметры кристаллической решетки  $a$ ,  $c$  керамических образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

$x$	0	0.25	0.50	0.75	1
$E_A$ , эВ	0.3	0.28	0.27	0.31	0.22
$T_o \cdot 10^9$ , K	5.62	4.16	5.25	5.07	0.57
$T_C$ , K	175	-	183	94	160
$T_H$ , K	190	188	193	192	175
$a$ , Å	2.9738(5)	2.9497(5)	2.9169(5)	2.8907(5)	2.8567(5)
$c$ , Å	17.099(1)	17,051(1)	16.998(1)	16.967(1)	16.940(1)

**Заключение**

На синтезированных керамических образцах  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  выполнены рентгенографические и электрофизические исследования. Установлено, что образцы представляют собой твердые растворы со структурой делафоссита. Выявлен эффект порогового по электрическому переключения образцов из высокоомного в низкоомное состояние, происходящий при напряженности электрического поля, превышающей 1.5 кВ/см в области 90-200 К.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проект № FSFZ – 2023 – 0005.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

**Список использованных источников:**

1. Rogers D. B., Shannon R. D., Prewitt C. T. and Gillson J. L. Chemistry of Noble Metal Oxides. III. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of  $\text{ABO}_2$  Compounds with the Delafossite Structure // *Inorganic Chemistry* – 1971. Vol. 10, No. 4. –pp. 723-727.
2. Marquardt M. A., Ashmore N. A., and Cann D. P. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. // *Thin Solid Films*. – 2006. Vol. 496, No. 1. –pp. 146–156.
3. Crottaz O., Kubel F., Schmid H. Preparation of Trigonal and Hexagonal Cuprous Chromite and Phase Transition Study Based on Single Crystal Structure Data. J. // *Solid State Chemistry*. – 1996. V.122. №1. – pp. 247-250.
4. Nagarajan R., Duan N., Jayaraj M.K., Li J., Vanaja K.A., Yokochi A., Draeseke A., Tate J., Sleight A.W. p-Type conductivity in the delafossite structure. // *International Journal of Inorganic Materials*. – 2001. V.3. –pp. 265–270.
5. Kato, S., Suzuki, S. & Ogasawara, M. Synthesis and reversible oxidation/reduction behavior of delafossite-type  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ . // *J Mater Sci*– 2017. №52. –pp. 10718–10725.
6. Jiang H.F., Zhu X.B., Lei H.C., Li G., Yang Z.R., Song W.H., Dai J.M., Sun Y.P., Fu Y.K. Effect of Cr doping on the optical–electrical property of  $\text{CuAlO}_2$  thin films derived by chemical solution deposition. // *Thin Solid Films* – 2011. V. 519, Issue 8. –pp.2559-2563.
7. David O. Scanlon, Aron Walsh, Benjamin J. Morgan, Graeme W. Watson, David J. Payne, and Russell G. Egdell. Effect of Cr substitution on the electronic structure of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . // *Phys. Rev. B*. – 2009. №79 –pp. 035101.
8. Buljan A., Llunell M., Ruiz E., Alemany P. Color and Conductivity in  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuAlO}_2$ : A Theoretical Analysis of d10-d10 Interactions in Solid-State Compounds. // *Chem. Mater.* – 2001. №13 –pp. 338-344.
9. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H. et al. P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ . // *Nature* – 1997. №389. –pp. 939–942.
10. Li J., Yokochi A.F.T., Sleight A.W. Oxygen intercalation of two polymorphs of  $\text{CuScO}_2$ . // *Solid State Sciences* – 2004. №6. –pp. 831–839.
11. Ueda K., Hase T., Yanagi H., Kawazoe H., Hosono H., Ohta H., Orita M., and Hirano M. Epitaxial growth of transparent p-type conducting  $\text{CuGaO}_2$  thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition. // *J. Appl. Phys.* – 2001. №89. –pp. 1790.
12. Ingram B. J., Mason T. O., Asahi R., Park K. T., and Freeman A. J. Electronic structure and small polaron hole transport of copper aluminate. // *Phys. Rev. B*. – 2001. №64. –pp. 155114.
13. Козлов В.И., Матасов А.В., Буш А.А, Тищенко Э.А., Каменцев К.Е. Синтез и электрические свойства керамики  $\text{CuCrO}_2$ . // Российская научно-техническая конференция с

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

международным участием. [Электронный ресурс]: Сборник докладов конференции «Инновационные технологии в электронике и приборостроении» Физико-технологического института РТУ МИРЭА Том 1. - М.: РТУ МИРЭА, 2021. - 574 с.

14. Матасов А.В., Буш А.А., Козлов В.И., Андрианов В.А. Синтез, термогравиметрические, диэлектрические, электрические и мессбауэровские исследования фазы  $\text{CuCrO}_2$  со структурой дельтафосфита. // VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022, посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Басова Николая Геннадиевича: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2022. – 453 с.

15. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. – М.: Физматлит, 2013. –288 с.

16. Emin D. Current-driven threshold switching of a small polaron semiconductor to a metastable conductor. // Phys. Rev. B. – 2006. V.74. –pp. 035206.



УДК 537.226

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ  
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$   
( $0 \leq x \leq 0,20$ )**

**Козлов В.И.**

Аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория новых функциональных материалов,  
МИРЭА – Российский технологический университет

Младший научный сотрудник, Институт физических проблем РАН им. П.Л. Капицы

**Буш А.А.**

д.т.н., профессор, директор, научно-исследовательский институт материалов твердотельной  
электроники, МИРЭА – Российский технологический университет

***Аннотация.** Работа посвящена изучению влияния температуры спекания керамических образцов системы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) на их структурные и диэлектрические характеристики. Серия образцов указанной системы была получена по обычной керамической технологии с температурой спекания ( $T_S$ ), повышающейся от  $1350^\circ\text{C}$  до  $1550^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ . Рентгеновский фазовый анализ образцов показал, что они однофазны и представляют собой твердые растворы со структурой перовскита, определены симметрия и размеры их элементарной ячейки. По данным термогравиметрического анализа установлено, что при спекании Pb-содержащих образцов исследуемой системы их стехиометрический состав изменяется из-за улетучивания PbO. Результаты изучения зависимостей  $\varepsilon(T, f)$ ,  $\text{tg}\delta(T, f)$  показали, что увеличение  $T_S$  влечет за собой понижение точки Кюри ( $T_C$ ) до  $\sim 60$  К. При  $T_S$  достигающем  $1500^\circ\text{C}$  в образце с  $x = 0,15$  происходит расслоение его на две близкие по составу и структуре фазы с разными  $T_C$ .*

***Ключевые слова:** твердые растворы, структура перовскита, диэлектрические свойства, сегнетоэлектрическая точка Кюри, температура спекания*

**EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE  
STRUCTURAL AND DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF THE  
SYSTEM  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ )  
SOLID SOLUTIONS**

**Kozlov V.I.**

Graduate student, junior researcher, laboratory of new functional materials,  
MIREA – Russian Technological University

Junior researcher, Kapitza institute for physical problems RAS

**Bush A.A.**

Doctor of technical sciences, professor, director of the research institute of solid-state electronics  
materials, MIREA - Russian Technological University

**Abstract.** *The present work is devoted to studying to the influence of sintering temperature of ceramic samples of the system  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) on their structural and dielectric characteristics. A series of samples of the above system were obtained as usual ceramic technology with sintering temperature ( $T_s$ ) increasing from 1350 °C to 1550 °C in increments of 50 °C. X-ray diffraction phase analysis of the samples showed that they are single-phase and are solid solutions with perovskite crystal structure, the symmetry and size of their unit cell were determined. According to thermogravimetric analysis it was found that during sintering of Pb-containing samples of the studied system their stoichiometric composition changes due to volatilization of PbO. The results of the study of the dependences  $\varepsilon(T, f)$ ,  $\text{tg}\delta(T, f)$  showed that increasing  $T_s$  entails lowering the Curie point ( $T_c$ ) up to ~60 K. At  $T_s$  reaching 1500 °C in the sample with  $x = 0,15$  its stratification into two phases close in composition and crystal structure with different  $T_c$  occurs.*

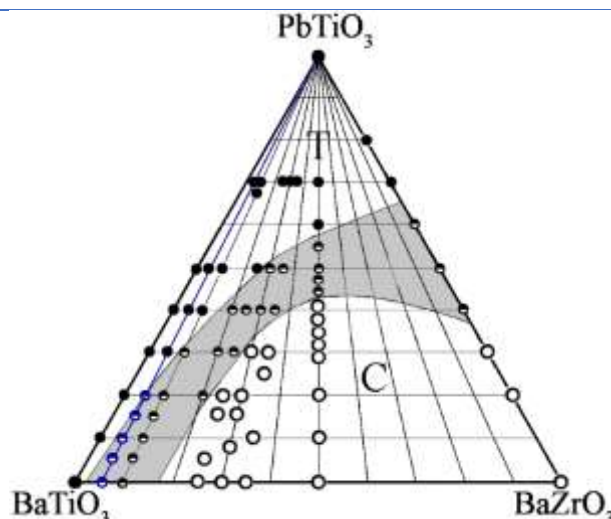
**Keywords:** *solid solutions, perovskite structure, dielectric properties, ferroelectric Curie point, sintering temperature*

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  со структурой перовскита обладают интересными с научной и прикладной точек зрения физическими свойствами, поэтому интенсивно исследуются последние десятилетия [1–5]. Они характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , низким фактором диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , высокой диэлектрической нелинейностью и стойкостью к действию высоких электрических напряжений [1–4], поэтому они находят применение при создании конденсаторов и варикондов [1], динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) [3], управляемых электрическим полем СВЧ-устройств (фазовращателей, фильтров, антенн и др. [1]). Данные твердые растворы в зависимости от концентрации компонентов демонстрируют разнообразие диэлектрических свойств: сегнетоэлектрических (FE), сегнетоэлектрических с размытым фазовым переходом (DFT), сегнетоэлектрических-релаксорных (FER), свойств дипольного стекла (DG), что дает возможность вариацией состава оптимизировать их для различных применений.  $\text{BaZrO}_3$  обладает относительно низкой диэлектрической постоянной ( $\varepsilon \approx 30$ ), он ведет себя как виртуальный сегнетоэлектрик с монотонным возрастанием  $\varepsilon$  при понижении температуры до 0 K [4].

Поскольку при высокотемпературном синтезе ( $T > 1300$  °C) обычно улетучивается часть легкоплавкой компоненты PbO, то представляет интерес, оценить величину влияния температуры спекания на структурные и диэлектрические характеристики керамических образцов данной системы. Результаты таких систематических исследований для данной системы в литературе, по нашим сведениям, не приводились.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния величины температуры спекания образцов системы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) на структурные и диэлектрические характеристики.



**Рис. 1.** Схема фазовых соотношений в системе  $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3\text{--PbTiO}_3$  при комнатной температуре: черными, белыми и черно-белыми кружочками обозначены составы образцов, состоящих соответственно из тетрагональных ( $T$ ), кубических ( $C$ ) твердых растворов и из смеси твердых растворов разной симметрии [1].

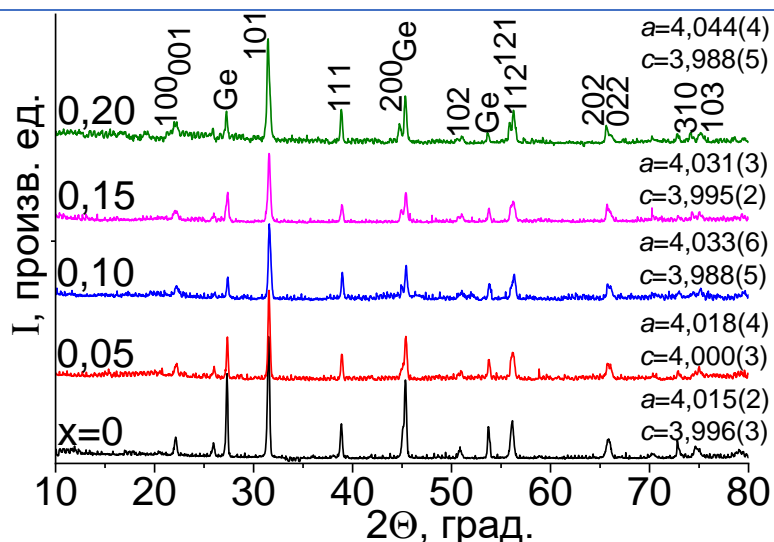
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез керамики.** Образцы тройной системы  $\text{BaTiO}_3$  ( $\text{BT}$ ) –  $\text{BaZrO}_3$  ( $\text{BZr}$ ) –  $\text{PbTiO}_3$  ( $\text{PT}$ )  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $\text{BTZr-xPT}$ ) были синтезированы в воздушной атмосфере по обычной керамической технологии с использованием в качестве исходных компонентов оксидов  $\text{TiO}_2$  – марки «ос.ч.»,  $\text{ZrO}_2$  – «ос.ч.»,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – «ч.д.а.» и карбоната  $\text{BaCO}_3$  – «ч.д.а.». Составы синтезированных и изученных образцов представлены синими кружками на концентрационном треугольнике системы  $\text{BT} - \text{BZr} - \text{PT}$  (рис. 1), они лежат на квазибинарном разрезе  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) тройной системы с  $y = 0,05$ .

Гомогенизацию смесей указанных компонентов, взятых в соответствующих составах пропорциях образцов твердых растворов, проводили перемешиванием их в агатовой ступке в среде этилового спирта. Обжиги гомогенизированных смесей проводили в камерной электропечи СНОЛ 12/16 в течение ~ 8 часов с несколькими промежуточными охлаждениями и перетираньями продуктов обжига. Обжиг образцов проводили при температуре 1250 °С.

После измельчения продуктов обжига из них при давлении  $\approx 15$  МПа формовали цилиндрические диски диаметром 10 мм и толщиной 1–3 мм. Сформованные диски каждого состава разделили на пять частей, каждую из которых спекали в течение 2 часов при температуре 1350 °С, 1400 °С, 1450 °С, 1500 °С, 1550 °С соответственно. В результате были получены керамические образцы различной степени спеченности. Образцы с высоким содержанием титаната свинца частично расплавились: для  $x = 0,20$  при  $T = 1500$  °С, а для  $x = 0,15$  при  $T = 1550$  °С.

Для изучения диэлектрических свойств полученных керамических образцов на их базисные плоскости таблеток были нанесены электроды путем вжигания Ag-содержащей пасты.



**Рис. 2.** Рентгенограммы синтезированных керамических образцов твердых растворов  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ , спеченных при  $T_s = 1450^\circ\text{C}$  ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Над пиками указаны индексы Миллера соответствующих кристаллографических плоскостей. Для каждого состава приведены значения параметров элементарной ячейки.

**Рентгеновский фазовый анализ (РФА)** синтезированных образцов проводили на управляемом компьютером рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием фильтрованного медного излучения и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона.

Дифрактограммы керамики, спеченной при  $T_s = 1450^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 2, они по положению и интенсивностям рентгеновских рефлексов соответствуют ожидаемым для твердых растворов на основе фаз  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  со структурой перовскита [6]. По результатам РФА определены параметры псевдотетрагональной элементарной ячейки (см. рис. 2). Можно заметить, что вариации величины  $T_s$  не вызывают заметных изменений размеров элементарной ячейки, их изменения укладываются в пределы точности определения. Для изучаемого разреза тройной системы определены границы перехода из области тетрагональной симметрии Т в кубическую С (рис. 1). При определении границ фазовых областей учитывались также данные диэлектрических измерений. Полученные данные хорошо согласуются с литературой [1].

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** проводили в Pt тиглях на дериватографе Q-1500D и прокаленного при  $1500^\circ\text{C}$  эталонного вещества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 3 представлены результаты ТГА измельченных в порошок керамических образцов с  $x = 0$  и  $x = 0,20$  системы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  из которых следует, что для бессвинцового образца (не содержащего компоненты РТ), уменьшение массы при его нагреве до  $1490^\circ\text{C}$  не превышает  $< 0,01\%$ . Можно сделать вывод, что при синтезе таких образцов их стехиометрический состав практически не изменяется.

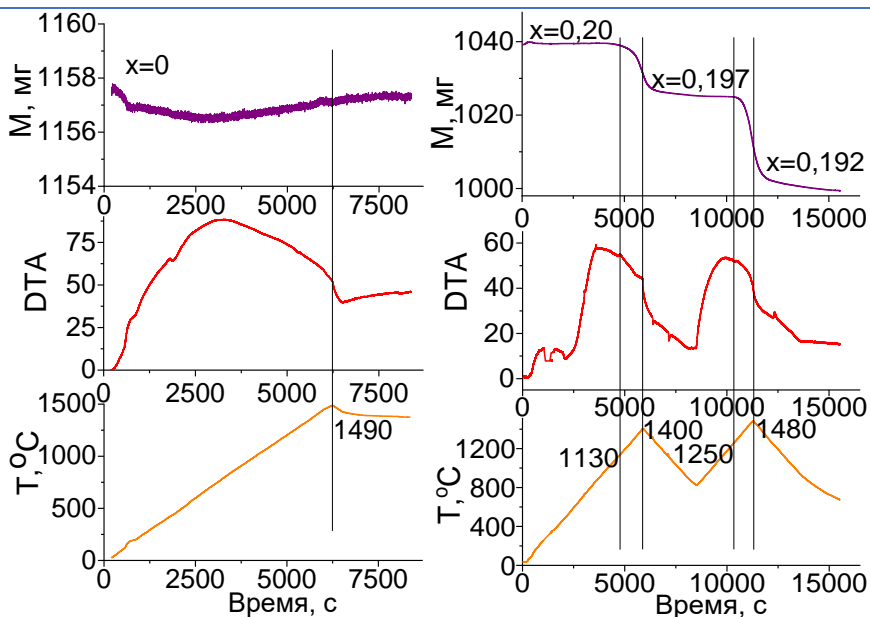


Рис. 3. Дериватограммы измельченных в порошок образцов керамики  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  с  $x = 0$  и  $0,20$ .

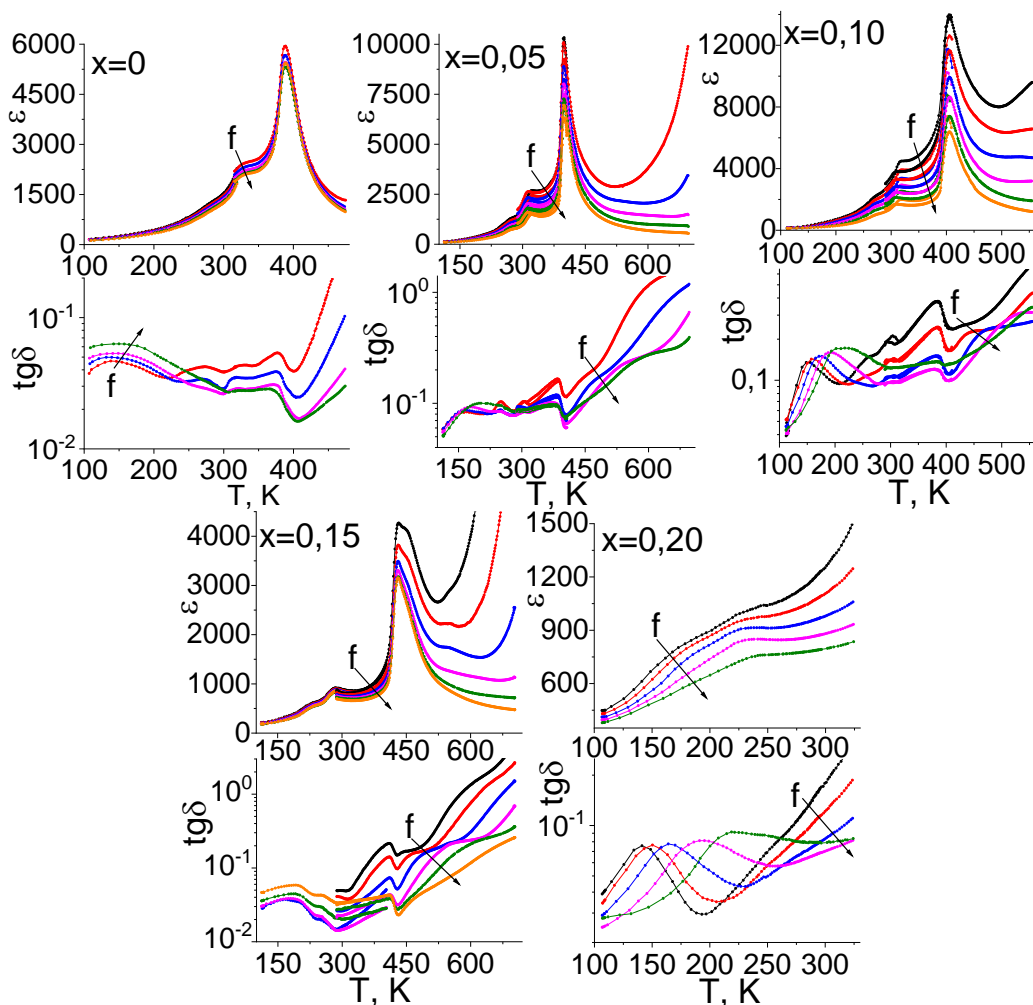


Рис. 4. Зависимости  $\varepsilon(T, f)$  и  $\text{tg}\delta(T, f)$  керамики  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  для

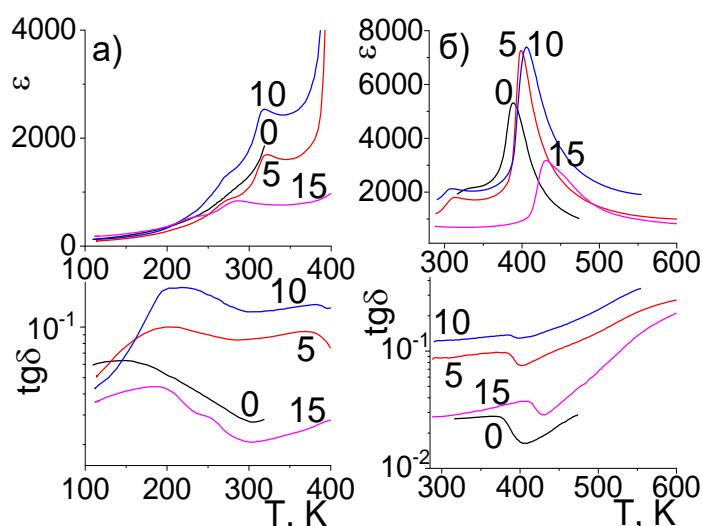
$$T_s = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$$

(у кривых приведены значения содержания компоненты РТ).

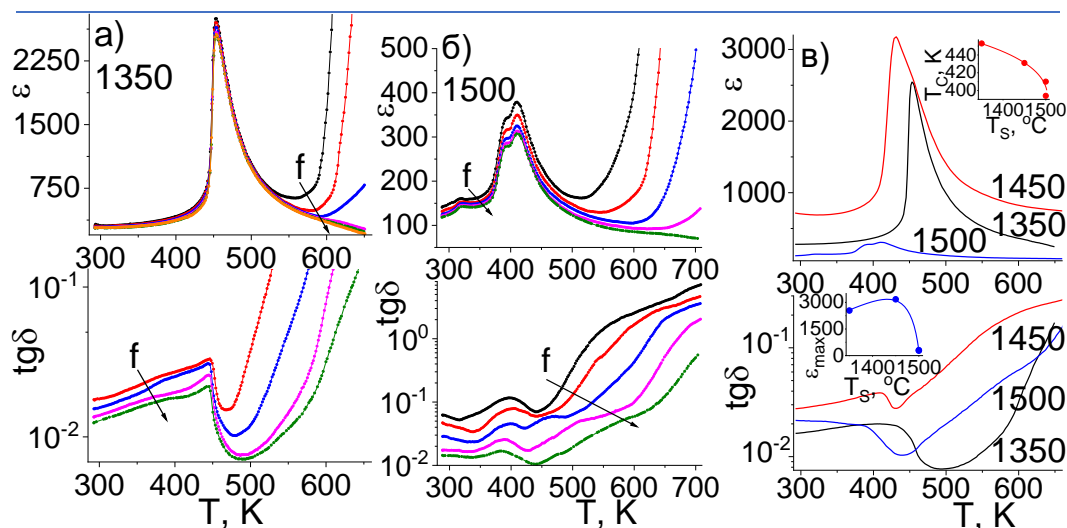
При нагреве свинец-содержащих составов выше  $1130 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается заметное необратимое уменьшение массы образца ( $\sim 0,3$  масс. %), очевидно, вызванное летучестью  $\text{PbO}$ . Учитывая количественные результаты ТГА, можно рассчитать, что после нагрева образца состава  $0,8 \text{ VTZr} \cdot 0,2 \text{ РТ}$  до  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  его состав из-за потерь оксида свинца трансформируется до  $0,803 \text{ VTZr} \cdot 0,197 \text{ РТ}$ , а после дополнительного нагрева до температуры  $1480 \text{ }^\circ\text{C}$ , стехиометрический состав изменяется до  $0,808 \text{ VTZr} \cdot 0,192 \text{ РТ}$ .

Из приведенных данных ТГА следует, что при спекании  $\text{Pb}$ -содержащих образцов системы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  их стехиометрический состав изменяется из-за улетучивания  $\text{PbO}$ , что, очевидно, должно сопровождаться изменением и диэлектрических свойств.

**Измерения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$**  выполнены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ, Минск, Беларусь) в области температур  $T = 95\text{--}710 \text{ K}$  и диапазоне частот  $f = 25\text{--}10^6 \text{ Гц}$  при напряжении испытательного сигнала  $1 \text{ В}$ . Результаты измерений образцов системы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  представлены на рис. 4-6.



**Рис. 5.** Зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  керамики  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$ , измеренные в низкотемпературной (а) и высокотемпературной (б) ячейках на частоте  $f = 100 \text{ кГц}$  для  $T_s = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$  (у кривых приведены значения содержания РТ).



**Рис. 6.** Зависимости  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  керамики  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  с  $x = 0,15$  (а, б), измеренные на частоте  $f = 100$  кГц (в) (у кривых приведены значения температуры отжига в  $^{\circ}\text{C}$ ), на вставках показаны зависимости  $T_c(T_s)$  и  $\varepsilon_{\text{max}}(T_s)$ .

На зависимостях  $\varepsilon(T, f)$  и  $\text{tg}\delta(T, f)$  всех изученных образцов имеются особенности в виде максимумов, положение которых не зависит от частоты измерительного поля. Они, очевидно, связаны с происходящими в твердых растворах фазовыми переходами между кубической и тетрагональной (С-Т) (при  $T_c$ ), тетрагональной и ромбической (Т-О), ромбической и ромбоэдрической (О-Р) фазами [1]. Температура высокотемпературного максимума на зависимости  $\varepsilon(T, f)$ , очевидно, соответствует  $T_c$  твердых растворов. С ростом содержания в образцах титаната свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ) точка Кюри смещается в область высоких температур ( $T_c = 388$  К при  $x = 0$  и  $T_c = 431$  К при  $x = 0,15$ ) (рис. 4-5), а фазовые переходы (Т-О), (О-Р) смещаются в область низких температур и постепенно деградируют [1].

На рис. 6 показаны зависимости  $\varepsilon(T, f)$  и  $\text{tg}\delta(T, f)$  образцов с  $x = 0,15$ , спеченных при разных температурах  $T_s$ , из которых видно, что с ростом  $T_s$  образцов  $T_c$  смещается в сторону низких температур (от  $T_s = 1350$   $^{\circ}\text{C}$  и  $T_c = 453$  К до  $T_s = 1500$   $^{\circ}\text{C}$  и  $T_c = 394$  К), это, очевидно, связано с летучестью оксида свинца, что следует из данных ТГА.

Для состава с  $x = 0,15$ , спеченного при  $T_s = 1500$   $^{\circ}\text{C}$  на зависимостях в области  $T_c$ , появляется еще один дополнительный максимум (рис. б), что вызвано, вероятно, расслоением образца при спекании на две близкие по составу и структуре фазы. На дифрактограмме этого образца явного фазового расслоения не видно, однако рефлексы заметно уширены.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом обычной керамической технологии синтезированы керамические образцы тройной системы  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ).

2. По результатам рентгеновского фазового анализа установлено, что синтезированные образцы представляют собой твердые растворы со структурой перовскита. При вариации  $T_s$  размеры элементарной ячейки в пределах погрешности не изменяются.

3. Из данных термогравиметрического анализа следует, что при спекании Рb-содержащих образцов исследуемой системы их стехиометрический состав изменяется из-за улетучивания РbО.

4. В области температур  $T = 95\text{--}710$  К и диапазоне частот  $f = 25\text{--}10^6$  Гц изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T, f)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T, f)$  полученных образцов. Установлено, что увеличение температуры спекания,

влечет за собой понижение сегнетоэлектрической точки Кюри.

5. Установлено, что в спеченном при  $T_S = 1500$  °С образце с  $x = 0,15$  происходит его расслоение на две близкие по составу и структуре фазы.

### **БЛАГОДАРНОСТЬ**

Работа выполнена в рамках государственного задания по созданию молодежных лабораторий FSFZ-2022-0007, использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Степанов А.В., Буш А.А., Каменцев К.Е. Фазовая диаграмма и диэлектрические свойства керамических образцов  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3 \cdot x\text{PbTiO}_3$  // Неорганические материалы. – 2018. – Том 54. - № 2. – с. 221-228.
2. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
3. Wu T.B., Wu C.M., Chen M.L. Highly Insulative Barium Zirconate-Titanate Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Dynamic Random Access Memory Applications // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 18. P. 2659–2661.
4. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S. Evaluation of Experimental Resume of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  with Perspective to Ferroelectric Relaxor Family: An Overview // Ferroelectrics. 2011. V. 425. № 1. P. 4–26.
5. Petzelt J., Nuzhnyy D., Bovtun V., Savinov M., Kamba S., Hlinka J. Lattice Dynamics and Dielectric Spectroscopy of BZT and NBT Lead-Perovskite Relaxors – comparison Lead-Based Relaxors // Phase Transitions. 2015. V. 88. № 3. P. 320–332.
6. Powder Diffraction files of the International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1999. Files 83-1880, 78-0299, 06-0399.



УДК 621: 658.511

## ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МА- ШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

**Краско А.С.**

*Доцент*

**Князев Я.О.**

*Доцент*

**Боровик Т.Н.**

*старший преподаватель*

**Котов Д. С.**

*лаборант*

*Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
РТУ МИРЭА*

**Аннотация.** Настоящая статья посвящена сравнению программных сред для имитационного моделирования, которые значительно сокращают трудоемкость проектирования современных автоматизированных машиностроительных производств. Приведены примеры применения имитационного моделирования при решении задач проектирования и оптимизации современных машиностроительных производств.

**Ключевые слова:** Имитационное моделирование, автоматизация технологических процессов, машиностроительное производство, AnyLogic.

## SIMULATION MODELING OF MODERN MACHINE-BUILDING INDUSTRIES

**Krasko A.S.**

*assistant professor*

**Knyazev Ya.O.**

*assistant professor*

**Borovik T.N.**

*Senior Lecturer*

**Kotov D.S.**

*laboratory assistant*

*Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA*

**Annotation.** *This article is devoted to a comparison of software environments for simulation modeling, which significantly reduce the complexity of designing modern automated machine-building industries. Examples of the use of simulation modeling in solving problems of design and optimization of modern machine-building industries are given.*

**Keywords:** *Simulation modeling, process automation, engineering production, AnyLogic.*

Современное производство давно вышло за рамки только ручного труда, всё больше компаний по всему миру прибегают к использованию роботизированных участков и, как следствие, автоматизации многих производственных процессов. Однако, на этапе проектирования автоматизированных машиностроительных производств возникает задача определения параметров их функционирования с учетом стохастического характера выходных данных [1]. В связи с этим возникают проблемы, в виде невозможности получения аналитических данных параметрах проектируемых производственных участков и цехов. В настоящее время наиболее перспективным решением этой задачи является использование пакетов программ для имитационного моделирования производственных процессов [2].

Имитационное моделирование представляет собой инструмент для исследования и оптимизации различных, а том числе производственных систем. Методы данного моделирования направлены на сбор информации о поведении системы посредством создания приближенной к ней виртуальной модели [3]. Полученная информация в результате имитационного моделирования используется для прогнозирования поведения реальной системы, что необходимо для повышения точности проектных решений при проектировании современных машиностроительных производств.

Целью имитационного моделирования является воспроизведение поведения рассматриваемой системы автоматизированных участков на основании самых важных взаимосвязей между её компонентами и проведение различных экспериментов с изменением входных данных [4].

Одним из главных инструментов имитационного моделирования является возможность проводить исследования во времени. Так же модель имеет ряд преимуществ как при работе с быстропротекающими процессами, так и с длительными, ведь временем можно управлять, а также моделировать процессы, внедрение которых в реальный производственный процесс без предварительных расчётов слишком опасно и дорого [5].

В данной статье мы сравним возможности наиболее часто используемых программных пакетов имитационного моделирования для исследования производственных систем: AnyLogic, eM-Plant, Arena.

Указанные программные пакеты обладают наиболее обширным набором инструментов моделирования производственных процессов, в том числе автоматизированных участков.

AnyLogic представляет собой программное обеспечение, разнонаправленное и имеющее в себе достаточно инструментов для моделирования производственных процессов (рис. 1).

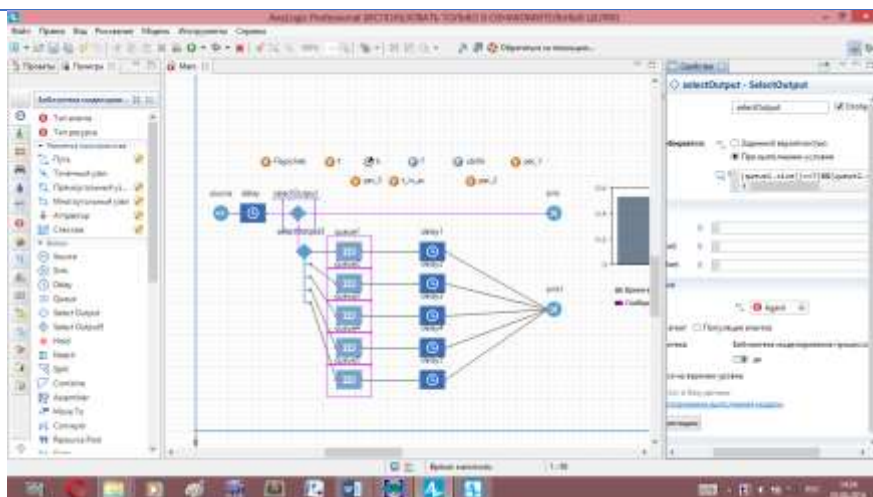


Рис.1. Пример выполняемой задачи AnyLogic

AnyLogic позволяет исследовать технологические и производственные процессы, получая данные по отдельным объектам, таким как основное технологическое оборудование, а также оборудование транспортной и складской системы. Помимо этого, возможно получение данных о ходе технологического процесса изготовления изделий машиностроения (рис. 2).

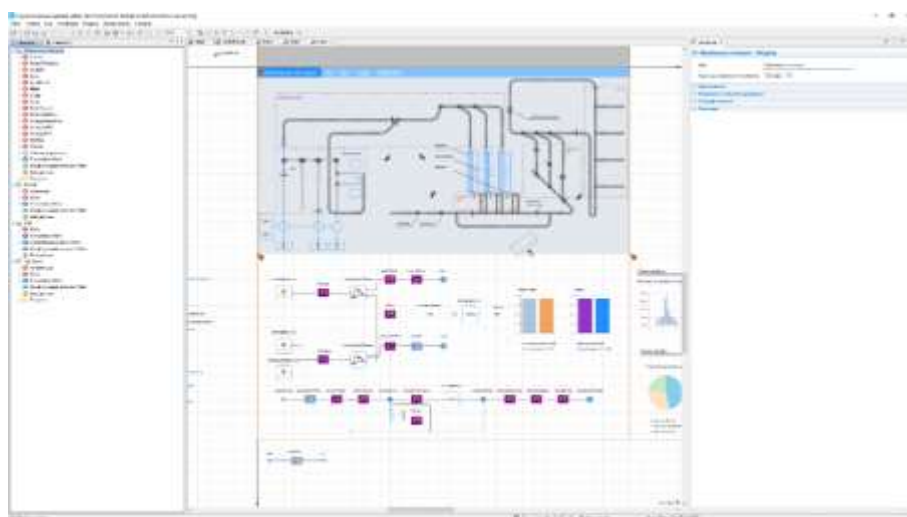


Рис.2. Моделирование работы склада

Пакет eM-Plant это стандартное программное обеспечение для решения большого спектра задач: моделирование, имитация, анимация, оптимизация физических процессов, логистические схемы, бизнес-процессы. В основу ПО легло объектное ориентирование, что позволило сохранить иерархичность, наследование и полиморфизм. На этой базе был создан ориентированный на пользователя интерфейс, внутренний язык программирования и реализована система интеграции внешних данных (рис.3).



Рис.3. Пример готовой модели конвейера

Данный пакет программ в первую очередь применяется для моделирования производственных процессов, так как обладает расширенным спектром сбора статистических данных с каждого элемента моделируемой системы и их взаимодействий во времени.

Довольно эффективным инструментом моделирования является так же система Arena компании System Modeling. Она обладает схожим инструментарием с вышеперечисленными программами. Данная система больше ориентирована на логистику и бизнес-процессы, в ней так же присутствуют инструменты и для имитации производства, однако их эффективность сильно ниже, чем у той же eM-Plant.

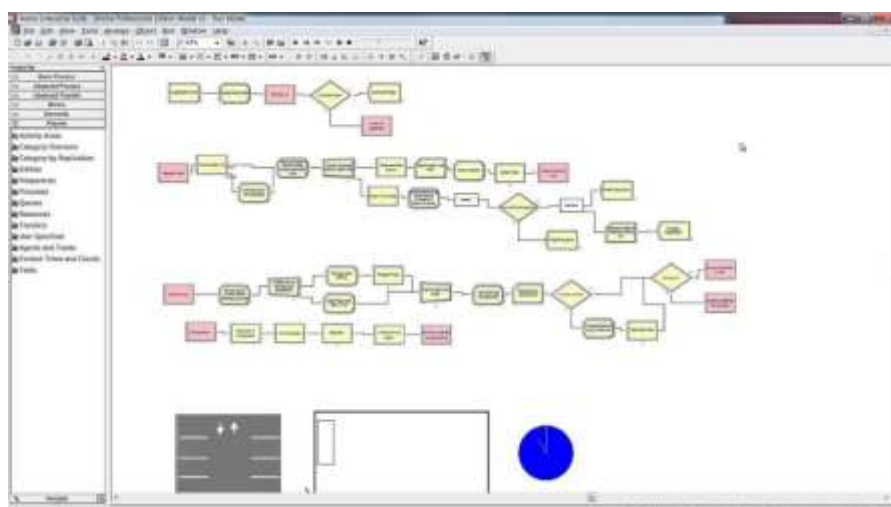


Рис. 4. Пример моделирования в среде Arena

После сравнения инструментариев и особенностей вышеперечисленных программ был сделан вывод, что наиболее подходящим программным обеспечением является AnyLogic, так как располагает внушительной базой методических пособий на русском языке для обучения новых пользователей, является отечественным продуктом, что исключает зависимость от иностранных компаний и не уступает набором инструментов другим пакетам подобной направленности.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Программы для имитационного моделирования обладают инструментарием для облегчения анализа, наблюдения и оптимизации процессов в самых разных сферах. Чаще всего они мультизадачные, однако в зависимости от разработчика и основной области применения, некоторые их функции более развиты по сравнению с другими. Имитационное моделирование позволяет экономить время, деньги и трудозатраты, перенося сложные эксперименты по изменению взаимодействий между частями различных процессов в виртуальный мир.

1. Краско, А. С. Определение оптимальных параметров обслуживания заготовок при имитационном моделировании автоматизированных технологических комплексов / А. С. Краско, М. А. Филин // Главный механик. – 2022. – № 5. – С. 305-315. – DOI 10.33920/pro-2-2205-02.

2. Имитационное моделирование работы технологического комплекса в программной среде AnyLogic: учебное пособие / А.А. Ковалёв, А. С. Краско, В. В. Пирогов, В. В. Зувев. - М.: Издательство "Спутник+", 2021. - 161 с.

3. Гундрова У. С. Обзор программных пакетов имитационного моделирования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfile.net/preview/3323901/page:2/> (дата обращения 20.03.2023).

4. Официальный сайт Anylogic [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.anylogic.ru/#tab1> (дата обращения 20.03.2023).

5. Маклаков С. Имитационное моделирование с Arena [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.interface.ru/fset.asp?Url=/sysmod/ar1.htm> (дата обращения 20.03.2023).

УДК 678.742.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДГЕЗИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИМЕР – ПОВЕРХНОСТЬ ПЕЧАТНОГО СТОЛА В ПРОЦЕССЕ ТРЁХМЕРНОЙ FFF (FDM) ПЕЧАТИ

**Фенько М.А.**

студент 1 курса магистратуры

**Юркин А.А.**

к.т.н., преподаватель

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Москва, Россия

***Аннотация:** В работе рассмотрены основные методы улучшения адгезии первого слоя к рабочей поверхности при FFF-печати. Описана методика оценки качества адгезионного контакта полимер-поверхность печатного стола. Представлены результаты экспериментов по установлению оптимального температурного режима для FFF-печати с использованием разработанного метода.*

***Ключевые слова:** Химическая технология, FFF-печать (Fused Filament Fabrication), термопласты, адгезия.*

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ADHESION INTERACTIONS POLYMER – PRINTED SURFACE IN THE PROCESS OF THREE-DIMENSIONAL FFF (FDM) PRINTING

**Fenko M.A.**

postgraduate masters student

**Yurkin A.A.**

Candidate of Science (Engineering), Lecturer

Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

***Abstract:** The paper discusses the main methods for improving the adhesion of the first layer to the working surface during FFF printing. A technique for assessing the quality of the adhesive contact between the polymer and the surface of a printing table is described. The results of experiments on establishing the optimal temperature regime for FFF printing using the developed method are presented.*

***Keywords:** Chemical technology, FFF printing (Fused Filament Fabrication), thermoplastics, adhesion.*

Одним из основополагающих факторов качества трёхмерной FFF (Fused filament fabrication) печати является прилипание первого слоя к печатному столу, так как на данном

этапе формируется основа всего изделия. Хороший адгезионный контакт обеспечивает надёжное удержание модели на рабочей поверхности, компенсирует воздействие остаточных напряжений и вынужденной высокоэластической деформации (ВВЭД), что позволяет избежать коробления первого слоя и срыва изделия в процессе печати.

Существует несколько способов улучшения адгезии: различные виды печатных столов, отличающиеся друг от друга материалом, определяющим удельную теплоёмкость ( $C$ ), коэффициент теплового (линейного) расширения ( $\alpha$ ), коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ); специальные адгезивы, представляющие собой слой клеящего вещества, наносимый на рабочую поверхность; оптимальные температурные настройки хотэнда – основного нагревательного устройства 3D принтера, отвечающего за плавление филамента, и печатного стола, позволяющие макромолекулам сохранять подвижность достаточное для релаксации время, чтобы уменьшить остаточные напряжения и ВВЭД. Совокупность хорошо подобранных вышеперечисленных условий печати определяют качество адгезионного контакта первого слоя с рабочей поверхностью. В качестве адгезивов применяются специализированные лаки и клеи, образующие после высыхания липкую плёнку, обеспечивающую качественное прилипание изделия к столу 3D принтера во время печати.

С этой целью было проведено исследование адгезионных взаимодействий полимер – поверхность печатного стола в процессе трехмерной FFF (FDM) печати. Разработана методика оценки качества прилипания первого слоя к рабочей поверхности, результат выражается через нагрузку ( $P_a$ ), необходимую для разрыва адгезионного контакта.

В качестве материала для испытаний использовался АБС-пластик (акрилонитрил-бутадиен-стирол) – пластик марки POLYLAC PA-757 (Тайвань). Испытуемый образец для печати представляет собой цилиндр с диаметром основания 20 мм и высотой 2 мм, основанный на стандартном образце для испытаний по ГОСТ 32299-2013. На верхнем основании расположена крестообразная зацепляющая часть, закрепляющаяся на краях верхнего основания. Эксперимент проводится сразу по окончании печати на 3D принтере TOTAL Z ANYFORM XL250 G3 с крепежом для динамометра, измеряющего разрывное усилие образец – рабочая поверхность при вертикальном движении стола.

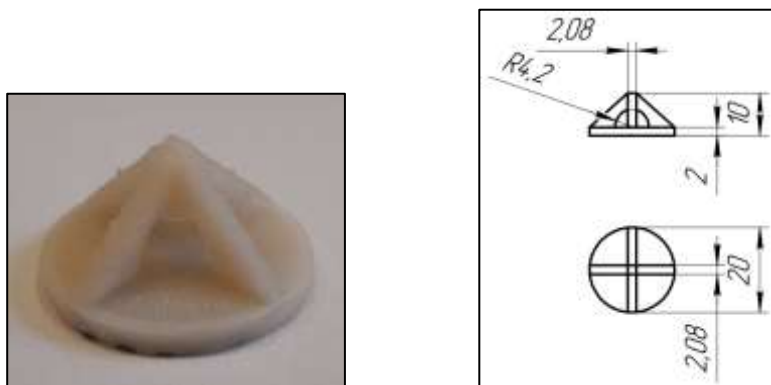


Рис. 1. Изображение образца для испытаний

В качестве адгезива используется специализированный клей-лак для FFF (FDM) печати от компании Bestfilament.

Исследования показали возрастающую зависимость величины нагрузки отрыва изделия ( $P_{кр}$ ) от повышения температуры рабочей поверхности ( $T_{рп}$ ), все остальные контролируемые параметры = const. При достижении температуры размягчения по Вика ( $T_{Вика}$ ) происходит резкое увеличение прочности адгезионного контакта. Таким образом с помощью простого экс-

перимента можно оценить величину адгезионного взаимодействия полимер – поверхность печатного стола и в зависимости от полученных результатов определить оптимальные температурные настройки печати, подходящий печатный стол и адгезив.

**Литература**

1. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнёв, В.А. Шершнёв. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
2. Симонов-Емельянов И. Д. и др. Учебно-научный образовательный «Центр аддитивных полимерных технологий»–содружество кафедры ХТПП и ПК с ООО «ТОТАЛЗЕД»(ТО-TAL-Z) //Пластические массы. – 2020. – №. 9-10. – С. 9-12.



УДК 678.742.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТРЁХМЕРНОЙ FFF-ПЕЧАТИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

**Иванова А.Н.**

студент 4 курса бакалавриата

**Юркин А.А.**

к.т.н., преподаватель

МИРЭА – Российский технологический университет, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Москва, Россия

***Аннотация:** В данном материале описаны преимущества и недостатки FFF-печати, рассмотрены проблемы, возникающие при печати материалами на основе термоэластопластов, а также предложен ряд экспериментальных методик для выявления оптимальных температурных параметров печати данным материалом.*

***Ключевые слова:** Химическая технология, FFF-печать (Fused Filament Fabrication), термоэластопласты.*

## RESEARCH OF THREE-DIMENSIONAL FFF-PRINTING TECHNOLOGY WITH POLYMERIC MATERIALS BASED ON THERMOELASTIC PLASTICS.

**Ivanova A.N.**

postgraduate bachelors student

**Yurkin A.A.**

Candidate of Science (Engineering), Lecturer

Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

***Abstract:** This material describes the advantages and disadvantages of FFF printing, considers the problems that arise when printing with materials based on thermoplastic elastomers, and also proposes a number of experimental methods to determine the optimal temperature parameters for printing with this material.*

***Keywords:** Chemical technology, FFF printing (Fused Filament Fabrication), thermoplastic elastomers*

Аддитивные технологии заняли одну из лидирующих позиций в современной промышленности. 3д-печать помогает создавать в относительно небольшие сроки и с достаточно высокой точностью малотоннажные изделия. FFF-печать (Fused Filament Fabrication – послойное наплавление нитей) обладает рядом преимуществ: быстрое создание моделей, достаточно высокая доступность оборудования, малое количество отходов производства, а также многообразие форм и размеров изделий получаемых на одной установке без последующей обработки.

Качественная 3д-печать дает возможность получать высокоточные модели без последующей обработки изделий. В то же время у FFF-печати существует и ряд недостатков: небольшая производительность (печать модели требует достаточно большого количества времени), низкая прочность готовых изделий, а также небольшой диапазон используемых материалов.

Среди филаментов для трехмерной печати можно выделить термопластичный полиуретан (ТПУ), использующийся для создания гибких изделий сложной формы. В настоящее время не существует теоретических выкладок, позволяющих однозначно определить комплекс свойств и разработать ТПУ, обладающий максимальной технологичностью для переработки методом FFF-печати, а также не существует четко прописанных технологических параметров для качественной печати данным материалом.

В настоящее время FFF-печать ТЭПами (термоэластопластами) имеет ряд проблем из-за низкой жесткости филамента, низкой вязкости, трения, усадки, образования пустот и коагуляции, сопровождающихся их слабой межслойной адгезией между каплями в одном слое и плохим межслойным сцеплением между другими слоями в печатной структуре [1].

В ходе работы изучены реологические свойства материалов на основе термоэластопластов, а также проведены физико-механические испытания образцов изделий, произведенных методом FFF-печати при разных параметрах. Таким образом были выявлены оптимальные настройки печати, при которых наблюдалась наибольшая прочность, межслоевого шва, качество поверхности изделий, а также наилучшие прочностные характеристики. При силовых и температурно-временных параметрах процесса трехмерной печати изделия из ТПУ обладали оптимальным набором физико-механическими свойствами, такими как модуль упругости, усадка, прочность при растяжении, относительное удлинение.

По итогам работы предложен ряд экспериментальных методик для выявления технологических параметров, характеризующих возможность FFF-печати материалом на основе термоэластопластов.

### **Литература**

1. Awasthi P., Banerjee S. S. Fused deposition modeling of thermoplastic elastomeric materials: Challenges and opportunities //Additive Manufacturing. – 2021. – Т. 46. – С. 102177.
2. Симонов-Емельянов И. Д. и др. Учебно-научный образовательный «Центр аддитивных полимерных технологий»–содружество кафедры ХТПП и ПК с ООО «ТОТАЛЗЕД»(TOTAL-Z) //Пластические массы. – 2020. – №. 9-10. – С. 9-12.

УДК 004.356.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРА- БОТКИ НА СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ

**Мышечкин А.А.**

к.т.н., доцент кафедры цифровых и аддитивных технологий,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
МИРЭА – Российский технологический университет

**Шумило Е.А.**

Аспирант

Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
МИРЭА – Российский технологический университет

**Босикашвили И.Г.**

магистр 2 курса кафедры цифровых и аддитивных технологий,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
МИРЭА – Российский технологический университет

**Попов И.А.**

магистр 2 курса кафедры цифровых и аддитивных технологий,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
МИРЭА – Российский технологический университет

**Павловский А.П.**

магистр 2 курса кафедры цифровых и аддитивных технологий,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
МИРЭА – Российский технологический университет

***Аннотация:** исследовано влияние параметров технологии послойного наплавления и термической обработки на механические свойства изделий из ST-PLA. Установлен характер влияния температуры и схемы печати изделия на изменение свойств изделия. Установлено повышение за счет термообработки показателя прочности и пластичности.*

***Ключевые слова:** технология послойного наплавления, испытания, образцы, условный предел прочности, предел текучести, удлинение, термообработка, схема печати*

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF THE TECHNOLOGY OF LAYER-BY-LAYER DEPOSITION AND THERMAL TREATMENT ON THE PROPERTIES OF PRODUCTS

Myshechkin A.A.

Candidate of Technical Sciences,  
Associate Professor of the Department of Digital and Additive Technologies,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming  
MIREA – Russian Technological University

**Shumilo E.A.**

Graduate student  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming  
MIREA – Russian Technological University

**Bosikashvili I.G.**

2nd year Master of the Department of Digital and Additive Technologies,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming  
MIREA – Russian Technological University

**Popov I.A.**

2nd year Master of the Department of Digital and Additive Technologies,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming  
MIREA – Russian Technological University

**Pavlovsky A.P.**

2nd year Master of the Department of Digital and Additive Technologies,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming  
MIREA – Russian Technological University

***Abstract:** the influence of the parameters of the technology of layer-by-layer deposition and heat treatment on the mechanical properties of ST-PLA products is investigated. The nature of the influence of temperature and the printing scheme of the product on the change in the properties of the product is established. An increase in plasticity indicators due to heat treatment has been established.*

***Keywords:** technology of layer-by-layer deposition, tests, sample, conditional tensile strength, yield strength, elongation, heat treatment, printing scheme*

В настоящее время все более востребованными являются изделия, изготовленные методом аддитивных технологий, в частности методом FDM печати. Технология FDM подразумевает создание трёхмерных объектов за счёт нанесения последовательных слоёв материала, повторяющих контуры цифровой модели. Как правило, в качестве материалов для печати выступают термопластики, поставляемые в виде катушек нитей или прутков. Данная технология прекрасно подходит для единичного и мелкосерийного производства, поскольку обеспечивает широкий ассортимент готовой продукции с возможностью внесения уникальных конструктивных решений для каждого изделия. Однако при разработке технологического процесса необходимо учитывать, что механические свойства изделий в значительной степени зависят от различных технологических параметров [1,2].

При подготовке к 3D печати необходимой детали имеется большой спектр возможных настроек, которые так или иначе повлияют на конечное качество продукта и задачей инженера по 3D печати является подбор оптимальных параметров технологического процесса. При этом учитываются временные затраты, затраты материала, необходимая прочность изделия. Од-

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

нако, в ряде случаев, для повышения эксплуатационных свойств и качества получаемые изделия подвергаются постобработке. Одним из таких методов повышения прочностных характеристик изделий является их последующая термическая обработка.

Целью настоящей работы является исследование влияния параметров термической обработки на свойства изделий, полученных технологией послойного наплавления с разным направлением печати.

В качестве материала изделий выбран ST-PLA от производителя SolidFilament, характеристики которого указаны в таблице 1.

Таблица 1. Параметры ST-PLA от производителя SolidFilament

Материал	ST-PLA
Диаметр нити	1.75 мм
Температура печати	195 – 215 °С
Температура стола	45 – 60 °С
Температура стеклования	60 – 65 °С
Цвет	Белый

Образцы для испытаний готовили по ГОСТ 33693-2015 [4], испытание образцов проводили по ГОСТ 11262-2017 [3]. Технологией послойного наплавления на принтере Creality Ender 6 были изготовлены два вида образцов для испытаний на растяжение:

- В первом (рис. 1а) направление печати волокон в рабочей зоне совпадает с направлением усилия, прилагаемого в процессе испытания;
- Во втором (рис. 1б) направление печати волокон в рабочей зоне идёт перпендикулярно прилагаемому усилию.

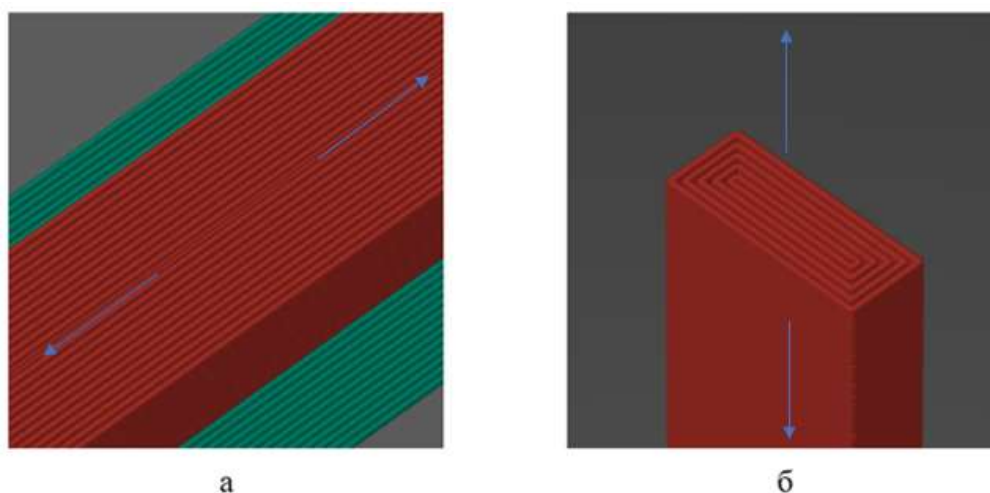


Рис. 2. Цифровые модели образцов для испытаний на растяжение:  
а – с направлением печати волокон параллельно прилагаемому усилию;  
б – с направлением печати волокон перпендикулярно прилагаемому усилию

Для проведения запланированных испытаний было изготовлено 20 образцов.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Как правило, при нагреве пластика в сопле принтера, и последующем охлаждении до комнатной температуры распечатанных изделий материал приобретает аморфную структуру, а учитывая плохую теплопроводность полимера, процесс охлаждения протекает неравномерно и, как следствие, в изделии возникают остаточные напряжения, что негативно сказывается на его механических свойствах. Для того, чтобы понизить уровень остаточных напряжений, и придать пластику более организованную молекулярную структуру, образцы подвергались отжигу.

На основе анализа процессов, происходящих в материале при нагреве и охлаждении (дополнительное соединение слоёв изделия между собой, деформация и изменение объёма) выбрана такая температура термообработки, при которой в изделии достигается баланс между обретаемой твёрдостью и сведения к минимуму его деформации. Поэтому для отжига изделий использовали температуру, незначительно превышающую температуру стеклования полимера.

При проведении исследований образцы первого (рис. 1а) и второго типа (рис. 1б) были помещены для отжига на 10 минут в сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ при температуре 80 °С, с последующим остыванием со скоростью 3 °С/мин до температуры проведения испытаний 23±2 °С.

Испытания на растяжение проводились на разрывной машине И1158М (5 кН).

Образцы для испытаний закреплялись в зажимы испытательной машины по меткам, таким образом, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали между собой и с направлением движения подвижного зажима. Затем образец нагружался возрастающей нагрузкой, величина которой фиксировалась по шкале динамометра. Машина была оснащена устройством для плавного регулирования скорости перемещения верхнего зажима, а после разрушения образца она автоматически остановилась. В момент разрушения фиксировалось наибольшее усилие.

*Таблица 2. Результаты испытаний*

Образец			Максимальное усилие при растяжении $R_{max}$ , Н	*Предел прочности $\sigma_{рм}$ , МПа	*Условный предел текучести $\sigma_{рту}$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{рр}$ , %	Относительное удлинение при пределе текучести $\epsilon_{рт}$ , %
Схема печати	Термообработка образцов	№ образца					
Вдоль усилия	Нет	1	1719,7	39,597	39,595	65,438	65,313
		2	1765,8	40,658	38,288	65,925	59,939
		3	1762,3	40,578	37,305	69,287	61,022
		4	1470,6	33,861	33,829	56,000	55,849
		5	1735	39,949	37,947	64,175	59,053
		Среднее значение	1690,68	38,929	37,393	64,165	60,235
	Да	Среднее значение	1718,34	39,063	34,738	77,333	65,573

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

		1	1751,3	38,155	35,706	85,813	74,541
		2	1518,9	33,753	31,705	68,625	63,028
		3	1809,6	41,831	37,364	85,888	71,206
		4	1762,7	40,747	33,252	76,200	57,941
		5	1749,2	40,831	35,663	70,140	61,149
Перпендикулярно прилагаемому усилию	Нет	1	951,4	22,126	22,107	45,325	45,188
		2	894,8	20,809	20,617	39,850	39,052
		3	976,1	22,700	22,617	43,575	43,001
		4	868,3	20,193	19,531	44,988	44,869
		5	916,5	21,821	21,672	42,313	42,965
	Да	Среднее значение	921,42	21,530	21,308	43,210	43,015
			1006,1	25,025	23,454	53,473	47,737
		1	1044,8	25,483	21,891	50,962	40,441
		2	1041,8	26,045	23,676	56,575	48,113
		3	1089,2	27,230	25,350	61,813	53,858
		4	890,6	22,265	22,259	46,575	46,331
5	964,1	24,103	24,096	51,439	49,942		

*\*Определено с учетом изменения размеров при термообработке.*

При этом пределы прочности и текучести определяются частным от деления максимального усилия при испытании и усилия, при котором наступает текучесть материала, на исходную площадь образца без термообработки. Площадь термообработанного образца берётся с учётом её изменения.

Результаты испытания образцов на растяжение приведены в табл. 2 и сравнительных гистограммах (рис. 2-3).

Из табл. 2 видно, что прочность образцов (максимальное усилие при растяжении) после термообработки возрастает на 2-9%, причем большее значение относится к образцам напечатанным перпендикулярно прилагаемому усилию.

На рис. 2 представлены результаты влияния термической обработки на предел прочности и предел текучести образцов.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

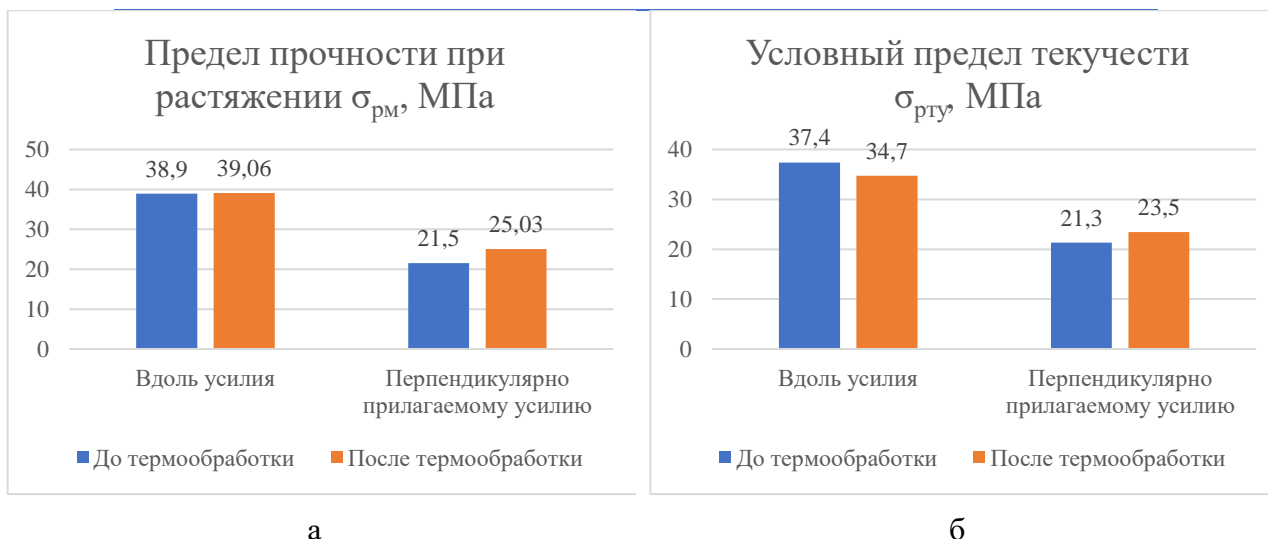


Рис. 2. Влияние термообработки на прочность (а) и предел текучести (б) образцов

Анализ полученных результатов показывает, что термическая обработка образцов заданным режимом позволяет повысить предел прочности образцов, напечатанных перпендикулярно прилагаемому усилию на 21%. Прочность образцов, напечатанных вдоль прилагаемого усилия, после термообработки практически не изменилось (рис. 2а).

В работе исследовалось также влияние термообработки на пластические свойства образцов. На рис. 3 представлены результаты влияния термической обработки на относительное удлинение (а) и относительное удлинение при пределе текучести (б) образцов.

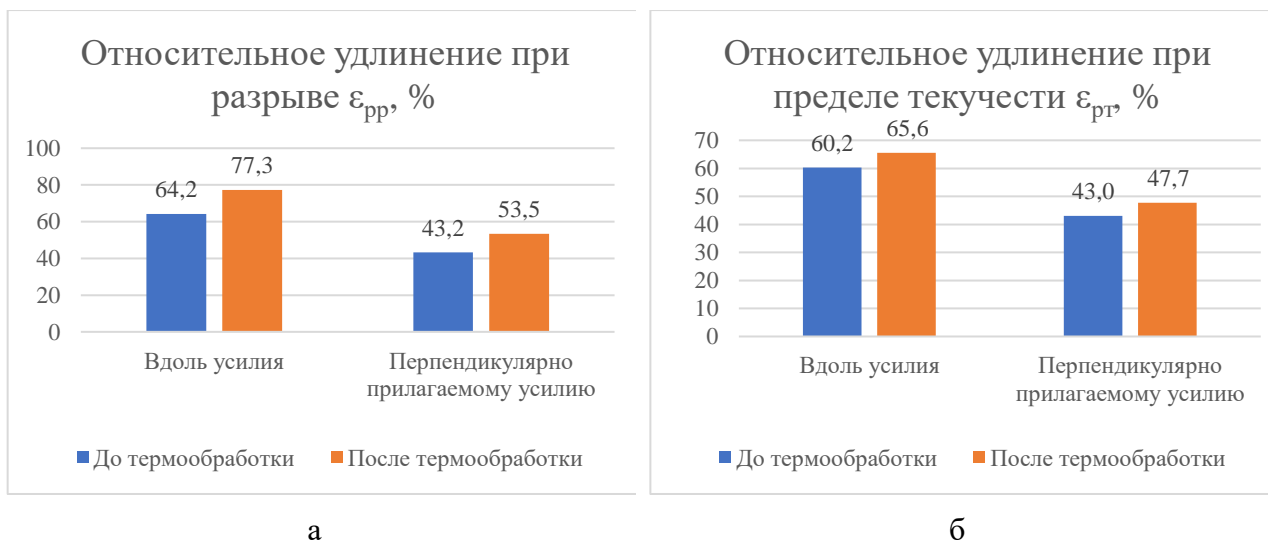


Рис. 3. Влияние термообработки на относительное удлинение при разрыве (а) и относительное удлинение при пределе текучести (б) образцов



Относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_{pp}$ ) – изменение расчётной длины образца при испытании на растяжение в момент разрыва, отнесённое к начальной расчётной длине образца.

Относительное удлинение при пределе текучести ( $\epsilon_{pt}$ ) – изменение расчётной длины образца при испытании на растяжение в момент достижения предела текучести, отнесённое к начальной расчётной длине образца.

Из рис.3 видно, что относительное удлинение при растяжении после постобработки образцов увеличивается вне зависимости от схемы заполнения на 20-33%.

### **Выводы**

Исследовано влияние параметров технологии послойного наплавления и термической обработки на механические свойства изделий из ST-PLA пластика. Подобран оптимальный режим термообработки изделий из ST-PLA пластика.

Установлено повышение предела прочности образцов, напечатанных перпендикулярно прилагаемому усилию на 21%, прочность образцов, напечатанных вдоль прилагаемого усилия, после термообработки практически не изменяется.

Установлено повышение пластичности образцов за счёт термической обработки на 20-33%.

### **Список использованных источников**

1. Мышечкин А.А., Лутьянов А.В., Кравченко И.Н., Белоусов И.В., Лим А.А., Шумило Е.А. Исследование влияния технологических параметров и режимов FDM-технологии на свойства изделий. – ж. Технология металлов. 2022. № 1. С. 29-35.
2. Мышечкин А.А., Шумило Е.А. Исследование влияния режимов FDM-технологии на свойства изделий. - В сборнике: Российская научно-техническая конференция с международным участием. Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике. Сборник докладов конференции. 2019. С. 276-280.
3. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение [Текст]. – Введ. с 01.10.2018. – М.: Стандартиформ, 2018 г.
4. ГОСТ 33693-2015. Пластмассы. Образцы для испытаний [Текст]. – Введ. с 01.01.2017. – М.: Стандартиформ, 2016 г.

УДК 544.653.2

## ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ МИКРОТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ АНОДИРОВАНИЯ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $Al_2O_3$

Шиманович Д.Л.

Старший научный сотрудник, руководитель НИЛ 4.2 «Технология гибридных микросхем»,  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

*Аннотация.* Изучено влияние электрохимических и температурных режимов при потенциостатических и гальваностатических условиях анодирования в водных растворах щавелевой и серной кислот на характеристики микротвердости и механической износостойкости функциональных толстослойных алюмооксидных покрытий толщиной ~10–50 мкм. Показано улучшение микротвердости и износостойкости  $Al_2O_3$  с уменьшением плотности тока, напряжения формовки и температуры электролитов. Осуществлен сравнительный анализ влияния структурно-морфологических параметров пористого  $Al_2O_3$ , сформированного на пластинах из алюминиевого сплава АМГ-2М и Al (99,95 %), на параметры микротвердости и устойчивости к абразивному износу. Получены улучшенные значения микротвердости (~5,5 ГПа) и износостойкости (~0,73 мкм/ч)  $Al_2O_3$ -слоев, выращенных при оптимизированных технологических приемах.

*Ключевые слова:* алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, микротвердость, износостойкость

## DEPENDENCE OF MICROHARDNESS AND WEAR RESISTANCE PARAMETERS OF ALUMINA COATINGS ON ELECTROCHEMICAL ANODIZING REGIMES AND STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF $Al_2O_3$

Shimanovich D.L.

Senior Researcher, Head of Research Laboratory 4.2 «Technology of hybrid microcircuits»,  
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

*Annotation.* The effect of electrochemical and temperature regimes under potentiostatic and galvanostatic anodizing conditions in oxalic and sulfuric acids solutions on the microhardness and mechanical wear resistance characteristics of functional thick-layer alumina coatings with a thickness of ~10–50  $\mu m$  has been studied. An improvement in the microhardness and wear resistance of  $Al_2O_3$  with a decrease in current density, voltage, and electrolytes temperature has been shown. A comparative

*analysis of the structural and morphological parameters influence of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on aluminum alloy AMG-2M and Al (99.95 %) plates on the microhardness and resistance to abrasive wear parameters has been carried out. Improved values of microhardness (~5.5 GPa) and wear resistance (~0.73 μm/h) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown using optimized technological methods have been obtained.*

**Keywords:** *aluminum, electrochemical anodizing, porous alumina, microhardness, wear resistance*

Алюминий и его сплавы являются одними из наиболее востребованных конструкционных и функциональных материалов в различных областях промышленности. Вместе с тем, приоритетным и актуальным направлением развития современного материаловедения в данной области является поиск высокоэффективных способов их дополнительной поверхностной защиты [1], которая может быть обеспечена путем различных условий формирования оксидных, барьерных или композиционных слоев и покрытий, обладающих высокой устойчивостью к физико-механическим и химическим воздействиям при определенных и жестких условиях эксплуатации.

Электрохимическое оксидирование (анодирование) – один из наиболее эффективных методов обработки поверхности алюминия и его сплавов и формирования поверхностной диэлектрической наноструктурированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-матрицы для улучшения защитных физико-механических и электрофизических свойств, а модификация поверхности пористого оксидного слоя за счет изменения структурно-топологических и морфологических характеристик позволяет увеличить коррозионную стойкость, механическую прочность, микротвердость, износостойкость, электроизоляционную прочность и расширить области функциональных применений алюмооксидных покрытий [2–11].

В качестве исходного материала для экспериментальных исследований использовались пластины размером 48×60 мм из Al (99,95 %) и алюминиевого сплава АМГ-2М толщиной ~2 мм. Химическое обезжиривание пластин осуществлялось в бензине нефрас в течение ~3–5 мин, а после промывки в дистиллированной воде и сушки – в хромовой смеси CrO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:100) при температуре ~16–18 °С в течение ~2–3 мин. Температурный отжиг Al проводился при T ~350 °С в течение 1 ч для придания пластичности и равномерного распределения примесей по объему. Терморихтовка Al-пластин осуществлялась на механическом прессе с усилием сжатия ~2·10<sup>5</sup> кг/см<sup>2</sup> при температуре ~100 °С для получения плоскопараллельности сторон. Химическое травление дефектного слоя Al проводилось в 5 %-ном водном растворе щелочи NaOH при температуре ~45–50 °С в течение ~15 мин, а химическая полировка – в растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : HNO<sub>3</sub> (8:1) при температуре ~85 °С в течение ~5–7 мин.

Далее проводилось электрохимическое анодирование Al-пластин в 3; 5; 7 %-ных водных растворах шавелевой кислоты (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и в 15; 20 %-ных водных растворах серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в гальваностатических режимах при постоянных плотностях тока j ~15; 20; 25; 30 мА/см<sup>2</sup> и в потенциостатических режимах при постоянных напряжениях формовки U ~50; 60; 70 В (для H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и при U ~15; 20 В (для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) соответственно. В результате предварительных исследований было выявлено, что использование более высоких значений плотностей тока и напряжений является нежелательным, поскольку приводит либо к сопутствующим явлениям перегрева в локальных областях с возникновением на границе «электролит – оксидная пленка» так называемых «прожогов», либо к процессам химического травления в процессе роста Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, увеличению его пористости и рыхлости и в конечном итоге к ухудшению физико-механических характеристик слоев.

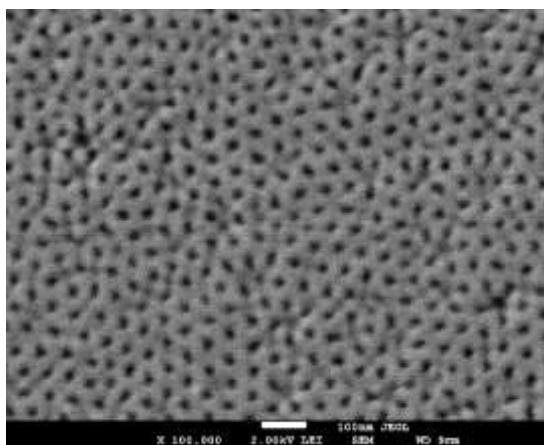
## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Была осуществлена сравнительная оценка влияния потенциостатических и гальваностатических режимов электрохимического анодирования на скорость формирования толстослойных пористых  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытий и на их структурно-морфологические параметры.

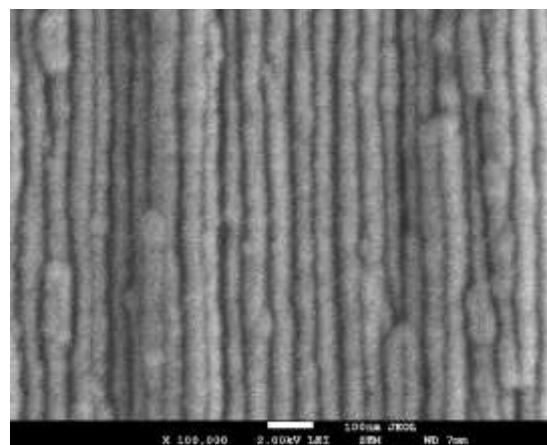
Было показано, что при проведении процессов электрохимического анодирования при постоянных плотностях тока (в гальваностатических режимах) величина толщины сформированных оксидных покрытий (до ~50 мкм) определяется временем анодирования и является постоянной в течение определенных промежутков времени, т.е. скорость анодирования не изменяется в течение всего диапазона времени анодирования, а кинетические зависимости имеют линейный характер с постоянными коэффициентами. Для выбранного алюминиевого сплава АМГ-2М углы наклона зависимостей определяются составом и температурой электролитов и значениями плотностей тока.

Было замечено, что при осуществлении электрохимического анодирования при постоянных напряжениях (в потенциостатических режимах) наблюдается замедление скорости электрохимического анодирования в зависимости от длительности процесса, поскольку с увеличением толщины сформированных оксидных покрытий происходит увеличение электрического сопротивления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что сопровождается понижением плотности тока. Кинетические кривые имеют нелинейный характер, и для всего диапазона времени процесса анодирования можно говорить только об усредненном значении скорости анодирования. Кривизна кинетических зависимостей определяется составом и температурой электролитов и значениями потенциалов анодирования. Было показано, что при увеличении концентрации электролитов и напряжения формовки происходит рост средней скорости анодирования.

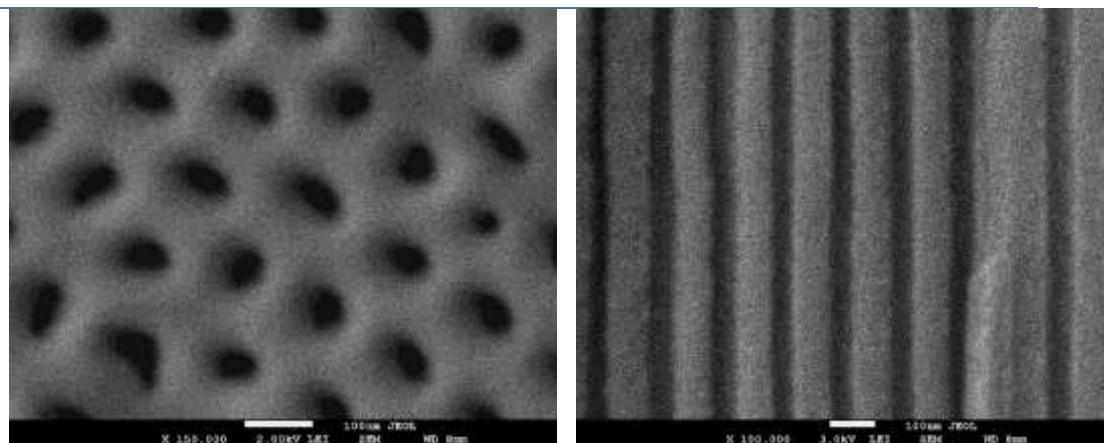
Было установлено, что с увеличением значений напряжения анодирования и плотности тока наблюдается снижение пористости и увеличение значений диаметра пор и межпорного расстояния. Диаметр пор толстослойных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -структур, сформированных на алюминиевом сплаве АМГ-2М в щавелевокислых электролитах, больше, чем в сернокислых. Было показано, что диапазон значений диаметра пор составляет от ~45 нм до ~65 нм соответственно для 3–7 %-ных растворов  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $U=50\text{--}70$  В) и от ~20 нм до ~25 нм для 15–20 %-ных растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $U=15\text{--}20$  В). На рис. 1 продемонстрированы СЭМ-фото структур поверхности и поперечного сечения толстослойных пористых  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытий, сформированных на сплаве АМГ-2М в потенциостатических режимах в 20 %-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при напряжении ~15 В (рис. 1 (а, б)) и в 7 %-ном растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при напряжении ~50 В (рис. 1 (в, г)).



(а)



(б)



(в)

(г)

*Рис. 1. СЭМ-фото структур поверхности (а, в) и поперечного сечения (б, г) толстослойных пористых  $Al_2O_3$ -покрытий, сформированных в потенциостатических режимах в 20 %-ном растворе  $H_2SO_4$  при напряжении  $\sim 15$  В (а, б) и в 7 %-ном растворе  $H_2C_2O_4$  при напряжении  $\sim 50$  В (в, г)*

В ходе проведения научных исследований было изучено влияние электрохимических и температурных режимов при потенциостатических и гальваностатических условиях анодирования и осуществлен сравнительный анализ влияния структурно-морфологических параметров пористого  $Al_2O_3$  на характеристики микротвердости и механической износостойкости функциональных толстослойных алюмооксидных покрытий. Физико-механические свойства  $Al_2O_3$  анализировались на покрытиях толщиной  $\sim 10$ – $50$  мкм.

Для определения толщины алюмооксидных пленок применялся толщиномер UNI-T UT342. Микротвердость  $Al_2O_3$ -пленок измерялась на приборе ПМТ-3М методом вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса с квадратным основанием четырехгранной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$ , обеспечивающей геометрическое и механическое подобие отпечатков по мере углубления индентора под действием нагрузки 30 г, приложенной в течение  $\sim 15$ – $20$  с. Измерения диагоналей отпечатков производились с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1-16х. Износостойкость тестировалась на установке трения МТУ-1 с нежестко закрепленными абразивными частицами. Площадь контакта составляла  $1,5$  см<sup>2</sup>, продолжительность испытаний – 10 ч, нагрузка – 1,5 МПа.

Было показано, что наблюдается тенденция к ухудшению микротвердости и износостойкости  $Al_2O_3$  на сплаве АМГ-2М с увеличением плотности тока, напряжения формовки и температуры электролитов. Так, например, увеличение плотности тока от  $\sim 15$  до  $\sim 30$  мА/см<sup>2</sup> при анодировании в 7 %-ном растворе  $H_2C_2O_4$  и в 20 %-ном растворе  $H_2SO_4$  при одинаковой температуре  $T \sim 15$ – $16$  °С приводит к снижению микротвердости  $Al_2O_3$  (толщиной  $\sim 20$  мкм) соответственно от  $\sim 4,15$  до  $\sim 3,5$  ГПа и от  $\sim 3,6$  до  $\sim 3,0$  ГПа (рис. 2 (а)) и к ухудшению износостойкости соответственно от  $\sim 0,82$  до  $\sim 0,92$  мкм/ч и от  $\sim 0,91$  до  $\sim 0,98$  мкм/ч (рис. 2 (б)). А, например, повышение температуры 5 %-ого раствора  $H_2C_2O_4$  от  $\sim 15$ – $16$  °С до  $\sim 22$ – $23$  °С при плотности тока  $\sim 20$  мА/см<sup>2</sup> приводит к снижению микротвердости  $Al_2O_3$  (толщиной  $\sim 20$  мкм) от  $\sim 4,5$  до  $\sim 3,2$  ГПа (рис. 2 (а)) и падению износостойкости от  $\sim 0,78$  до  $\sim 0,95$  мкм/ч (рис. 2 (б)).

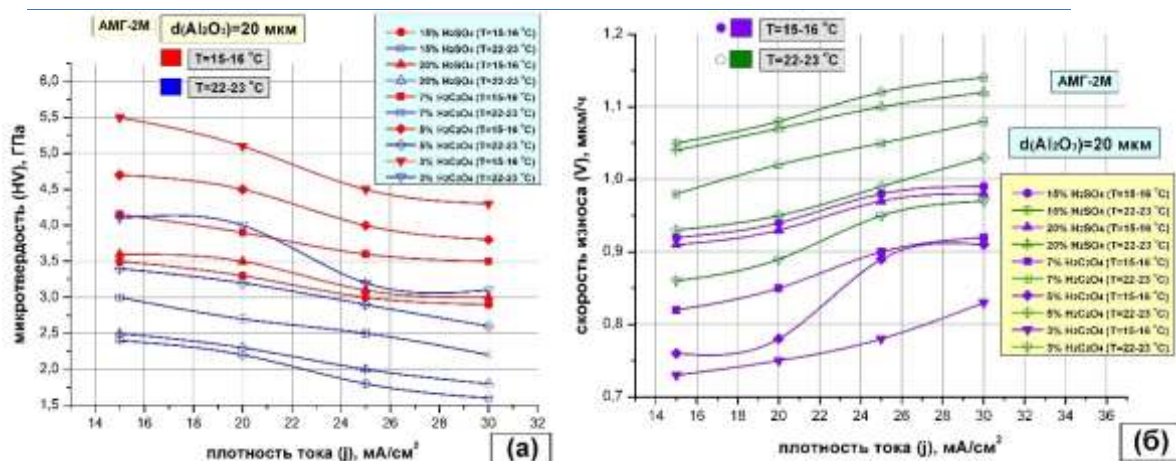


Рис. 2. Влияние электрохимических режимов анодирования (плотности тока, состава электролитов, температуры) сплава АМГ-2М на характеристики микротвердости (а) и износостойкости (б) алюмооксидных покрытий толщиной ~20 мкм

Было установлено, что с увеличением диаметра пор и пористости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенного при различных электрохимических режимах анодирования на сплаве АМГ-2М и на Al (99,95 %), наблюдается снижение параметров микротвердости и износостойкости в рамках применения одного типа электролитов (рис. 3 (а, б)). Однако сравнительный анализ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий, сформированных в растворах 3–7 %-ной H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 15–20 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, показал, что в растворах H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показатели микротвердости и износостойкости больше за счет меньшей пористости, чем в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хотя диаметр пор в последнем случае меньше. В электролитах на основе серной кислоты наблюдается усиление электропроводности и их травящей способности с повышением количества пор по объему и пористости. Было замечено, что значения микротвердости и износостойкости Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для сплава АМГ-2М выше, чем для Al (99,95 %).

Было выявлено, что ход кривых изменения микротвердости и скорости абразивного износа Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий (на сплаве АМГ-2М) в зависимости от их толщины имеет два участка (рис. 4 (а, б)): при увеличении толщины от ~10 до ~20 мкм микротвердость и износостойкость повышаются, а при увеличении толщины от ~20 до ~50 мкм – уменьшаются, поскольку скажется увеличение пористости покрытий за счет химического травления при длительном анодировании. В рамках применения одного типа электролитов с увеличением их концентрации и уменьшением напряжения анодирования наблюдается улучшение параметров микротвердости и износостойкости за счет формирования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий с меньшим диаметром пор. Максимальные значения микротвердости (~5,5 ГПа) и лучшие параметры износостойкости (~0,73 мкм/ч) характерны для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной ~20 мкм, выращенного в 3 %-ном растворе H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при U=50 В или j=15 mA/cm<sup>2</sup> при T=15–16 °C.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

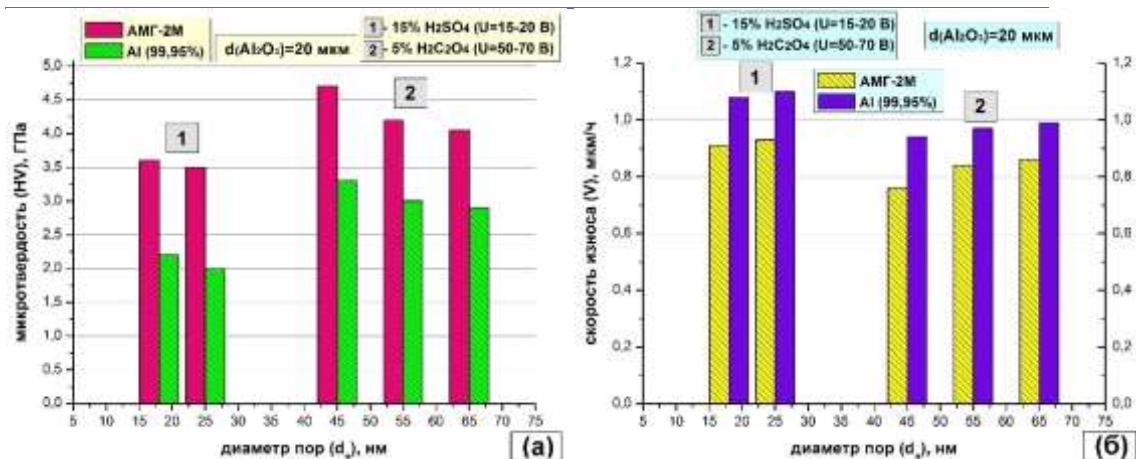


Рис. 3. Сравнительная гистограмма зависимости микротвердости (а) и скорости абразивного износа (б) от диаметра пор функциональных алюмооксидных покрытий толщиной ~20 мкм, сформированных при различных электрохимических режимах анодирования на Al (99,95 %) и на сплаве АМГ-2М

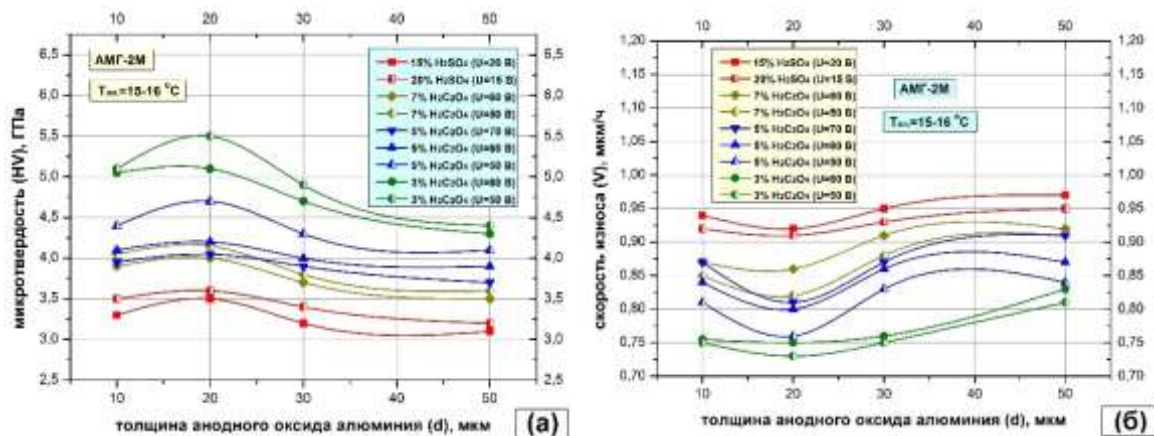


Рис. 4. Сравнительный анализ влияния толщины анодного оксида алюминия на характеристики микротвердости (а) и механической износостойчивости (б)  $Al_2O_3$ -покрытий, сформированных при различных технологических приемах анодирования на сплаве АМГ-2М

Таким образом, было показано, что наблюдается тенденция к повышению микротвердости и механической износостойкости алюмооксидных покрытий с уменьшением плотности тока, напряжения формовки и температуры электролитов анодирования. Было продемонстрировано, что с уменьшением диаметра пор и пористости  $Al_2O_3$ , выращенного при различных электрохимических режимах анодирования, наблюдается улучшение параметров микротвердости и износостойкости в рамках применения одного типа электролитов.

Было установлено, что максимальные значения микротвердости (~5,5 ГПа) и устойчивости к абразивному износу (~0,73 мкм/ч) характерны для толстослойных  $Al_2O_3$ -покрытий толщиной ~20 мкм, выращенных на алюминиевом сплаве АМГ-2М в 3 %-ном растворе  $H_2C_2O_4$  в потенциостатическом режиме электрохимического анодирования при напряжении  $U=50$  В

или в гальваностатическом режиме при плотности тока  $j=15$  мА/см<sup>2</sup> при температуре электролита  $T=15-16$  °С в динамическом режиме с обязательным перемещением образцов в электролите и перемешиванием.

**Список использованных источников:**

1. Лучкин Р.С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы). – Тольяти: изд-во ТГУ, 2017. – 269 с.
2. Сокол В.А. Анодные оксиды алюминия. – Мн.: Бестпринт, 2011. – 432 с.
3. Шиманович Д.Л. Технологические режимы для снижения внутренних напряжений, улучшения термической устойчивости к образованию трещин и повышения электрической прочности в анодных структурах Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2015. – Том 15. – № 3. – С. 79–82.
4. Шиманович Д.Л., Яковцева В.А. Электрохимическая алюмооксидная технология для приборов силовой электроники // *Доклады БГУИР*. – 2019. – № 3 (121). – С. 5–11.
5. Shimanovich D.L., Vorobjova A.I., Tishkevich D.I. [et al.]. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 9. – P. 1423–1436.
6. Шиманович Д.Л. Электрохимический синтез пористых мембран на основе наноструктурированного оксида алюминия // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век*. – 2014. – Том 5. – № 4. – С. 18–22.
7. Шиманович Д.Л., Сокол В.А., Чушкова Д.И. Методы электрохимического формирования однослойных и двухслойных мембранных структур на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия // *Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук*. – 2014. – № 2. – С. 19–23.
8. Воробьева А.И., Шиманович Д.Л., Сычева О.А. Исследование термодинамических характеристик анодного оксида алюминия // *Микроэлектроника*. – 2018. – Том. 47. – № 1. – С. 45–55.
9. Шиманович Д.Л. Технологические способы синтеза высокоорганизованных мембранных наноструктурированных матриц на основе пористого анодного оксида алюминия // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2014. – Вып. 6. – С. 438–443.
10. Шиманович Д.Л., Сокол В.А., Литвинович Г.В. Методы формирования алюмооксидных микроструктур для мощных систем электромеханики // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 170–173.
11. Шиманович Д.Л. Оптимизация методов формирования толстослойных диэлектрических покрытий на основе анодного оксида алюминия при электрохимическом анодировании широкоформатных Al-подложек и теплопроводящих оснований с радиаторами // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 116–119.



УДК 679.82, 539.1.074.5

## ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ HPHT И CVD АЛМАЗ- НЫХ ПОДЛОЖЕК ЭЛЕКТРОННОГО КАЧЕСТВА

**Клепиков И.В.**

канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр. Лаб. «Алмазная СВЧ-электроника» РТУ МИРЭА,  
руководитель ОТК алмазных изделий «ООО «НПК «Алмаз»

**Колядин А.В.**

канд. техн. наук., заместитель генерального директора «ООО «НПК «Алмаз»

**Алтухов А.А.**

канд. техн. наук., заведующий лабораторией «Алмазная СВЧ-электроника» РТУ МИРЭА

**Зяблюк К.Н.**

канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. ИИЦ «Микросенсорика» РТУ МИРЭА

**Большаков А.П.**

канд. физ.-мат. наук, с.н.с. лаборатории алмазных материалов ИОФ РАН

**Лебеденко А.В.**

Инженер РЦММ СПбГУ

***Аннотация.** Работа посвящена выявлению характерных особенностей алмазных подложек электронного качества, произведенных разными технологиями синтеза (HPHT и CVD) ведущими мировыми производителями. Проведен комплекс исследований особенностей внутреннего строения, дефектно-примесного состава и кристаллического совершенства алмазных подложек, изготовленных по этим технологиям, включая сравнительный анализ ИК-поглощения, аномального двупреломления, фотолюминесценции, спектральных детекторных характеристик. Авторами выявлены существенные отличия между исследуемыми подложками. Сделано предположение о связи исследуемых параметров с характеристиками тестовых детекторов ионизирующего излучения, изготовленных на основе данных подложек.*

***Ключевые слова:** алмазная подложка, HPHT, CVD, детектор ионизирующего излучения*

## DISTINCTIVE FEATURES OF HPHT AND CVD ELECTRONIC GRADE DIAMOND SUBSTRATES

**Klepikov I.V.**

Can.Sc., senior researcher of the laboratory "Diamond microwave electronics"  
MIREA-Russian Technological University,  
Head of Quality Control Department for diamond products, LLC NPK Almaz

**Koliadin A.V.**

Can.Sc., Deputy CEO LLC NPK Almaz

**Altukhov A.A.**

Can.Sc., Head of the laboratory "Diamond microwave electronics"

MIREA-Russian Technological University

**Zyablyuk K.N.**

Can.Sc., Senior Researcher, IRC "Microsensorics" RTU MIREA

MIREA-Russian Technological University

**Bolshakov A.P.**

Can.Sc., Senior Researcher, Laboratory of Diamond Materials, GPI RAS

**Lebedenko A.V.**

RCMM engineer, St. Petersburg State University

**Annotation.** *The work is devoted to revealing the characteristic features of electronic grade quality diamond substrates produced by different synthesis technologies (HPHT and CVD) by the world's leading manufacturers. A complex of studies of the features of the internal structure, defect-impurity composition and crystalline perfection of diamond substrates fabricated using these technologies has been carried out, including a comparative analysis of such parameters as IR absorption, anomalous birefringence, photoluminescence, and spectral detector characteristics. The authors revealed significant differences between the investigated substrates. An assumption is made about the relationship between the studied parameters and the characteristics of test detectors of ionizing radiation, made on the basis of these substrates.*

**Keywords:** *Diamond substrate, HPHT, CVD, detectors of ionizing radiation*

Синтетический алмаз – материал XXI века. Массовое производство и бурное развитие двух главных технологий выращивания синтетических алмазов (HPHT и CVD) говорит о том, что в ближайшие десятилетия алмаз станет незаменимым материалом во многих отраслях промышленности. По всему миру за год производится около 10 млн карат (2 тонны!) синтетических алмазов, на Россию приходится не более 5 % [1-2]. И каждый год объемы производства растут. По мере развития технологий, растет средний размер кристаллов и улучшается их качество. На сегодняшний день, уже существуют оптоэлектронные приборы на основе синтетических алмазов, но пока это в основном экспериментальные образцы [3]. Достаточно высокая стоимость синтетических алмазов, небольшой размер и значительный разброс электрофизических и структурных характеристик алмазных подложек создают некоторые сложности в понимании возможностей их применения.

В статье описаны отличия базовых электрофизических параметров монокристаллических алмазных подложек CVD и HPHT с низким содержанием примесей (тип IIa). Эти параметры влияют на качество изготавливаемых на их основе оптоэлектронных приборов, эпитаксиальных слоев и др. Материалом для исследования послужили: HPHT подложка производства компании ООО «НПК «Алмаз» (г. Сестрорецк) – размеры 6x6x0.5 мм, вырезана в направлении <100> строго из пирамиды роста грани {100} (т.е. односекторная). Шероховатость поверхности 3 нм; CVD подложка компании Element Six качества Single crystal

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

electronic grade [4], размеры 3.5x3.5x0.5 мм, ориентация <100>. Шероховатость поверхности 3 нм.

Изучены особенности внутреннего строения, дефектно-примесного состава и кристаллического совершенства алмазных подложек. Для анализа аномального двупреломления и визуальных особенностей использовался микроскоп Leica M205. Спектры комбинационного рассеяния получены на рамановском спектрометре Renishaw InVia. Для визуализации внутреннего строения высококачественных алмазных подложек использовался прибор Diamond Inspector, который является отечественным аналогом прибора Diamond View, но имеет значительно больше возможностей. Для проверки детекторных свойств подложек проводили измерения спектра  $\alpha$ -источника с энергией 5.5 МэВ на воздухе. На НРНТ подложку наносились контакты Cu, 100 нм, на CVD подложку контакты Al, 200 нм. Время набора каждого спектра 600 с. Измерения проводились при напряжении смещения +500 В, -500 В, что соответствует режимам электронного и дырочного дрейфа соответственно.

### Дефектно-примесный состав

Исследованные подложки представляют алмаз с низким содержанием примесей и структурных нарушений (табл. 1). На спектрах ИК-поглощения обнаруживается только решеточное поглощение алмаза, в остальном диапазоне без дополнительных линий, подложки принадлежат к чистому типу Па. И поскольку концентрация нескомпенсированного бора с помощью метода ИК-спектроскопии легко определяется до 100 ppb, то его содержание в двух образцах явно меньше. По спектрам поглощения в видимой области также можно сказать, что концентрация одиночного азота менее 100 ppb.

Таблица 1. Некоторые характеристики подложек.

Образец	Концентрация азота, ppb	Концентрация бора, ppb	Положение пика КР, см <sup>-1</sup>	Ширина пика КР, см <sup>-1</sup>
НРНТ	< 30	< 100	1332,5	2,4
CVD	< 5	< 1	1332,5	4

На изображении люминесценции НРНТ пластины (возбуждение 220 нм) видно классическое свечение для НРНТ алмазов типа Па, выращенных в системе Fe-Co-C с добавлением геттеров (рис. 1). Такое свечение обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием и рекомбинацией пары азот-бор [5-6]. Обычно эта люминесценция проявляется уже при возбуждении УФ-лампой 254 нм, но поскольку в данном случае концентрация примесей азота и бора находится на уровне <100 ppb, свечение видно только при возбуждении УФ с  $\lambda=220$  нм. Данная люминесценция в кристаллах НРНТ алмазов проявляется секториально и наиболее интенсивна в секторах (111). Ее проявление связано с чистотой используемого металла-катализатора в процессе НРНТ синтеза.

Подложка компании Element Six проявляет слабую синюю люминесценцию только при максимальной интенсивности возбуждения ( $\lambda=220$  нм) и при максимальной экспозиции кадра (рис. 1). Данное свечение называется А-полосой люминесценции, которая хорошо регистрируется на спектрах катодолюминесценции и связана со структурными нарушениями в кристалле [7]. Свечение других дефектно-примесных центров в этой пластине отсутствует при источниках возбуждения с  $\lambda=254, 365, 450, 532$  нм.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

НРНТ подложка компании ООО «НПК Алмаз» в скрещенных поляризаторах изотропна по всему объему (рис. 1), что говорит о высоком структурном совершенстве кристалла алмаза, используемого при ее изготовлении. В подложке компании Element Six отчетливо проявляется аномальное двупреломление, обусловленное структурными нарушениями, характеризуется белыми и серыми цветами (рис. 1). По периферии подложки аномальное двупреломление сильнее.

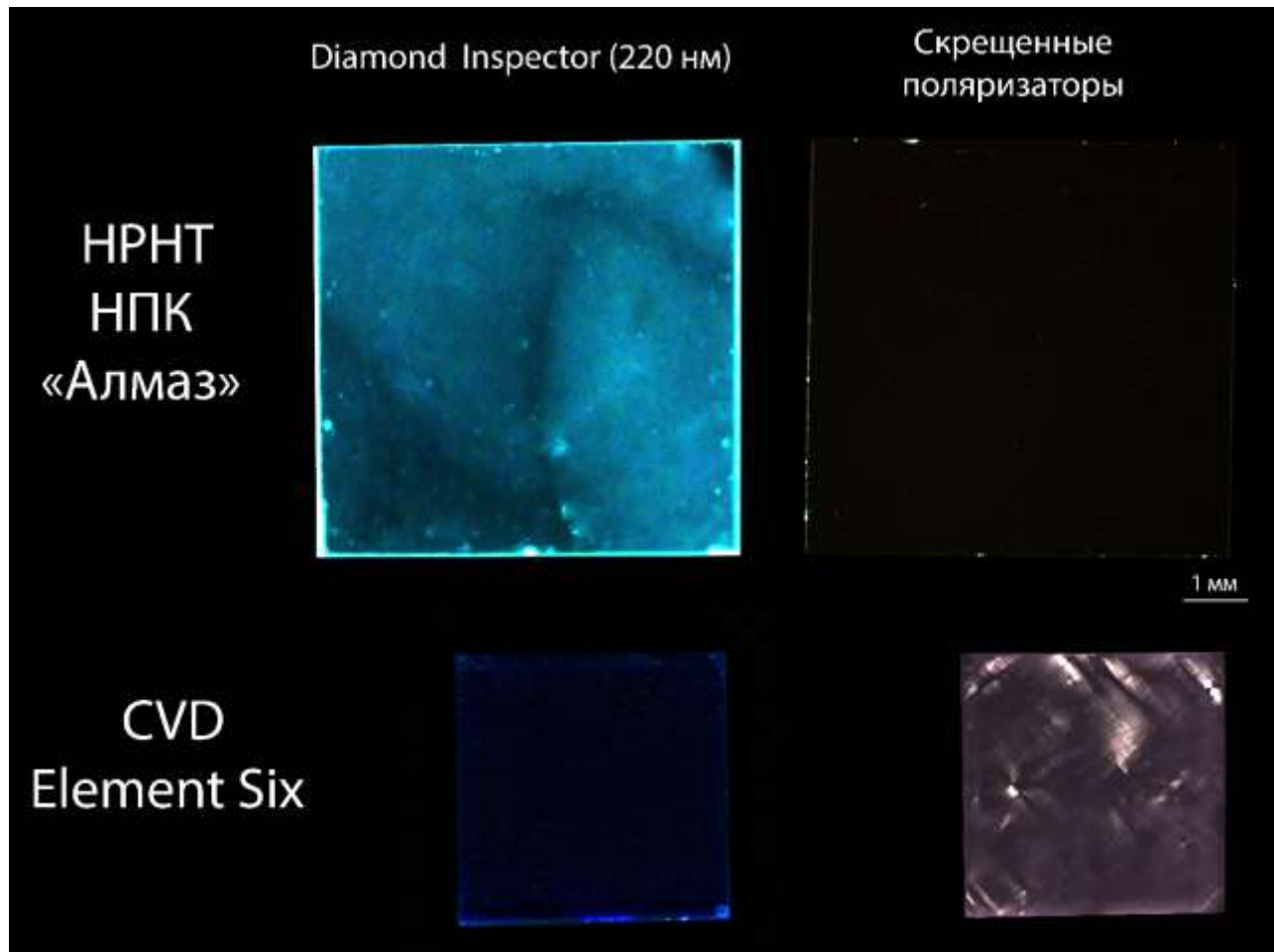


Рисунок 1. Изображения люминесценции (возбуждение  $\lambda=220$  нм) и аномального двупреломления двух подложек электронного качества производства ООО «НПК «Алмаз» и компании Element Six.

### Детекторные характеристики

Подложка НРНТ имеет высокую эффективность сбора заряда только в режиме дырочного дрейфа при напряженности 1 В/мкм, при этом энергетическое разрешение не менее 2.5 % (рис. 2). В режиме электронного дрейфа эффективность сбора заряда НРНТ подложки при напряженности 1 В/мкм не превышает 30 %, что является характерной чертой НРНТ подложек такого типа [8-9]. В режиме дырочного дрейфа детектор на подложке НРНТ имеет быстродействие на уровне  $\sim 1$  мкс.

Подложка CVD имеет высокую эффективность сбора заряда как в режиме дырочного дрейфа, так и в режиме электронного дрейфа, энергетическое разрешение не менее 3.0 %. Детектор на подложке CVD имеет быстродействие на уровне 5÷10 нс.

Таблица 2. Ширина линии сигнала на половине высоты, в %

Дрейф, 500 В	Подложка CVD Element Six	Подложка HPHT НПК АЛМАЗ
Электронный	3.2	-
Дырочный	2.5	2.0

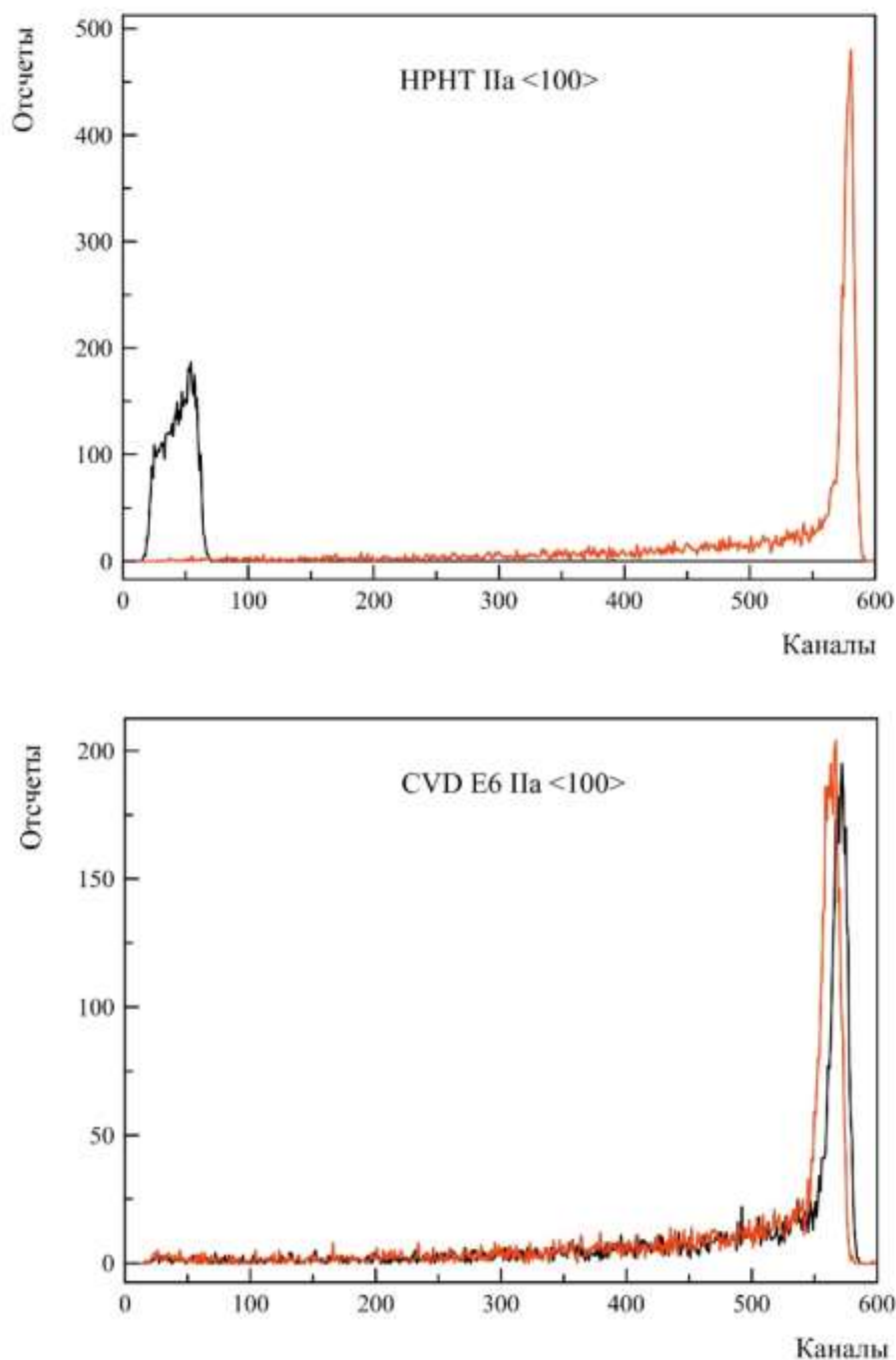


Рисунок 2. Спектры сигнала от  $\alpha$ -источника в режимах электронного (черная линия) и дырочного (красная линия) дрейфа для исследованных подложек.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено:

1. HPHT подложки качества electronic grade являются более совершенными по наличию собственных дефектов в структуре алмаза, CVD подложки качества electronic grade являются более чистыми по дефектно-примесному составу.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

2. На характеристики алмазного детектора ионизирующего излучения, вероятно, сильнее влияют дефектно-примесные центры, нежели собственные дефекты (дислокации и т.д.).
3. Яркое свечение HPHT подложек при  $\lambda=220$  нм, частично обусловленное наличием примеси Бора, играет значительную роль в формировании отрицательных свойств детекторов ионизирующего излучения на основе таких подложек.
4. Для улучшения качества детекторов ионизирующего излучения на базе алмазных подложек, в CVD технологии необходимо улучшать контроль плотности дислокаций в кристаллах, а в HPHT улучшать технологии контроля чистоты исходных компонентов для синтеза алмаза.
5. На данный момент подложки компании Element Six качества electronic grade являются наиболее подходящим материалом для изготовления детекторов ионизирующего излучения на их основе.
6. При изготовлении подложек для детекторов ионизирующего излучения на основе HPHT кристаллов алмаза следует использовать не люминесцирующие сектора HPHT кристаллов алмаза.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSFZ-2022-0006).

### **Список использованных источников:**

1. Simic D.; Deljanin B. Laboratory-grown diamonds. Information guide to HPHT-grown and CVD-grown diamonds. Gemological Research Industries Inc, Canada, 2020. -182 p.
2. Linde O., Kravchenko S., Epstein A., Rentmeesters K. The Global Diamond Report 2020–21. Bain & Company, Inc. and AWDC, 2021. -53 p.
3. Yang N. Novel Aspects of Diamond: From Growth to Applications; Springer: Cham, Switzerland, 2019. -507 p.
4. Element Six, a De Beers Group Company. <https://e6cvd.com>
5. Watanabe K., Lawson S.C., Isoya J., Kanda H., Sato Y. Phosphorescence in high-pressure synthetic diamond// Diamond and Related Materials. 6.1997. 99 106.
6. Shao T., Lyu F., Guo X., Zhang J., Zhang H., Hu X., Shen A. The role of isolated nitrogen in phosphorescence of high-temperature high-pressure synthetic type IIb diamonds// Carbon. 167. -2020. -Pp. 888-895.
7. Vasilev E., Zedgenizov D., Zamyatin D., Klepikov I., Antonov A. Cathodoluminescence of Diamond: Features of Visualization. Crystals 2021, 11, 1522.
8. Tanaka T., Kaneko J., Takeuchi D., Sumiya H., Katagiri M., Nishitani T., Takeuchi H., Iida T., Ohkushi H. Diamond radiation detector made of an ultrahigh-purity type IIa diamond crystal grown by high-pressure and high-temperature synthesis. Rev. Sci. Instr. 72 (2001) 1406–1410.
9. Алтухов А.А. Сравнительные исследования детекторов ионизирующих излучений, изготовленных на основе алмазных пластин различного типа. Нано- и микросистемная техника. Том 23, №2. -2021. - С. 68-75.
10. Burns R. C., Chumakov A.I., Connell S.H., Dube D., Godfried H.P., Hansen J.O., Hartwig J., Hoszowska J., Masiello F., Mkhonza L., Rebak M., Rommevaux A., Setshedi F., Van Vaerenbergh P. HPHT growth and x-ray characterization of high-quality type IIa diamond. J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 364224 (14pp).

УДК 62-405.8

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТО- ДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МИКРОТОМО- ГРАФИИ

**Симакина З.Д.**

магистр, кафедра биокибернетических систем и технологий, Институт искусственного интел-  
лекта, РТУ МИРЭА

**Шудрова Е.А.**

магистр, кафедра биокибернетических систем и технологий, Институт искусственного  
интеллекта, РТУ МИРЭА

**Гольцов А.Н.**

профессор кафедры биокибернетических систем и технологий, Институт искусственного  
интеллекта, РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Пористые материалы являются перспективными материалами с уникальными физико-техническими характеристиками, применение которых быстро расширяется в области электро- и радиотехнических технологий и медицинской инженерии. Свойства композиционных пористых материалов определяются и контролируются их пористостью, размерами и структурой пор. Настоящая работа посвящена разработке метода исследования параметров пористых материалов с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии. На лабораторном рентгеновском компьютерном томографе XR 4.0 (PHYWE Systeme GmbH, Germany) были получены томограммы образца пористого стекла и выполнена компьютерная обработка 3D и 2D изображений с целью визуализации внутренней пористой структуры и определения ее характеристик. Разработанный метод позволяет рассчитывать размеры отдельных пор, их распределения по размерам и пористость образцов.*

***Ключевые слова:** пористые материалы, пористая структура, компьютерная рентгеновская микротомография, компьютерная обработка изображений*

## ANALYSIS OF POROUS MATERIAL STRUCTURE BY COMPUT- ERISED X-RAY MICROTOMOGRAPHY

**Simakina Z.D.**

MSc, the Biocybernetics systems and technology department, Institute for Artificial Intelligence,  
MIREA – Russian Technological University

**Shudrova E.A.**

MSc, the Biocybernetics systems and technology department, Institute for Artificial Intelligence,  
MIREA – Russian Technological University

**Goltsov A.N.**



DSc, professor of the Biocybernetics systems and technology department, Institute for Artificial Intelligence, MIREA – Russian Technological University

**Annotation.** *Porous materials are perspective materials with unique physical and technical characteristics, application of which is rapidly expanding in the field of electrical and radio technologies and medical engineering. The properties of the composite porous materials are determined and controlled by their porosity, sizes and structure of the pores. This work is devoted to the development of the method to investigate parameters of porous materials using X-ray computed microtomography. Tomograms of porous glass samples were obtained by laboratory X-ray computed tomograph XR 4.0 (PHYWE Systeme GmbH, Germany) and computer processing of 3D and 2D images of the samples was performed in order to visualize the internal porous structure and determine its characteristics. The developed method enables to define the sizes of individual pores, their size distributions and porosity of the samples.*

**Keywords:** porous materials, porous structure, X-ray computed microtomography, image processing

Пористые материалы являются перспективными технологическими материалами, область применения которых быстро расширяется от традиционных теплоизоляционных материалов с пониженной плотностью до композитных материалов в области электро- и радиотехнических технологий и биомедицинской инженерии. В электротехнических устройствах пористые электропроводящие композиционные материалы, обладающие высокой удельной поверхностью, находят применение в производстве аккумуляторов, химических сенсоров, электрохимических катализаторов, электродов в топливных элементах и других высокотехнологических устройствах. В радиотехнических технологиях пористые композиционные материалы с неорганическими и полимерными матрицами служат в качестве радиопоглощающих материалов для проведения испытаний на электромагнитную совместимость, тестирования и настройки радиоэлектронной аппаратуры [1]. В последние десятилетия пористые материалы находят широкое применение в медицинской инженерии при создании различных имплантов: ортопедических, хирургических, стоматологических, офтальмологических и др. Их использование позволяет приблизить плотность имплантов к плотности заменяемых биологических тканей или органов и обеспечить биосовместимость импланта и биотканей при тканевой инженерии в регенеративной медицине [2].

Физико-технические свойства пористых материалов определяются, в частности, размерами пор, их структурой (открытые или закрытые поры) и величиной пористости материала [3]. Для производства пористых материалов с заданными характеристиками (теплопроводностью, электропроводностью, прочностью, радиопоглощением и др.) необходимо контролировать параметры пористой структуры и их однородность по всему изготавливаемому образцу. Одним из методов неразрушающего контроля параметров пористых материалов является рентгеновская компьютерная микротомография, которая позволяет получать компьютерные 3D изображение материала и анализировать отдельные срезы образцов в трех различных проекциях [4].

В настоящей работе предложен метод исследования пористой структуры пеноматериалов с использованием рентгеновской компьютерной микротомографии (микро-КТ). Метод был применен к исследованию структуры образца пористого стекла (пеностекла), полученного методом вспенивания. Работа была выполнена на лабораторном рентгеновском компьютерном томографе XR 4.0, установленном в учебной лаборатории кафедры биокибернетиче-

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

ских систем и технологий Института искусственного интеллекта РТУ МИРЭА (Рис. 1). Томограф оснащен катодной трубкой с максимальным напряжением 35 кВ и током 1 мА, цифровой камерой с матрицей 1024x1024 пикселей с размерами 49,3x49,2 мм и максимальным разрешением 48 мкм.

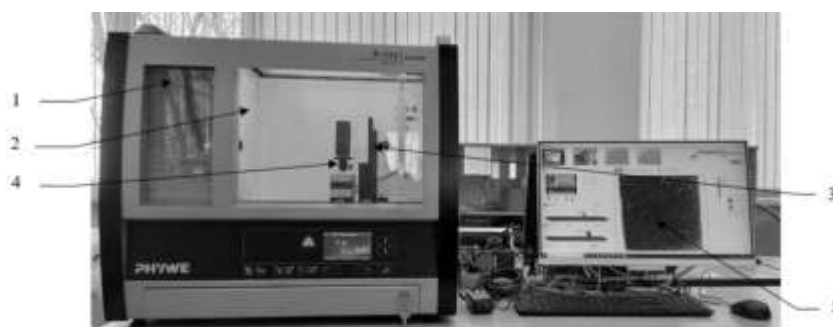


Рис. 1. Лабораторный компьютерный рентгеновский томограф XR 4.0. 1 – рентгеновская трубка, 2 – экспериментальная камера, 3 – цифровая камера, 4 – поворотный столик с исследуемым образцом, 5 – компьютер с программным обеспечением реконструкции КТ изображений.

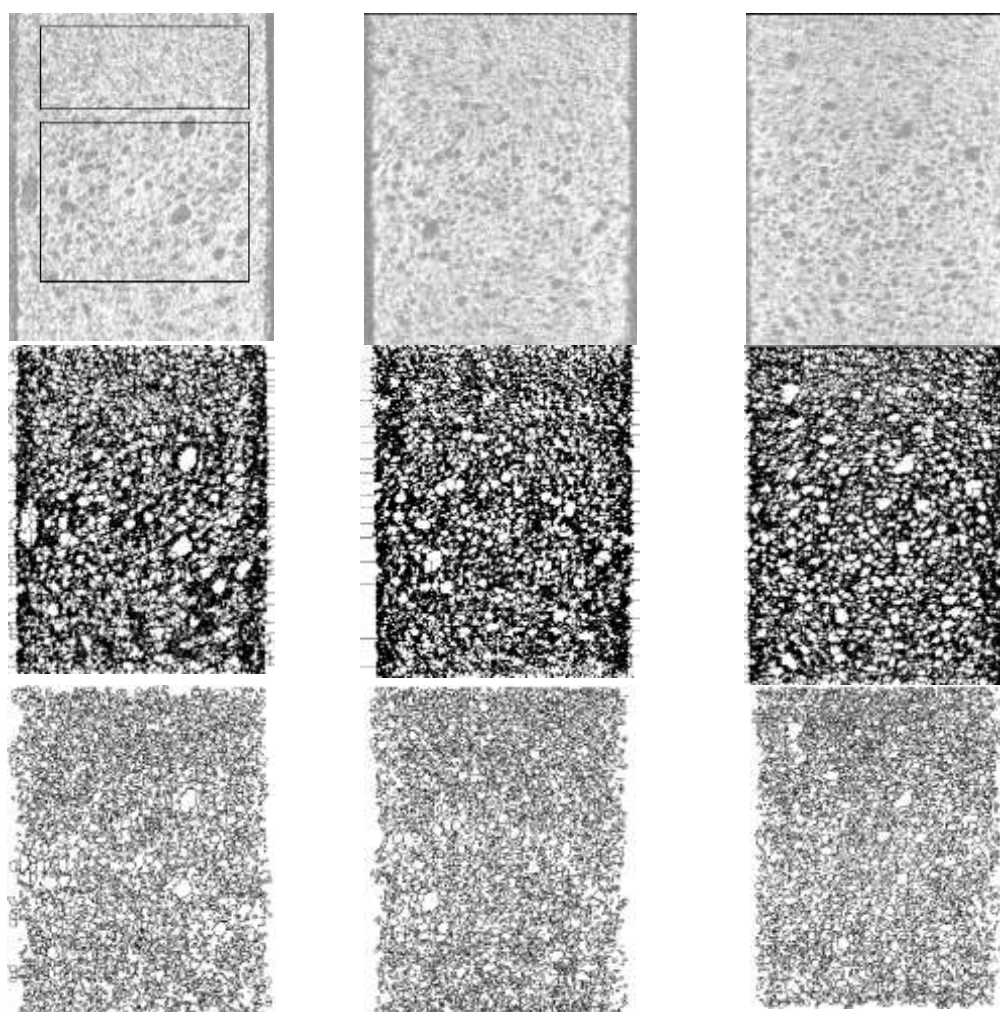


Рис. 2. Микро-КТ изображение пористого стекла, полученного на компьютерном рентгеновском томографе XR 4.0. Верхний ряд – изображения трех фронтальных слоев КТ изображения; средний ряд – изображения тех же слоев после компьютерной обработки путем бинаризации изображения и выделения изображения пор; нижний ряд – изображения контуров пор после компьютерной обработки.

То-  
мограммы  
образца по-  
ристого  
стекла с их

3D реконструкцией были получены в компьютерной среде «Measure CT» рентгеновского томографа XR 4.0 по 400 проекциям при повороте образца на 360°. На Рис. 2 в верхнем ряду представлены три полученного 3D изображения пористого стекла, на которых видны поры, выделенные темным цветом. Дальнейшая обработка 3D изображения и его слоев была проведена в приложении VolView (volview.kitware.com). Анализ структуры пор и их размеров был выполнен в приложении ImageJ (imagej.net). На Рис. 2 (средний ряд) приведены изображения трех слоев микро-КТ изображения после компьютерной обработки путем бинаризации изображения и выделения контуров пор (Рис. 2, нижний ряд). Далее был проведен расчет количества обнаруженных пор, рассчитаны их площади и построены распределения размеров пор в различных слоях образца.

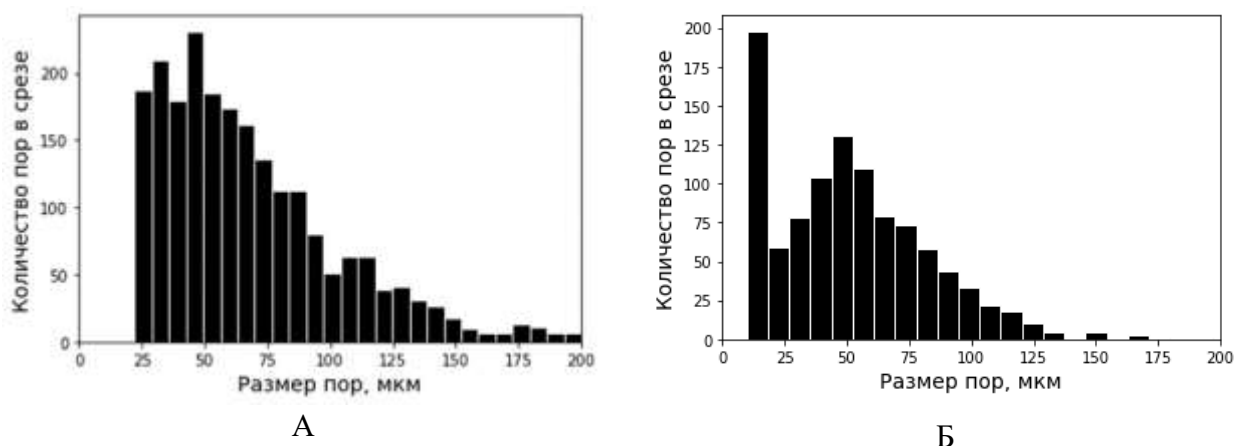


Рис. 3. Распределения пор по размерам в одном из слоев микро-КТ изображения пористого стекла в центральной (А) и периферической (Б) областях образца. Анализируемые области слоя выделены прямоугольниками на Рис. 2 в верхнем ряду слева.

Анализ распределения пор по размерам был выполнен для слоев в центральной и периферической областях образца с целью исследования однородности пористой структуры материала. Выделенные для анализа центральная и периферическая области показаны прямоугольниками на Рис. 2 в верхнем ряду слева. Полученное в расчетах распределение пор в одном из слоев центральной области образца приведено на Рис. 3А. Для рассчитанного распределения был определен средний размер пор и дисперсии в выбранных слоях и проведено усреднение по 4 слоям, что дало размер пор  $67,2 \pm 36,7$  мкм. Большая дисперсия размеров пор характеризует высокую неоднородность пористой структуры по размерам пор. Расчет поверхностной пористости в слоях центральной области образца дал значение  $37 \pm 1\%$  с малой величиной дисперсии, что характеризует достаточно однородную пористости в центральных областях образца. Анализ слоев на периферии образца показал отличие параметров пористой структуры на периферии по сравнению с параметрами в центральных областях образца. Рассчитанное

распределение размеров пор в слое периферийной области образца (Рис. 3Б) существенно отличается от распределения в центральной области. На периферии образца размеры пор меньше и составляют  $51,8 \pm 31,6$  мкм. В то же время, расчет пористости в периферических слоях дал более высокое значение  $40 \pm 1\%$  по сравнению с пористостью в центральных слоях.

Проведенный анализ показал существенную неоднородность пористой структуры исследованного образца пеностекла. Полученные структурные характеристики в слоях для периферической и центральной областей образца существенно различаются и указывают на увеличение пористости и уменьшение размеров пор на периферии. Обнаруженная структурная неоднородность образца, вероятно, связана с неоднородностью протекания процессов вспенивания стекла и остывания образца на его границах. Проведенный анализ также показал однородность пористой структуры по распределению размерам пор и выявил высокую вариабельность размеров пор в образце для данной технологии вспенивания стекла.

Полученные результаты показывают, что предложенный метод анализа пористой структуры материалов на основе микро-КТ с последующей компьютерной обработкой томограмм может быть использован для анализа структурных параметров, которые определяют физико-технические характеристики пористых материалов (прочность, теплопроводность, электропроводимость, радиопоглощающие и другие) и, которые должны строго контролироваться в технологических процессах производства новых композиционных пористых материалов с заданными свойствами.

### **Список использованных источников:**

1. Беспалова Е.Е., Беляев А.А., Девин К.Л. Радиопоглощающие материалы пониженной плотности (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 08.
2. Ходоренко В. Н., Ясенчук Ю. Ф., Гюнтер В. Э. Биосовместимые пористые проницаемые материалы // Биосовместимые материалы и имплантаты с памятью формы // под ред. ВЭ Гюнтера. Northampton: STT. – 2001. – С. 9-24.
3. Фандеев В. П., Самохина К. С. Методы исследования пористых структур // Наукоедение. – 2015. – Т. 7. – №. 4 (29). – С. 101.
4. Кохан В. В., Григорьев М. В., Бузмаков А. В. Метод коррекции КТ-изображений пористых структур для повышения качества бинаризации // Сенсорные системы. – 2020. – Т. 34, № 2. – С. 147-155.
5. Собина Е. П. Метрология пористости и проницаемости твердых веществ и материалов // Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева». – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – С. 151-153 с.

УДК 678.074

## МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ

**Попова С. М.**

студентка 4-го курса бакалавриата, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Резниченко Д.С.**

доцент, к.т.н.; кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова РТУ МИРЭА

**Резниченко С.А.**

к.х.н., инженер I категории; кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова РТУ МИРЭА

***Аннотация:** Работа посвящена анализу методов оценки термостойкости эластомеров. В статье рассмотрены некоторые примеры методов термического анализа. Приводятся результаты изучения научно-технической литературы.*

***Ключевые слова:** эластомеры, термостойкость, термический анализ*

## METHODS FOR EVALUATING THE THERMAL STABILITY OF ELASTOMERS

**Popova S.M.**

4th year bachelor student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming  
RTU MIREA

**Reznichenko D.S.**

assistant professor, Ph.D (Tech. Sc.); Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, Institute of Fine Chemical Technology after M. V. Lomonosov of  
RTU MIREA

**Reznichenko S.A.**

Ph.D., engineer of the 1st category; Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, Institute of Fine Chemical Technology after M. V. Lomonosov of  
RTU MIREA

***Annotation:** The work is devoted to the analysis of methods for assessing the thermal stability of elastomers. The article considers some examples of thermal analysis methods. The results of the study of scientific and technical literature are given.*

**Keywords:** *elastomers, heat resistance, thermal analysis*

Эластомеры - это полимеры, способные к обратимым деформациям при воздействии нагрузки. Типичными представителями эластомеров являются: каучуки и резины на их основе.

Термостойкость - сохранение свойств материала при повышенных температурах. Характеризуется температурой или временем испытаний на старение, после чего абсолютное или относительное значение показателя свойства не изменяется более допустимого уровня.

К термостойким полимерам обычно относят полимеры, физические и эксплуатационные свойства которых начинают заметно меняться при длительном воздействии температур от 200-300°C и выше. Термостойкие полимеры широко применяются в производстве современной техники [1].

Термостойкость полимеров повышается с увеличением прочности химических связей, поэтому каучуки могут быть расположены в следующий ряд: СКТ > СКФ > СКЭП > БСК, и также БНК > НК > Полисульфидные.

Для практических целей важна теплостойкость самого эластомера и его теплостойкость в изделии [2]. Есть достаточно методов оценки термостойкости эластомеров и самих изделий, но они, как правило, не сопоставимы между собой [3][4].

Процесс старения эластомеров достаточно сложен, содержит много стадий и при разных условиях превалирует тот или иной механизм. При высоких температурах процесс старения влияет на срок службы каучука во многих областях применения, но дополняют друг друга [5].

В настоящее время оценка термостойкости эластомеров и резин на их основе проводится с применением хорошо зарекомендовавших методов: Дифференциально-термический анализ (ДТА); Термогравиметрический анализ (ТГА); Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); Динамический механический анализ (ДМА); Дилатометрия (ДИЛ).

**ДТА** – метод, который заключается в охлаждении или нагревании образца, в сравнении с эталоном, который не подвергался каким-либо воздействиям в рассматриваемом температурном интервале.

**ТГА** – метод, где регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры.

**ДСК** – метод, фиксирующий зависимость теплового потока, требуемого для поддержания одинаковой температуры образца и эталона. Кривая ДСК по форме такая же, как и в методе ДТА. Но тепловые эффекты количественно рассчитываются по площади пиков по кривой. Одновременное использование термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии позволяет получать больше информации, чем при использовании двух отдельных приборов.

При синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и массы образца как функция от температуры или времени.

**ДМА** - позволяет измерять динамический модуль сдвига ( $G'$ ) и тангенс угла механических потерь ( $tg\delta$ ) в широком интервале температур, включающем переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, где механические потери в материале очень велики, а величины  $G'$  и  $tg\delta$  могут изменяться на несколько порядков.

**ДИЛ** – способ, где при незначительной нагрузке измеряется размер образца в зависимости от температуры в течение контролируемого температурного воздействия. Для точных измерений изменений размеров твердых, жидких, пастообразных веществ и порошков при программируемом изменении температуры при незначительной нагрузке на образец лучшим выбором является метод дилатометрии (ДИЛ).

Термические методы анализа позволяют решать комплекс практических задач:

установление предельной температуры переработки эластомеров;

анализ термостабильности полимера;

выбор добавок для регулирования свойств полимера согласно их поведению при нагревании.

Поиск связей между методами оценки термостойкости самого материала и вулканизатов на их основе продолжается и сейчас [5].

### **Список использованных источников:**

1. Большой справочник резинщика: [в 2 ч.] / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. Ч.1: Каучуки и ингредиенты. – М.: Техинформ, 2012. - 735 с.
2. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М.: Химия, 1986. — 264 с.
3. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. – 240 с.
4. Скотт Дж. Р. Физические испытания каучука и резины [Текст] / Пер. с англ. Г. И. Бродского [и др.] ; Под ред. М. М. Резниковского и Л. С. Присса. - Москва : Химия, 1968. - 315 с.
5. Zhou-Xian Li. et al. High-temperature Thermo-oxidative Aging of Vulcanized Natural Rubber Nanocomposites: Evolution of Microstructure and Mechanical Properties//Chinese Journal of Polymer Science, 2023 URL: <https://doi.org/10.1007/s10118-023-2948-9>.

УДК 678; 67.03; 67.017

## ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН- НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕ- ЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДИОКСИД КРЕМНИЯ

**Хамидулина А.Р.**

студент 4 курса, группа ТЛБО-03-19, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Хоанг В.К.**

аспирант, группа ХКАО-01-20, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

**Емельянов С.В.**

к.х.н., доцент кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композиций, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

**Резниченко С.В.**

д.т.н., профессор кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композиций, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена изучению влияния природы минеральных наполнителей, содержащих диоксид кремния, на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука. В качестве наполнителей были выбраны: каолин, бентонит, летучая зола, являющаяся отходом, образующимся при неполном сгорании угля на тепловых электростанциях, и диоксид кремния из золы рисовой шелухи.*

***Ключевые слова:** минеральные наполнители, диоксид кремния, бутадиен-нитрильный каучук.*

## SILICON DIOXIDE-FILLED NATURALLY OCCURRING MATERIALS, POLAR RUBBER-BASED POLYMER COMPOSITIONS

**Hamidulina A.R.**

4th year student, group TLBO-03-19, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Hoang W.K.**

PhD student, KhKAO-01-20 group, Institute of Fine Foreign Technologies named after M.V. Lomonosov RTU MIREA

**Emelyanov S.V.**



Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Processing of Plastics and Polymer Composites, Institute of Fine Foreign Technologies named after M.V. Lomonosov RTU MIREA

**Reznichenko S.V.**

Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemistry and Technology of Processing of Plastics and Polymer Composites, Institute of Fine European Technologies named after M.V. Lomonosov RTU MIREA

***Annotation:** The work is dedicated to studying the influence of natural mineral fillers containing silicon dioxide on the properties of rubber compounds and vulcanizates based on butadiene-nitrile rubber. The following fillers were selected: kaolin, bentonite, fly ash, which is a waste product formed during the incomplete combustion of coal at thermal power plants, and silicon dioxide from rice husk ash.*

***Keywords:** mineral fillers, silicon dioxide, butadiene-nitrile rubber*

В промышленности в качестве усиливающего наполнителя в эластомерных материалах чаще всего применяют различные марки технического углерода и аморфного диоксида кремния, при использовании которых можно варьировать технологические и эксплуатационные показатели материалов (условную прочность резин, сопротивление истиранию и раздиру и т.д.) и гистерезисные потери в композициях при циклических режимах воздействия. Неактивные (не усиливающие) содержащие диоксид кремния наполнители, как правило, вводятся для снижения стоимости резиновых смесей, улучшая их переработку, и резины приобретают ряд специфических свойств (тепло-, светостойкость и др.) [1 - 3].

Недостатком таких наполнителей является меньший уровень упруго-прочностных показателей смесей в отличие от активных наполнителей. Использование агентов сочетания может обеспечивать химическую прививку частиц аморфного диоксида кремния по этим группам к макромолекулам полимера, что значительно меняет уровень взаимодействия «матрица-наполнитель» и позволяет добиться лучшего распределения частиц в объеме смеси, а также улучшения эксплуатационных показателей композиций [1]. Данный подход рассмотрен как для неполярных [4,5], так и полярных [6] каучуков.

Целью данной работы является исследование влияния на свойства полимерных смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука и их вулканизатов различных минеральных наполнителей, в состав которых входит диоксид кремния, используемых совместно с агентом сочетания.

Исследование проведено с использованием модельной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН (ПАО «СИБУР Холдинг», Красноярский завод СК), содержащей серную вулканизирующую систему. В качестве наполнителей использовали каолин, бентонит, летучую золу, образующуюся при неполном сгорании угля на тепловых электростанциях, аморфную двуокись кремния, полученную из золы рисовой шелухи, в дозировках 25 и 50 массовых частей на 100 массовых частей полимера. В качестве агента сочетания использовали бис-[3-(триэтоксисилил)-пропил]-тетрасульфид (Si69).

Смеси изготавливали в два этапа: на лабораторном смесителе с дальнейшей доработкой на лабораторных вальцах. Вулканизовали смеси в прессе при температуре 160°C.

Вулканизационные характеристики смесей определяли в соответствии с ГОСТ 54547-2011 при температуре 160°C на безроторном реометре DRPA-3000 (MonTech, Германия). На этом же приборе проведена оценка распределения частиц и разрушения структур типа «наполнитель-наполнитель» по данным об изменении действительной составляющей комплексного модуля сдвига при температуре 60°C при варьировании относительной деформации от 0,1% до 10% (эффект Пейна) [7].

Степень сшивания полимера оценивали методом равновесного набухания в толуоле и хлороформе. Упруго-прочностные показатели вулканизатов оценивали на универсальной разрывной машине AI-3000 (Gotech testing machines Co, Ltd, Тайвань) в соответствии с ГОСТ 270-75.

В результате проведенных исследований установлено, что использование агента сочетания Si-69 позволяет улучшить диспергируемость наполнителей и повысить прочностные характеристики вулканизатов с природными наполнителями, содержащими диоксид кремния. Однако такие композиции по комплексу физико-механических свойств уступают композициям, содержащим аморфный диоксид кремния.

### Список использованных источников:

1. Большой справочник резинщика. [В 2-х частях] / Под ред. под ред. С.В. Резниченко, Ю. Л. Морозова М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. — 648 с.
2. Технология резины. Рецептуростроение и испытания. / Под ред. Дика Дж. С.; Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. – СПб.: НОТ, 2010. – 620 с.
3. Каучук и резина. Наука и технология. / Под ред. Дж. Марка, Б.Эрмана, Ф. Эйрича; Пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова – Долгопрудный.: изд. дом «Интеллект», 2011. – 768 с.
4. Кандырин К.Л. // Белая сажа для шинных резин: тенденции последних лет и перспективы. Каучук и резина. 2011. № 4. С. 37-42.
5. Применение бинарных и тройных систем в качестве агентов сочетания белой сажи с каучуком в протекторных резинах. // Кандырин К.Л., Мясникова Н.С. Каучук и резина. 2010. № 2. С. 16-19.
6. Овсянникова Д.В. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков и кремнекислотных наполнителей: автореф. дис. канд. хим. наук. – Ярославль, 2015
7. Payne A.R. // J.Polym.Sci. 1962. N6. P.67

УДК 621.91.01

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КВАДРАТИЧНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ БОР- ШТАНГИ ПРИ РАСТАЧИВАНИИ ОТВЕРСТИЙ КОРПУСНЫХ ДЕТАЛЕЙ

**Лутьянов А.В.**

к.т.н., доц. кафедры цифровых и аддитивных технологий, институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Баранова Н.С.**

ст. преп. кафедры цифровых и аддитивных технологий, институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Сухоруков К.А.**

к.т.н., ст. преп. кафедры цифровых и аддитивных технологий, институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В работе приведен анализ устойчивости цилиндрической оболочки, приведены особенности работы борштанг приспособлений в условиях растачивания отверстий, разработан силовые механизмы при вопросах устойчивости оболочек. Установлен критерий устойчивости, который определяется изгибной жесткости стенки оболочки и ее жесткостью на растяжение-сжатие. Для длинных цилиндрических оболочек при осевом сжатии поставлена задача определения критических сжимающих напряжений.*

***Ключевые слова:** растачивание отверстий, критерий устойчивости, круговая цилиндрическая оболочка.*

## ADDITIONAL QUADRATIC DEFORMATIONS OF THE BORING ROD WHEN BORING HOLES OF BODY PARTS

**Lutyayev A.V.**

Ph.D., associate professor departments of digital and additive technologies, Institute of advanced technologies and industrial programming of MIREA – Russian Technological University

**Baranova N.S.**

senior lecturer departments of digital and additive technologies, Institute of advanced technologies and industrial programming of MIREA – Russian Technological University

**Sukhorukov K.A.**

Ph.D., senior lecturer departments of digital and additive technologies, Institute of advanced technologies and industrial programming of MIREA – Russian Technological University

**Annotation.** *The paper presents an analysis of the stability of a cylindrical shell, shows the features of the work of the boring bars of devices in the conditions of boring holes, developed power mechanisms for questions of shell stability. A stability criterion is established, which is determined by the flexural stiffness of the shell wall and its tensile-compressive stiffness. For long cylindrical shells under axial compression, the dependences of critical compressive stresses are determined.*

**Keywords:** *hole boring, stability criterion, circular cylindrical shell.*

Современные технологии обработки корпусных деталей станков в достаточной степени разработаны. Большинство спроектированных технологических переходов подразумевают использование приспособлений. Применение приспособлений в промышленности в массовом производстве позволило расширить номенклатуру выпускаемых узлов деталей станков, например, корпуса коробок скоростей и коробок подач. Если принять во внимание, что габариты деталей достигают 1 000 мм и диаметры обрабатываемых отверстий достигает 320 мм при 6-7 квалитетах [1], а также момент что точностные показатели деталей формируются на финишных операциях технологического процесса, то чистовое растачивание определяет уровень разработанных мероприятий по повышению производительности.

Широко применяется в промышленности три основных вида растачивания отверстий, к которым предъявляют особо высокие требования не только по точности размеров, но и по точности их взаимного расположения отверстий [1, 2], в том числе и требования в перпендикулярности опорного торца деталей.

На современном этапе развития технологий в основном используются три основных способа растачивания отверстий:

1. растачивание борштангой напроход;
2. растачивание с поворотом детали на 180 градусов;
3. растачивание одновременно двумя борштангами;
4. обработка в приспособлениях с аэростатическими опорами.

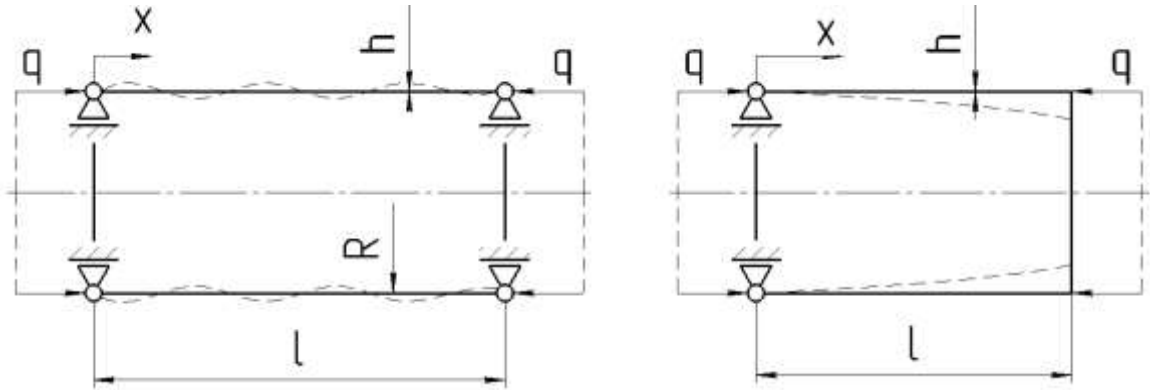
Предложенный нами способ растачивания отверстий в приспособлениях с аэростатическими опорами приносит много преимуществ не только технологического, но и экономического плана, в том числе:

- высокая точность полученных отверстий (до 6-7 квалитетов);
- высокий класс шероховатости полученных поверхностей ( $Ra_{0,32} \dots 1,25$  мкм);
- конструкционные особенности детали потребовали разработку и внедрение нового принципа базирования и закрепления детали с применением кроме гидравлического зажима еще и магнитного зажима детали на столе станка;
- стоимость готового изделия ниже, чем стоимость тех, которые изготовлены ручным или любым другим способом.

Использование в промышленности приспособлений с аэростатическими опорами предъявило требования не только к конструкции приспособлений, но и требования к применяемым материалам аэростатических подшипников. Для исследования на предприятии были спроектированы, изготовлены и внедрены три типоразмера приспособлений, однако степень

универсальности невысокая, что ограничено возможностями применяемых борштанг (наружный диаметр и масса всего инструментального узла). Возможность автоматизации производства позволяет выполнять массовые заказы. Кроме того, показатели качества изготовленных поверхностей соответствуют важным требованиям точности.

Предлагаемые мероприятия внедрения приспособлений с опорами позволили смоделировать работу борштанги в опорах при подаче сжатого воздуха. Кроме того, что при высоком давлении в опорах и относительно невысокой частоте вращения борштанги, потребовалось математическая постановка экспериментальной задачи с использованием теории устойчивости. Борштанга в опорах представлена на рис. 1.



*Рис. 1. Борштанга в опорах приспособления*

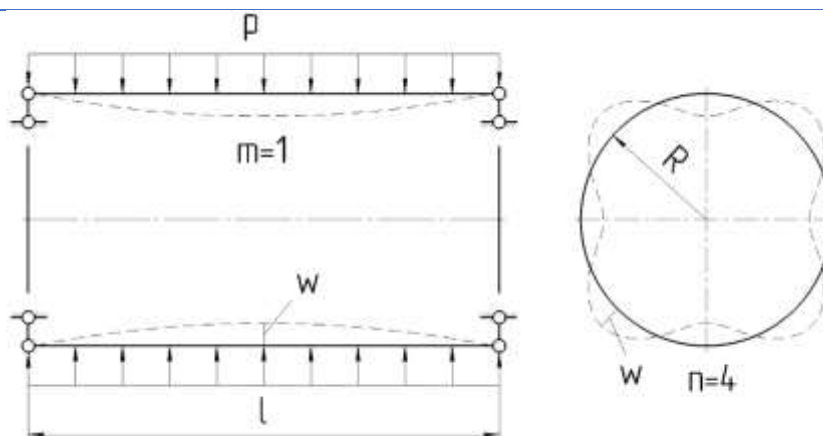
При нормальных условиях работы в приспособлении в условиях распределенной нагрузки в оболочке возникают нормальные  $T_x$ ,  $T_y$  и сдвигающие  $S_{xy}$  силы, изгибающие  $M_x$ ,  $M_y$  и скручивающий  $M_{xy}$  моменты (рис. 2). При условиях течения (равномерное вращение борштанги с минимальной скоростью, соответствующей резанию деталей из чугуна) происходит отжатия технологической системы в тело инструмента, что следует учесть в статическом положении технологической системы и отразить в моделировании. Конструкция полый борштанги поднимет жесткость системы на 25%, что обусловлено условиями обработки. Эти внутренние силовые факторы связаны с особенностями деформации, изменениями сечения средней поверхности оболочки и соотношениями упругости, совершенно аналогичными формулами для пластин:

$$T_x = \frac{Eh}{1-\mu^2}(\epsilon_x + \mu\epsilon_y), T_y = \frac{Eh}{1-\mu^2}(\epsilon_y + \mu\epsilon_x), S_{xy} = \frac{Eh}{2(1-\mu)}\gamma_{xy};$$

$$M_x = D(\alpha_x + \mu\alpha_y), M_y = D(\alpha_y + \mu\alpha_x), M_{xy} = D\frac{1-\mu}{2}\alpha_{xy},$$

где  $h$  – толщина стенки оболочки, мм;  $D$  – изгибная жесткость стенки оболочки, определяемая, как для пластины, формулой;  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_{xy}$  – изменение кривизны центральной поверхности, подсчитываемые по формулам:

$$\alpha_x = \frac{d\vartheta_x}{dx}, \alpha_y = \frac{d\vartheta_y}{dy}, \alpha_{xy} = \frac{d\vartheta_y}{dx} + \frac{d\vartheta_x}{dy}.$$



*Рис. 2. Борштанга в условиях распределенной нагрузки*

Приведенных зависимостей достаточно для того, чтобы перейти к решению конкретных задач устойчивости оболочек.

В качестве примера рассмотрим цилиндрическую оболочку длиной  $l$  и радиусом  $R$  с толщиной стенки  $h$ , сжатую в осевом направлении равномерно распределенными силами интенсивностью  $q$ . Начальное напряженное состояние такой оболочки:

$$T_x^0 = -q, T_y^0 = 0, S_{xy}^0 = 0.$$

Данная методика позволит найти критическое значение  $q_{кр}$ , при превышении которого начальное безмоментное состояние перестанет быть устойчивым и потребуются компенсаторы.

В этой задаче, в зависимости от геометрических параметров оболочки и условий закрепления, потеря устойчивости может происходить в соответствии с одной из нескольких качественно различных форм борштанги, что, скорее всего, говорит о ее геометрических характеристиках и жесткости конструкции.

Примененная методика расчета деформаций инструмента, установленного в борштанги приспособления, позволило смоделировать процесс растачивания отверстий и определить минимальные значения зазора в аэростатических опорах приспособлений.

Как показывает опыт растачивания отверстий корпусных деталей больших размеров, перспективы применения приспособлений и технологий растачивания в аэростатических опорах повышает надежность технологического процесса, что подтверждено статистическими данными анализа точности обработанных поверхностей.

#### **Список используемых источников:**

1. Малоземов, В. Н. Элементарные методы в экстремальных задачах / В. Н. Малоземов, С. М. Машарский. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2023. — 172 с. — ISBN 978-5-507-45520-1. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/271298> (дата обращения: 28.03.2023). — Загл. с экрана.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

2. Четвергов, В. А. Математические методы в инженерии / В. А. Четвергов, О. В. Гателюк. — Санкт-Петербург: Лань, 2023. — 164 с. — ISBN 978-5-507-45086-2. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/284174> (дата обращения: 28.03.2023). — Загл. с экрана.

УДК 629.7

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ВЯЗКОСТЬ ПО- ЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

**Бурцев В.В.**

**Моисеева Д.С.**

студенты РТУ МИРЭА, группа ТЛБО-03-19

**Попок В.Н.**

д.т.н., профессор кафедры цифровых и аддитивных технологий,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.*** В докладе представлены результаты исследований влияния типа и содержания нанодисперсного металлического порошкообразного наполнителя на физико-механические свойства и вязкость полимерных композиционных материалов на основе двух типов пластифицированной полимерной основы. Установлены пределы варьирования рассматриваемых свойств путем варьирования содержания нанодисперсной фазы, представлено обсуждение результатов в сравнении с аналогичными композициями с микродисперсными порошками металлов. Определены концентрации наполнителя, соответствующие образованию перколяционных структур. Установлены пределы изменения физико-механических характеристик путем ускоренного температурного старения.

***Ключевые слова:*** полимерные композиционные материалы, энергонасыщенные материалы, полимер, пластификатор, нанодисперсный порошок, физико-механические параметры, вязкость.

## PHYSICAL-MECHANICAL PARAMETERS AND VISCOSITY OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH MICRO- AND NANOFILLERS

**Burtsev V.V., Moiseeva D.S.**

students of RTU MIREA, group TLBO-03-19

**Popok V.N.**

Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Digital and Additive Technologies,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA



**Annotation.** The report presents the results studies of the influence type and content of nanosize metal powder filler on the physical and mechanical properties and viscosity of polymer composite materials based on two types of polymer base with a plasticizer. The limits of variation the properties under consideration by varying the content of the nanosize phase are established, and a discussion of the results is presented in comparison with similar compositions with microsize metal powders. The filler concentrations corresponding to the formation of percolation structures were determined. The limits of changes in the studied characteristics by accelerated thermal aging are established.

**Key words:** *polymer composite materials, energy-saturated materials, polymer, plasticizer, nanosize powder, physical and mechanical parameters, viscosity.*

Композиционные материалы, представляющие собой полимерную матрицу, наполненную порошками металлов различной природы и дисперсности, являются основой энергонасыщенных материалов (ЭМ), использующихся в качестве источника рабочего тела различных газогенерирующих устройств и систем. Наряду с вопросами обеспечения требуемого уровня энергомассовых параметров ЭМ перед разработчиками рецептур и технологами стоит задача реализации и регулирования необходимого уровня физико-механических и технологических параметров. С одной стороны, это позволяет удовлетворить требования, предъявляемые к эксплуатации технических систем, использующих ЭМ, а также обеспечить необходимый уровень технологических характеристик (прежде всего уровня вязкости и динамики ее изменения). С другой стороны, поиск эффективных путей регулирования физико-механических параметров и вязкости позволяет существенно расширить номенклатуру технических систем, использующих ЭМ, а также решить ряд технологических вопросов [1].

Развитие технологий получения, пассивации поверхности наноматериалов, в частности нанопорошков металлов, открывают широкие возможности в плане регулирования основных параметров ЭМ. В частности, позволяют улучшить ряд энергомассовых параметров. Однако, снижением размера частиц металлического наполнителя (при переходе от микродисперсных порошков к нанодисперсным) приводит к ряду проблем, в том числе технологического характера. Еще одним важным аспектом использования нанопорошков металлов в ЭМ является проблема низкой физико-химической стабильности материалов, причиной которой является существенно более высокая удельная поверхность нанопорошков металлов и наличие каталитически активных форм оксидов на поверхности частиц, что в составе ЭМ приводит к реализации химического взаимодействия между компонентами даже на стадиях изготовления [2].

Целью настоящей работы является исследование влияние типа и содержания нанопорошков металлов Al, Cu, Zn, W, Ni на уровень физико-механических показателей (прочность, модуль упругости, предельная деформация), а также уровень вязкости модельных смесей. Исследуемые смеси представляют собой смесь пластифицированной полимерной основы с рассматриваемым порошком металла. В качестве полимерной основы рассматривались: синтетический каучук дивинильный, пластифицированный трансформаторным маслом и триазольный полимер, пластифицированный тетразольным пластификатором. В качестве отверждающего агента использовался ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол. Состав полимерной основы выбран из соображений обеспечения требуемого уровня энергомассовых параметров ЭМ и в данной работе его оптимизация по составу не рассматривается. Используемые нанопрошки

металлов, получены электрозрывным методом, пассивация проведена в среде воздуха, микродисперсные порошки металлов соответствуют ГОСТ и ТУ. Представленные в докладе исследования являются продолжением работ [1, 2].

Проведенными исследованиями показана высокая эффективность применения нанопорошков металлов для улучшения и регулирования в широких пределах рассматриваемых физико-механических параметров. Исследования влияния типа и содержания нанопорошка металла в рассматриваемых смесях позволили сделать ограничения по содержанию нанодисперсной фазы в рассматриваемых смесях не более 15-17 масс. % для реализации необходимого уровня вязкости с целью применения штатных технологий переработки. В докладе обсуждаются особенности формирования рассматриваемых параметров в зависимости от типа и содержания компонентов, приведены результаты по образованию перколяционных структур и их влиянию на уровень физико-механических и технологических характеристик, в том числе с аналогичными материалами, содержащими микродисперсные порошки металлов. Отдельно рассмотрен вопрос стабильности физико-механических параметров рассматриваемых модельных смесей в условиях ускоренного температурного старения. В том числе, проведены комплексные исследования по влиянию оксидов рассматриваемых металлов на параметры химической стойкости смесей и динамику изменения физико-механических параметров. Отдельно рассмотрено практически важное направление регулирования активности отверждающего агента путем введения различных добавок с целью регулирования динамики изменения вязкости модельных смесей.

Полученные результаты используются при прогнозировании свойств ЭМ [3] и частично легли в основу создания полимерного газогенерирующего состава [4].

#### **Список использованных источников:**

1. Попок В.Н., Хмелев В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. – 222 с.
2. Popok V.N., Vdovina N.P., Bychin N.V. Compatibility of nanodispersed powders of metals and their oxides with components of mixed energy materials // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – V. 8. – № 1-2. – P. 99-107.
3. Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости между физико-механическими характеристиками полимерных композиций // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 74. – № 4. – С. 12-23.
4. Попок В.Н., Хмелев В.Н. Твердотопливная металлизированная композиция на основе нитрата аммония: патент № 2580735 (РФ). – 2016. – Б.и. № 10.

УДК 537.622.4; 537.632.3: 539.231

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АРГОНА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА

**Шаранов К.П.**

стажер-исследователь, СУНЛ фемтосекундной оптики для нанотехнологий, кафедра наноэлектроники, ИПТИП РТУ МИРЭА

**Лаптева М.С.**

лаборант, лаборатория физики для нейроморфных вычислительных систем, кафедра наноэлектроники, ИПТИП, РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена исследованию влияния давления аргона при магнетронном распылении, повышаемого с 9,7 мТорр до 17,1 мТорр, на магнитные свойства, форму магнитного гистерезиса тонких пленок кобальта различной толщины (3 – 11 нм) для использования в спинтронных устройствах.*

***Ключевые слова:** тонкие пленки, кобальт, магнетронное распыление, магнитная анизотропия, магнитный гистерезис*

## EFFECT OF ARGON PRESSURE ON THE PROPERTIES OF COBALD THIN FILMS

**Sharanov K.P.**

research intern, Nanotechnology Femtosecond Optics Laboratory, Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming. MIREA – Russian Technological University

**Lapteva M.S.**

laboratory assistant, Neuromorphic Computing System Physics Paboratory, Institute for Advanced Technologies and Industrial Programming. MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** The work is dedicated to the study of the effect of argon pressure during magnetron sputtering (from 9.7 mTorr to 17.1 mTorr) on the magnetic properties and the form of magnetic hysteresis of cobalt thin films that has various thicknesses (3-11 nm) for application in spintronic devices.*

***Keywords:** thin films, cobalt, magnetron sputtering, magnetic anisotropy, magnetic hysteresis*

В настоящее время особую актуальность обрели исследования в области, стремительно развивающегося нового направления электроники, спинтроники – области науки, включающей в себя физические явления и эффекты, которые обусловлены эффектами взаимодействия

спинов электронов в атомах магнитных материалов и спин-поляризованного тока. Исследования в области спинтроники включают в себя разработку и усовершенствование устройств, работающих на этих эффектах, а также методики создания и улучшения эффективности работы этих устройств. За последние 20 лет, с момента зарождения спинтроники как отдельного направления, количество публикаций по этой теме увеличилось в несколько раз. Причины такого пристального интереса к данной науке состоят в возможности создания электронных устройств, предел быстродействия которых был бы намного менее ограничен, по сравнению с традиционной зарядовой электроникой. В настоящее время в электронике уже представлены некоторые спинтронные устройства, например, ячейки магниторезистивной памяти (MRAM), а также другие устройства такие как спиновые транзисторы, которые пока находятся в разработке.[1]

В последнее время большинство исследований направлено на изучение и создание одной разновидности устройств спинтроники, а именно спинтронных эмиттеров, которые рассматриваются в качестве наиболее перспективного источника терагерцового (ТГц) излучения. Создание структур для спинтронных эмиттеров намного более простое и менее затратное, чем для источников ТГц-излучения в виде фотопроводящих антенн с плазмонными решетками. Однако серьезной проблемой является эффективность работы спинтронных эмиттеров, которая в большинстве случаев сильно зависит от амплитуды выходного сигнала, генерируемого в слоях тонкопленочных структур из различных материалов. [2] Так как большинство материалов по своим свойствам могут сильно различаться друг от друга, важно правильно подобрать сами материалы и толщины слоев тонкой пленки спинтронного устройства. Увеличению эффективности их работы посвящены многие исследования, проводимые зарубежными и российскими научными группами и лабораториями, в том числе находящимися в РТУ-МИРЭА. [3,4]

Задача увеличения эффективности и общего улучшения работы спинтронных эмиттеров заключается в увеличении амплитуды и ширины полосы пропускания ТГц-сигнала, скорости переключения между различными состояниями и КПД работы устройства. Это может достигаться подбором определенных материалов для немагнитных и магнитных слоев структуры, а также на это может повлиять добавление новых дополнительных слоев, улучшающих характеристики устройства, или использование различных сплавов материалов.[5,6] Очень важно подобрать величину и соотношение толщин для магнитных и немагнитных слоев.[7,8] Магнитные свойства и структура материалов, используемых для устройств спинтроники, контроль и управление ими, также играют огромную роль в работе устройств. Так, например, в одних случаях важно уменьшение коэрцитивной силы магнитного поля пленки ( $H_c$ ), в других необходимо иметь магнитные слои с большей  $H_c$ . Также значительную роль играет степень анизотропности пленок, форма гистерезиса для осей легкого и тяжелого намагничивания (ОЛН и ОТН). [9,10]

Управление свойствами пленок происходит на этапе их создания и происходит путем регулирования параметров процесса. Самым распространённым способом получения пленок является физического осаждения из газовой фазы путем магнетронного распыления материалов. Одним из самых важных параметров магнетронного распыления является давление рабочего газа, чаще всего в его роли выступает аргон. [11] Имеется достаточно большое количество работ, посвященных напылению магнитных материалов, в которых исследуется влияние давления аргона, на свойства полученных пленок. Однако, большинство таких исследований были посвящены изучению пленок большой толщины (15-100 нм), а само рабочее давление

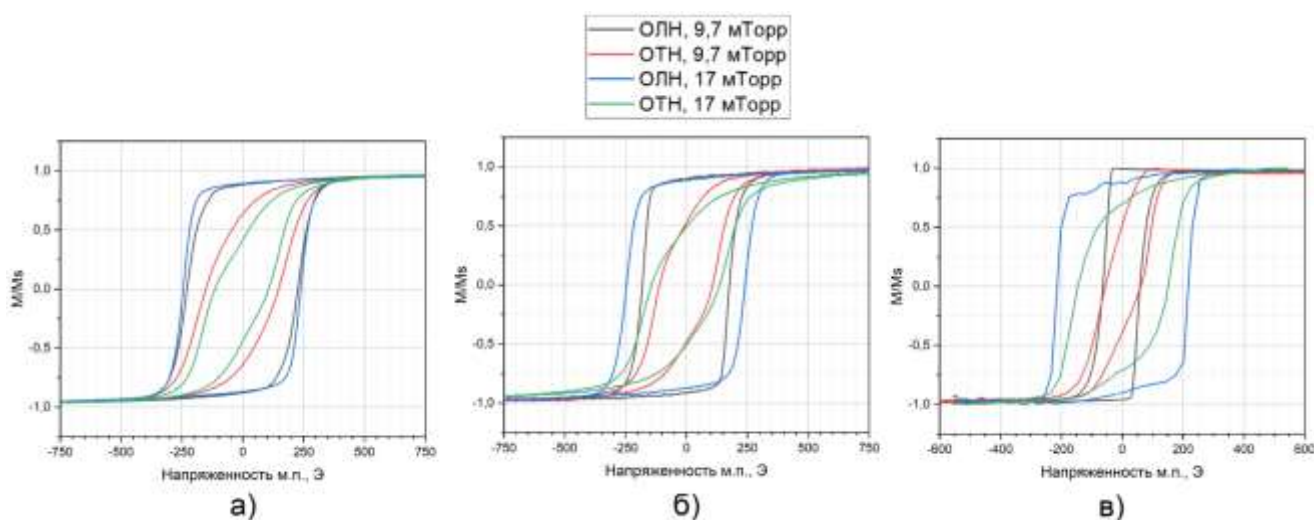
было в диапазоне от 0,5 мТорр до 7,5 мТорр. Нами была поставлена задача выявить зависимость магнитных свойств тонких ферромагнитного материала толщиной от 3 нм до 11 нм в рабочем давлении аргона при 9,7 мТорр и 17,1 мТорр.

В данной работе описано исследование серии тонких пленок кобальта (Co) и зависимости формы гистерезиса, величин  $H_c$  и относительной остаточной намагниченности ( $M_r/M_s$ ), в разном давлении аргона. Получение тонких происходило в двух случаях. В случае напыления с влиянием приложения магнитного поля вдоль поверхности подложки и в случае, когда во время выращивания не было приложено магнитное поле. Был проведен анализ влияния данных условия и толщины тонких пленок Co на их магнитные свойства.

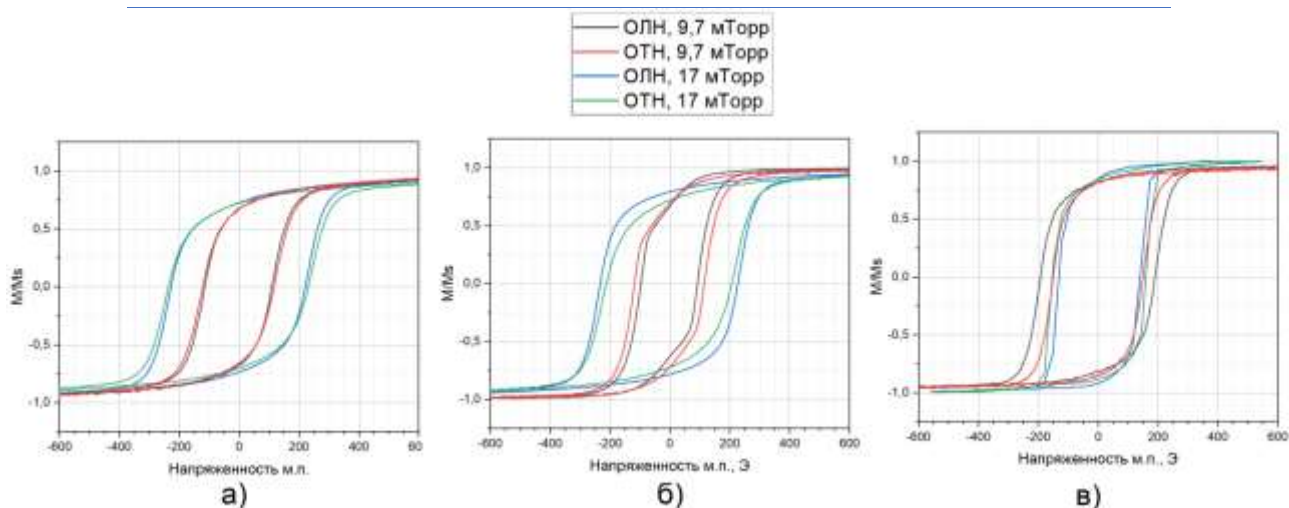
Методом ВЧ-магнетронного распыления была получена серия из двенадцати образцов: шесть образцов бы выращены в присутствии магнитного поля, параллельного плоскости образца, и шесть образцов без него. Каждых из шести образцов были поделены на две группы по три образца при рабочем давлении 9,7 мТорр и три – при 17,1 мТорр. Образца выращивались в одинаковых условиях и различались лишь толщиной: 3, 5 и 12 нм. Контроль толщины пленок производился с помощью встроенного в установку кварцевого датчика толщины, а также методом эллипсометрии. Исследование магнитных свойств проводилось при помощи магнитооптического эффекта Керра (МОКЕ).

Для каждого образца с помощью МОКЕ были получены петли гистерезиса для двух направлений – оси легкого намагничивания (ОЛН) и тяжелого намагничивания (ОТН). Анализ петель намагничивания помог получить данные о коэрцитивном поле и остаточной намагниченности для каждого образца по двум направлениям. Далее были построены зависимости этих величин от параметров напыления, рабочего давления, толщины и присутствия или отсутствия внешнего магнитного поля.

На рис. 1 изображены петли магнитного гистерезиса для анизотропных образцов, выращенных в магнитном поле для различного давления аргона. На рис. 2 изображены петли магнитного гистерезиса, выращенных без поля.

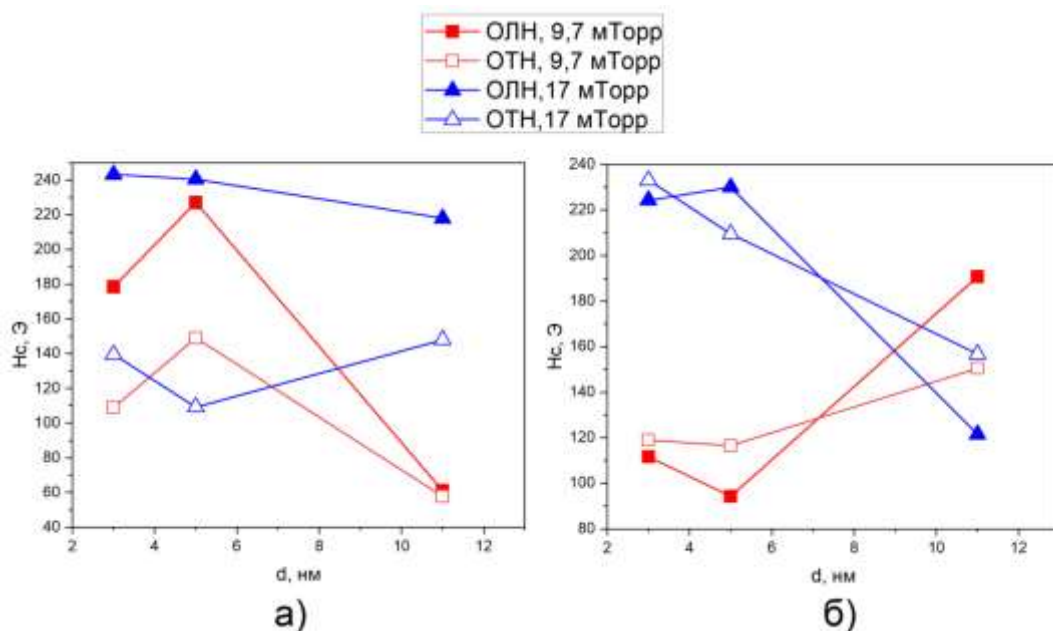


*Рис. 1. Петли гистерезиса намагничивания для образцов, выращенных в м. п., толщиной (а); 3 нм (б); 5 нм (в); 11 нм*

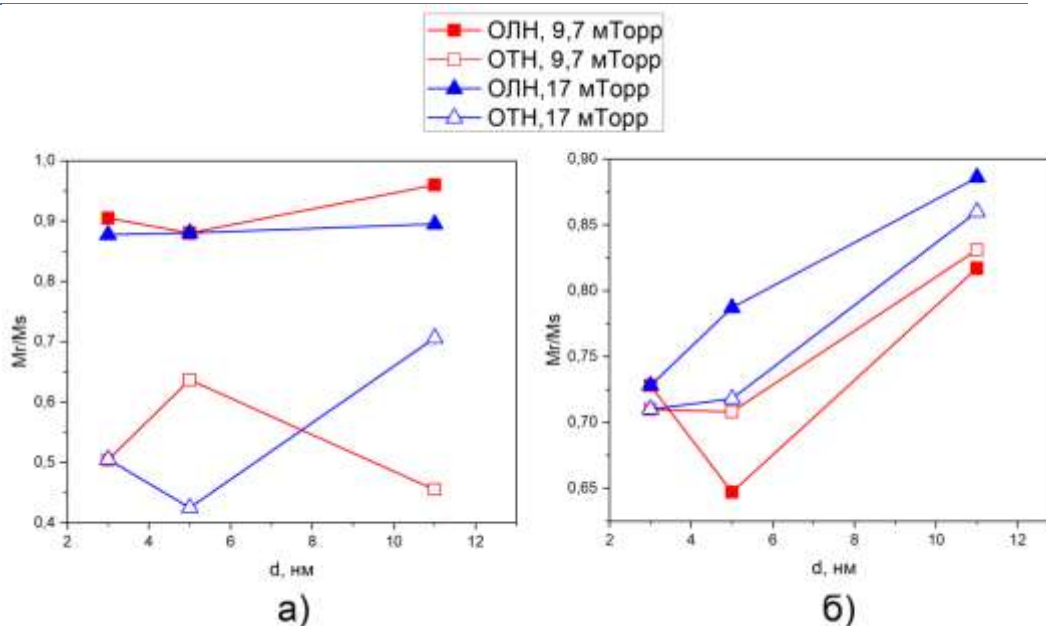


*Рис. 2. Петли гистерезиса намагничивания для образцов, выращенных без м.п., толщиной (а); 3 нм (б); 5 нм (в); 11 нм*

На рис. 3 изображены зависимости  $H_c(d)$  для ОЛН и ОТН пленки кобальта, где  $d$  – толщина пленки, а) – для пленок, выращенных в магнитном поле, б) – для пленок, выращенных без поля. На рис. 4 изображены построенные таким же образом зависимости  $M(d)/M_s$ , где  $M_s$  – намагниченность насыщения.



*Рис.3. Зависимости коэрцитивного поля пленок  $H_c$  от его толщины для ОЛН и ОТН (Easy Axis и Hard Axis) (а); выращенных в м.п. (б); выращенных без м.п.*



*Рис. 4. Зависимости относительного остаточного намагничивания пленок Co от его толщины для ОЛН и ОТН (Easy Axis и Hard Axis) (а); выращенных в м.п. (б); выращенных без м.п.*

Включение внешнего магнитного поля во время процесса выращивания пленки из магнитного материала, заметно усилило анизотропию магнитных свойств пленок. В результатах исследования данной серии образцов особенно сильно анизотропия проявилась в разнице  $M_r/M_s$  ( $\Delta M_r/M_s$ ) между ОЛН и ОТН данных образцов. Для пленок, выращенных без поля, эта разница была меньше в 3-6 раз. В большинстве случаев разница между  $H_c$  ( $\Delta H_c$ ) для ОЛН и ОТН также была больше у пленок, выращенных в магнитном поле. Значения  $\Delta H_c$  и  $\Delta M_r/M_s$  при изменении давления оставались постоянными для пленок с одинаковой толщиной, выращенных без магнитного поля. У образцов, выращенных в магнитном поле, эти величины не были постоянными. В свою очередь, сами  $H_c$  и  $M_r/M_s$  уже изменялись с увеличением давления для обеих групп образцов.

Изменение значения рабочего давления аргона оказало влияние на свойства пленок. Для образцов, выращенных без поля,  $M_r/M_s$  и разница между коэрцитивными полями ОЛН и ОТН не изменялись с увеличением давления для каждой толщины. Отношение  $M_r/M_s$  для таких образцов с более высоким давлением было выше, чем это значение для образцов в низком давлении, разница составила около 0,04-0,06. Влияние давления аргона на  $H_c$  было разным для пленок, выращенных в поле и без него. Для первых образцов увеличение давления привело к повышению  $H_c$  для ОЛН, характер изменения  $H_c$  не был монотонным, для вторых с изменением давления менялся характер зависимости  $H_c$  от толщины образца, для пленок с высоким давлением оно уменьшалось с увеличением толщины, для пленок с низким увеличивалось.

Также можно заметить зависимость магнитных свойств от толщины образцов. Наиболее явное влияние толщина оказывала на  $M_r/M_s$ , с увеличением толщины увеличились значения  $M_r/M_s$  для пленок без поля, и для ОЛН пленок, выращенных в поле. Для образцов без поля и на ОЛН пленок, выращенных в поле, увеличение толщины приводило к снижению  $H_c$ .

Можно сделать вывод, что при создании пленок кобальта на подложке из стекла методом магнетронного распыления изменение такого параметра как рабочее давление аргона может заметно повлиять на магнитные свойства пленок. Это происходит как для структур, обладающих ярко выраженной магнитной анизотропией, вызванной приложением магнитного поля во время выращивания пленки, так и для структур со слабой анизотропией.

Для пленок, выращенных в постоянном внешнем магнитном поле, повышение давления значительно не повлияло на степень магнитной анизотропии пленок, но привело к значительному росту  $H_c$  и небольшому снижению относительной остаточной намагниченности для ОЛН образцов. Определенной зависимости характеристик ОТН от давления аргона выявлено не было.

Таким образом, увеличение давления в диапазоне 9-17 мТорр не может значительно влиять на магнитную анизотропию, но может увеличивать  $H_c$ , а значит и потери на гистерезисе для пленок кобальта, напыляемых в присутствии магнитного поля. С уменьшением толщины влияние давления на этот показатель и, в целом, на форму гистерезиса снижается. Для пленок, выращенных без магнитного поля, повышение давления привело к увеличению относительной остаточной намагниченности, а следовательно к более прямоугольной форме петель гистерезиса, однако на особо малых толщинах потери на гистерезисе значительно увеличивались при некотором их снижении на больших толщинах.

### Список использованных источников:

1. Фетисов Ю. К., Сигов А. С. Спинтроника: физические основы и устройства //Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2018. – Т. 10. – №. 3. – С. 343-356.
2. Papaioannou E. T., Beigang R. THz spintronic emitters: a review on achievements and future challenges //Nanophotonics. – 2020. – Т. 10. – №. 4. – С. 1243-1257.
3. Khusyainov D. et al. Increasing the efficiency of a spintronic THz emitter based on WSe<sub>2</sub>/FeCo //Materials. – 2021. – Т. 14. – №. 21. – С. 6479.
4. Cheng L. et al. Far out-of-equilibrium spin populations trigger giant spin injection into atomically thin MoS<sub>2</sub> //Nature Physics. – 2019. – Т. 15. – №. 4. – С. 347-351.
5. Khusyainov D. et al. Polarization control of THz emission using spin-reorientation transition in spintronic heterostructure //Scientific reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 697.,
6. Seifert T. et al. Efficient metallic spintronic emitters of ultrabroadband terahertz radiation //Nature photonics. – 2016. – Т. 10. – №. 7. – С. 483-488.
7. Ferrolino J. P. et al. Thickness dependence of the spintronic terahertz emission from Ni/Pt bilayer grown on MgO via electron beam deposition //Applied Physics Express. – 2021. – Т. 14. – №. 9. – С. 093001.
8. Kumar N. et al. Thickness dependent terahertz emission from cobalt thin films //Optics express. – 2015. – Т. 23. – №. 11. – С. 14252-14262.
9. Lu Q. H. et al. Thermal annealing and magnetic anisotropy of NiFe thin films on n+-Si for spintronic device applications //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Т. 394. – С. 253-259.
10. Tang J., Wang K. L. Electrical spin injection and transport in semiconductor nanowires: challenges, progress and perspectives //Nanoscale. – 2015. – Т. 7. – №. 10. – С. 4325-4337.
11. Gudmundsson J. T., Lundin D. Introduction to magnetron sputtering //High Power Impulse Magnetron Sputtering. – Elsevier, 2020. – С. 1-48.



УДК 537.622

## НАСТРОЙКА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ FERH ПРИ ПОМОЩИ ЛЕ- ГИРОВАНИЯ

**Перов Н.С.**

д.ф.м.н., профессор,

зав.кафедрой магнетизма, МГУ имени М.В.Ломоносова

**Комлев А.С.**

аспирант, МГУ имени М.В.Ломоносова

**Селезнев М.С.**

студент, МГУ имени М.В.Ломоносова

*Аннотация.* Работа посвящена исследованию сплавов на основе FeRh. Приведены некоторые выводы о кристаллических, магнитных и температурных свойствах легированных материалов.

*Ключевые слова:* фазовый переход, магнитокалорика, легирование

## ADJUSTMENT OF THE MAGNETOCALORIC EF- FECT IN FERH-BASED TRIPLE ALLOYS BY DOPING

**Perov N.S.**

Dr.Sc., Professor,

Head of the Department of Magnetism, Lomonosov Moscow State Univer-  
sity

**Komlev A.S.**

Postgraduate student, Lomonosov Moscow State University

**Seleznev M.S.**

Student, Lomonosov Moscow State University

***Annotation.** The work is devoted to the study of FeRh-based alloys. Some conclusions about the crystal, magnetic and temperature properties of doped materials are presented.*

***Keywords:** phase transition, magnetocaloric, doping*

Новые магнитные материалы с функциональными свойствами являются одной из движущих сил технического прогресса. В данной работе представлены результаты изучения особенностей свойств сплавов семейства FeRh, которые относятся к разряду новых функциональных материалов. В докладе рассматриваются структурные, магнитные и калорические свойства на атомарном и макромасштабах при различных температурах. Такие материалы интересны с точки зрения фундаментальных исследований в области магнитных фазовых переходов первого рода. Соединения с таким типом фазового перехода перспективны для потенциального применения в развивающейся технологии магнитного охлаждения, а также являются ключевым элементом для разработки новых конфигураций термомагнитных генераторов [1].

Интерес к исследованию свойств большинства магнитокалорических материалов связан с наличием у них фазовых переходов при температурах вблизи комнатной [2]. Поэтому основной целью исследований является детальный анализ механизмов возникновения таких фазовых переходов [3]. Сплавы на основе FeRh являются подходящими объектами для этой задачи. Соединение Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub> имеет рекордное значение магнитокалорического эффекта в поле до 2 Тл при комнатной температуре [4,5]. Симметрия кристаллической решетки этого сплава не изменяется при фазовом переходе [6]. Перечисленные выше факты упрощают процесс интерпретации экспериментальных данных.

В представляемой работе изучаются структурные свойства сплавов (Fe,Ru)Rh, (Fe,Pd)Rh с упорядоченной объемноцентрированной кристаллической решеткой. Образцы с номинальным составом Fe<sub>49</sub>Ru<sub>1</sub>Rh<sub>50</sub> и Fe<sub>49</sub>Pd<sub>3</sub>Rh<sub>48</sub> были получены методом дуговой плавки с последующим литьем под давлением. Образцы были отожжены при температуре 1000 °С в течение 72 часов с последующей закалкой в холодной воде. Результаты, представленные для тройных сплавов, сравниваются с результатами для бинарного образца Fe<sub>49</sub>Rh<sub>51</sub>. Магнитные свойства (температурные зависимости намагниченности и полевые зависимости намагниченности) были измерены с помощью VSM LakeShore7407. Структурная характеристика проведена при помощи SEM Tescan Vega 3 с EDX анализом. Оценка величины магнитокалорического эффекта была получена для тройных сплавов (FeRh)Ru, (FeRh)Pd из анализа температурных зависимостей намагниченности.

Одним из основных результатов работы является анализ корреляций между структурными, магнитными и калорическими свойствами в сплавах с малым легированием. Увеличение температуры фазового перехода сопровождается уменьшением ширины температурного гистерезиса намагниченности. Так, нами было показано, что совместное влияние всех этих факторов привело к наблюдению рекордного значения магнитокалорического эффекта в поле 2Тл при температуре 401К ( $\Delta T_{\text{ад при циклировании}} = 7,1\text{К}$ ,  $\Delta T_{\text{ад}} = 10,4\text{К}$ ) в сплаве FeRhRu.

Стоит отметить, что данные выводы могут быть справедливы и для более дешевых магнитокалорических сплавов с фазовым переходом первого рода. Тем не менее, каждое семейство магнитокалорических сплавов имеет свои особенности при легировании, которые необходимо учитывать при анализе поведения магнитных и калорических свойств.

Исследования выполнены при финансовой поддержке фонда РФФ в рамках проекта 22-22-00291. Комлев А.С. благодарит фонд БАЗИС за стипендиальную поддержку.

#### **Список использованных источников**

1. Ujihara, M., Carman, G. P. & Lee, D. G. // Thermal energy harvesting device using ferromagnetic materials. Appl. Phys. Lett. – 2007. №91, 093508.
2. T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, and O.Gutfleisch, // Advanced Energy Materials – 2019. №9, 1901322.
3. Y.I. Spichkin and A.M. Tishin, // Journal of Alloys and Compounds – 2005. №403, 38.
4. S.A. Nikitin, G. Myalikhulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, and A.L. Tyurin // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics – 1990. №148, 363.
5. A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, and T.G. Woodcock // Acta Materialia – 2016. №106, 15 .
6. L.H. Lewis, C.H. Marrows, and S. Langridge, // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. №49, 323002 .

УДК 004.356.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ДЕФЕКТОВ FDM ПЕЧАТИ И МЕТОДИКА ИХ УСТРАНЕНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ

**Белоусов И.В.**

Ст. преподаватель,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Лим А.А.**

Ассистент

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Пирогов В.В.**

К.т.н., доцент

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В данном исследовании были изучены и сгруппированы производственные проблемы FDM печати. Также представлены рекомендации для предупреждения и предотвращения указанных производственных дефектов.*

***Ключевые слова:** 3D-печать, FDM, дефекты, зазоры.*

## AUGMENTED REALITY IN THE ASSEMBLY OF ENGINEERING PRODUCTS

***Belousov I.V.***

*Senior Lecturer,*

*Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA*

***Lim A.A.***

*Assistant*

*Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RU MIREA*

***Pirogov V.V.***

*Candidate of Technical Sciences, Associate Professor*

*Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA*

***Annotation.** In this study, FDM production problems are studied and grouped together. Solution approaches to prevent these production defects are also presented.*

***Keywords:** 3D printing, FDM, defects, gaps.*

### **Введение**

Быстрое прототипирование (БП) является передовым и одним из наиболее перспектив-

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

ных методов производства прототипов и моделей, которые могут быть непосредственно использованы в различных областях, а многослойное производство является наиболее распространенным методом БП, направленным на проверку дизайна, визуализацию и кинематическое тестирование функциональности. ЛМ - это компьютерно-контролируемый метод производства произвольных деталей, которые непосредственно передаются на 3D-принтер в виде твердотельной модели с компьютера. Это вполне достаточный и проверенный способ сокращения времени и затрат на разработку и производство продукции. Одним из наиболее важных преимуществ является геометрическая гибкость, позволяющая изготавливать сложные детали по сравнению с другими традиционными методами, при этом производственные затраты не увеличиваются. Существует несколько методов ЛМ, к которым относятся селективное лазерное спекание (SLS), моделирование плавлением (FDM), стереолитография (SLA) и трехмерная печать (3DP).

Моделирование методом послойного наплавления (Fused deposition modeling - FDM), само название которого также объясняет метод, при котором расплавленный материал послойно наносится для получения детали, является одним из наиболее перспективных с точки зрения экономичности и скорости производства. Он широко используется, и около половины объема существующего рынка устройств для 3D-печати относится к этой категории.

Точность размеров является одной из важных переменных в производстве, и по сравнению с традиционными производственными процессами методы БП являются неточными. Поэтому для повышения точности размеров необходимо четко понимать метод, чтобы избежать нежелательных производственных проблем, таких как перекосяк и низкая точность размеров.

Метод FDM был разработан в 1988 году Стивеном Скоттом Крапом, который также основал компанию Stratasys и коммерциализировал процесс FDM через год. Эта компания выпустила на рынок первое устройство для 3D-печати под названием 3D Modeler в 1992 году. После этого было представлено несколько новых систем FDM, отличительной чертой которых является использование двух сопел, одно для производства физического материала детали, а другое - для материала поддержки.

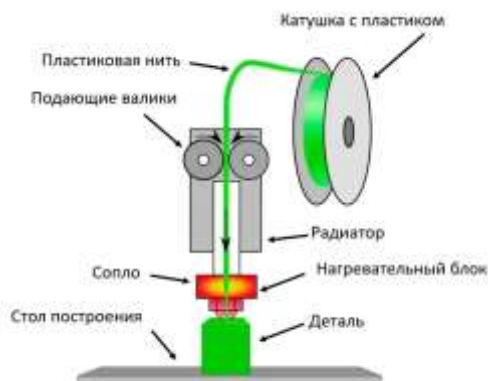


Рис. 1. Иллюстрация 3D-печати FDM

Процесс FDM использует простой механизм, который заключается в создании физического компонента путем добавления плавленого материала слоев с помощью адгезии; он просто обеспечивает фазу плавления, экструзии и рассасывания. Как понятно, для этого процесса необходимы термопластичные материалы. Иллюстрация системы FDM кратко представлена

нарис. 1. Филаментный материал выдавливается через сопло в разжиженном виде для формирования модели, предварительно спроектированной в САД-программе, с помощью электродвигателя и тепла. Скорость подачи экструдера поддерживается путем управления подающим двигателем экструдера с помощью контроллера. Скорость подачи и крутящий момент двигателя можно изменять в зависимости от изменения внутреннего давления в сопле FDM и толщины слоя. Строительный материал нагревается до температуры выше точки плавления (рис. 2.) для затвердевания через 0,1 с после экструзии, таким образом, он соединяется с предыдущим слоем сварным швом. Сопло устанавливается на портальном роботе, который перемещается в направлениях X и Y. Стол, на котором собирается физическая деталь, представляет собой перфорированный стол для Zortrax, чтобы избежать отсоединения детали, движется только в направлении Z. Также для различных FDM-принтеров используются стеклянные или алюминиевые плоские пластины. Стол опускается в соответствии с толщиной слоя, когда один из слоев полностью экструдирован, сопло принимает положение для следующего слоя. Для этой операции используются четыре электродвигателя: три для направлений X, Y и Z и один для экструзии. Для создания физических деталей сложной формы система FDM использует опорные материалы, которые поддерживают нависающие детали во время производственного процесса и обеспечивают целостность. После снятия основной детали со сборочной платформы эти опоры очищаются путем механического разрушения или с помощью специальных растворителей, например, ацетона. Кроме того, поддерживающий материал укладывается слой за слоем для создания плоской опоры, которая называется печатной формой, и на ней строится основная деталь. Поддерживающие материалы могут быть построены горизонтально или вертикально для минимизации использования материалов и сокращения времени изготовления.

В последние десятилетия размеры распространенных 3D-принтеров потребительского класса уменьшились, и они стали представлять из себя небольшие кубические настольные принтеры с размерами в диапазоне длины ребра 50 см и массой около 10 кг. Также уменьшился размер строительной платформы, которая стала в среднем габаритами: 15x15x15 см. Уменьшение размеров 3D-принтеров позволяет использовать их практически везде, но их следует размещать дальше от пользователя в связи с работой с материалами, выделяющими вредные испарения, возникающие при плавлении нити. Термопластичные материалы в виде нитей используются в большинстве FDM-машин, особенно часто в процессе 3D-печати применяются акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS) и полилактид (PLA). ABS известен как неприятный материал, который вызывает головную боль при вдыхании.

Таблица 1. Температура плавления и температура FDM для ABS и PLA

№, п/п	Филамент	Нормальная температура плавления	Температура, используемая при FDM-процессе
1	ABS	105° C	230° C
2	PLA	65° C	180° C

### Ошибки печати

При печати физической детали в некоторых случаях поток материала может быть прерван из-за ряда проблем, поэтому могут возникнуть мелкие и крупные дефекты. Мелкие дефекты можно не рассматривать, если предыдущие и/или последующие слои компенсируют недостающий или дефектный слой. Напротив, если возникают крупные дефекты, 3D-печатная деталь не сможет выполнить поставленную задачу. Более того, процесс 3D-печати должен быть четко понят, и должны быть приняты некоторые меры, чтобы избежать этих видов дефектов. В противном случае, неправильная печать приводит к потере материала, времени и

средств. Причины возникновения дефектов печати можно сгруппировать следующим образом:

- Несоответствие платформы для печати
- Несоосность сопла
- Засорение форсунки
- Истощение печатных материалов или нарушение материального потока
- Отсутствие или потеря сцепления с печатной платформой
- Вибрация или удар (от принтера или другого источника)
- Неточная настройка параметров принтера

### Несоответствие платформы для печати

Несоответствие печатной платформы может привести к серьезным проблемам, даже платформа или сопло могут быть деформированы, если 3D-принтер плохо откалиброван или настроен.

Печатная платформа перемещается только в Z-направлении, и движение печатной платформы определяет толщину слоя. В некоторых случаях, если длина шагов не может быть хорошо отрегулирована, следующий слой не сможет хорошо прилегать к предыдущему, как показано на рисунке 2, или экструдированные материалы могут выгибаться. Кроме того, смещение печатной платформы может вызвать различные проблемы, например: материал при печати не прилипает к печатной платформе, сопло находится слишком близко к печатной платформе, материал выгибается в нижней части - возникает так называемый эффект "слоновой ноги", края материала загибаются (эффект искривления) и тонкие детали не схватываются. В таком случае следует проверить резьбовые стержни или ведущие винты - нет ли изгибов или мусора, мешающего движению печатного полотна. Так же важно протереть стержни перед нанесением свежего слоя масла.



Рис. 2. Проблема адгезии слоев

### Несоосность форсунки

Насадка может перемещаться с помощью портального робота, который включает в себя два шаговых двигателя, ремни и шкивы. Некоторые проблемы, которые влияют на работу двигателей, ремней и шкивов, также влияют на положение насадки, и в результате физическая

модель не будет получена в том виде, в котором она была смоделирована с помощью программного обеспечения САД. Здесь существуют некоторые основные проблемные факторы принтеров, такие как затяжка ремней, ослабление зажимных винтов и мусор при печати, который мешает устойчивому движению сопла. Вышеупомянутые ситуации могут вызвать следующие проблемы: печатающая головка промахивается мимо стола, слои ложатся неравномерно, некоторые слои отсутствуют, печать наклоняется и смещается в некоторых местах (смещение слоев). Для предотвращения этих проблем необходимо принять некоторые меры, например, затянуть зажимные гайки на шкивах двигателей осей X и Y, проверить прямоту стержней, прокатив их по плоской поверхности. Также важно очистить от мусора элементы деталей, протереть стержни и смазать маслом необходимые детали, как указано в п. 2.1. Кроме того, проблемы с концевым выключателем/стопором могут привести к отсутствию печатной платформы. Если сопло наклоняется к одному из краев, это означает, что концевой выключатель не работает на оси X или Y.



Рис. 3. Сдвинутые слои

### **Истощение материала для печати или поврежденный материал F низкий**

Перед началом печати физической модели следует проверить, достаточно ли материала на катушке. В противном случае недостаток материала может испортить модель с остановкой экструзии во время печати, и в этом случае может потребоваться повторная печать. Однако, закончившийся материал - это не единственная проблема, в некоторых случаях могут возникнуть другие проблемы. Засорение сопла, обрыв нити, спутанная нить, нить низкого диаметра и оборванная нить также являются распространенными проблемами. Для предотвращения проблем, связанных с нитью, следует использовать нить высокого качества и проверять катушку. Самой распространенной проблемой, связанной с нитью, является засорение сопла, которое можно очистить различными методами; наиболее распространенными методами являются нагревание сопла и очистка соплом меньшего диаметра по сравнению с соплом. Однако в этом случае важна безопасность из-за высокой температуры сопла. Кроме того, можно использовать и другие методы, такие как нагрев сопла до высоких температур в печи для превращения нити в сопле в карбонизированный материал, попытка протолкнуть нить другим куском нити и выдерживание сопла в растворителе, таком как ацетон.





*Рис. 4. Незавершенная часть из-за отсутствия филманета*

### **Отсутствие или недостаток внимания к печатной платформе**

В некоторых случаях материал не сцепляется с платформой для печати, и из-за этой ситуации может возникнуть синдром искривления вплоть до разрушения физической модели. Существует несколько причин этой проблемы, которые можно перечислить: не выровненная платформа, отсутствие калибровки, слабо нагретая платформа, слабо нагретый филанент и грязная платформа. Эта проблема может быть решена с помощью следующих методов: добавление текстуры на платформу, настройка расстояния между платформами печати, очистка платформы, нанесение адгезии и добавление опор. Компания Zotraxais использует перфорированные платформы для печати, чтобы предотвратить эту ситуацию, и это хорошее решение. Для других типов печатных платформ (плоские платформы) можно использовать тонкий слой клея, нанося его на платформу, данный клей можно смыть водой после печати. Также одним из решений для печати с использованием PLA-филанента является декоративная лента. Как уже говорилось, расстояние сопла от платформы также важно для адгезии первого слоя. Оно должно быть хорошоотрегулировано.

### **Вибрация или удар**

Одной из критических переменных, влияющих на качество печати, является вибрация. Причиной вибрации или ударов являются движущиеся части 3D-принтеров, особенно ускорение и рывки портального робота. Удары или вибрации могут вызвать визуальные волны на поверхности печати. Для предотвращения этого явления, во-первых, 3D-принтер должен быть расположен на прочной и ровной поверхности или столе для поддержки машины. Причина вибраций также может возникнуть из-за плохого обслуживания и изношенных линейных подшипников. Таким образом, все болты, винты, биты, шкивы должны быть достаточно туго затянуты, рельсы должны быть очищены от грязи, пыли и пуха, а штанги должны быть хорошо смазаны, чтобы предотвратить срабатывание портального робота. Если все механические меры были приняты, но на изделии все равно появляются визуальные волны из-за вибрации, рекомендовано снизить скорость печати. Эта проблема не очень эффективна для принтеров с экструдером типа Боудена, поскольку экструдеры типа Боудена намного легче по сравнению с экструдерами прямого типа. В экструдере типа Боуден экструдер располагается сзади принтера или возле катушки, и этот экструдер неподвижен, он не перемещается, как экструдер прямого типа. Таким образом, снижается вес движущейся части, а также инерция.

### **Неточная настройка параметров принтера**

Настройки принтера позволяют контролировать многие переменные, такие как тол-

щина слоя, уголопоры, температура экструзии, температура платформы, скорость печати, коэффициент расхода экструдера, расстояние между соплами, тип наполнителя, плотность наполнителя, поверхностные слои, опоры, тип шва и скорость вентилятора. Все эти параметры очень важны для качества печати. Наиболее распространенной проблемой, связанной с настройкой принтера, является проблема свисающих нитей, которую можно предотвратить путем очистки сопла и увеличения скорости вентилятора. Если после выполнения этих мер предосторожности проблема все равно возникает, решением может быть изменение температуры плавления нити. Кроме того, размер отверстий может не соответствовать и быть слишком мал по сравнению с заданным из-за усадки материала, в этом случае увеличение диаметра отверстий примерно на 0,3 мм по сравнению с желаемым может предотвратить эти проблемы.

Свисающие нити также являются проблемой настройки принтера, которую можно предотвратить путем увеличения угла опоры, скорости вентилятора и уменьшения толщины слоя.

### Заключение

Существует несколько факторов, которые влияют на качество печати при рассмотрении метода печати FDM. Некоторые из них можно понять и изучить на собственном опыте. Кроме того, существуют некоторые различия между домашними и коммерческими машинами FDM, учитывая их структуру, использование и программное обеспечение для нарезки. Однако, чтобы избежать получения бракованных изделий, необходимо принять некоторые меры. В частности, в помещении, где находятся FDM-машины, не должно быть сквозняков, а стол или поверхность, на которой стоит принтер, должна быть прочной и ровной. Кроме того, для предотвращения некачественной печати следует использовать высококачественные материалы, а также четко понимать недостатки 3D-печати, опции программного обеспечения для нарезки и принципы работы FDM-машины, чтобы принять соответствующие меры предосторожности.

### Список использованных источников

1. Мышечкин, А. А. Исследование и совершенствование технологии послойного наплавления изделий из нейлона 12 / А. А. Мышечкин, А. А. Лим // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2022. – № 2. – С. 27-31. – DOI 10.31044/1684-2561-2022-0-2-27-31. – EDN CEYLRK.
2. Исследование влияния технологических параметров и режимов FDM-технологии на свойства изделий / А. А. Мышечкин, А. В. Лутьянов, И. Н. Кравченко [и др.] // Технология металлов. – 2022. – № 1. – С. 29-35. – DOI 10.31044/1684-2499-2022-0-1-29-35. – EDN NUTMLZ.
3. Обеспечение адгезии слоёв экструдированного материала при FDM-печати. Преображенская Е.В., Кудрявцев И.В., Белоусов И.В., Минин А.В. В сборнике: Социально-экономическое, культурное, технологическое и техническое развитие стран, регионов, отраслей и предприятий. сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. 2019. С. 59-63.

УДК 621.777

## ИССЛЕДОВАНИЕ В Q-FORM УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ СВАРНОГО ШВА ПРИ ПРЕССОВАНИИ МЕДИ НА КОМБИ- НИРОВАННЫХ МАТРИЦАХ

**Белов В. Г.**

к.т.н., доцент, кафедра цифровых и аддитивных технологий,  
институт перспективных технологий и индустриального программирования, РТУ МИРЭА

**Королев К. В.**

аспирант, кафедра цифровых и аддитивных технологий,  
институт перспективных технологий и индустриального программирования, РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена вопросам моделирования в Q-Form условий формирования сварного шва при прессовании длинномерных медных полых профилей на комбинированных матрицах. Исследовали характер течения металла в камере сварки, влияния смазки и других покрытий заготовки и инструмента, размеров иглы и матрицы, их взаимоположения на сварной шов. Проведенные исследования показали возможность моделирования в Q-Form условий формирования качественного сварного шва при прессовании медных сплавов через комбинированные матрицы.*

***Ключевые слова:** моделирование, прессование, медные полые профили, комбинированные матрицы, сварной шов.*

## STUDY IN Q-FORM OF WELD FORMATION CONDITIONS DURING COPPER PRESSING ON COMBINED MATRICES

**Belov V.G.**

Candidate of Engineering Sciences, docent of MIREA – Russian Technological University

**Korolev K.V.**

Postgraduate of MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** The work is devoted to the issues of modeling in Q-Form the conditions for the formation of a weld when pressing long hollow profiles on combined matrices. We investigated the nature of the metal flow in the welding chamber, the influence of lubricant and other coatings of the workpiece and tool, the size of the needle and matrix, their interposition on the weld. Studies have shown the possibility of modeling in Q-Form conditions for the formation of a high-quality weld when pressing copper alloys through combined matrices.*

***Key words:** modeling, pressing, copper hollow profiles, combined matrices, weld.*

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Комбинированные матрицы с подвижной иглой /1/, принципиальная конструкция которых приведена на рис. 1, используют для получения длинномерных полых профилей из меди и ее сплавов прессованием со сваркой /2/. В этих матрицах рабочая игла, формирующая отверстие по сечению профиля, располагается на мостике (рассекателе) матрицы и фиксируется относительно отверстия матрицы, а сам рассекатель, для обеспечения работоспособности матрицы и технологичности процесса крепится на подвижной игле (рис.1).

При использовании сплошных заготовок вначале осуществляется прошивка заготовки подвижной иглой (8) с закрепленным рассекателем с рабочей иглой. Процесс прошивки аналогичен прошивки бутылочной иглой. В конце прошивки рассекатели фиксируется в стыковочном узле матрицы, образуя питающие каналы в матрице и жестко фиксируя рабочую иглу относительно отверстия матрицы.

При использовании полых заготовок аналогичные процедуры осуществляются при вводе подвижной иглы с рассекателем и рабочей иглой в отверстие заготовки.

При прессовании металл заготовки разделяется на потоки, которые по питающим каналам обтекают рассекатель с рабочей иглой и соединяются в камере сварки, образуя сварной шов.

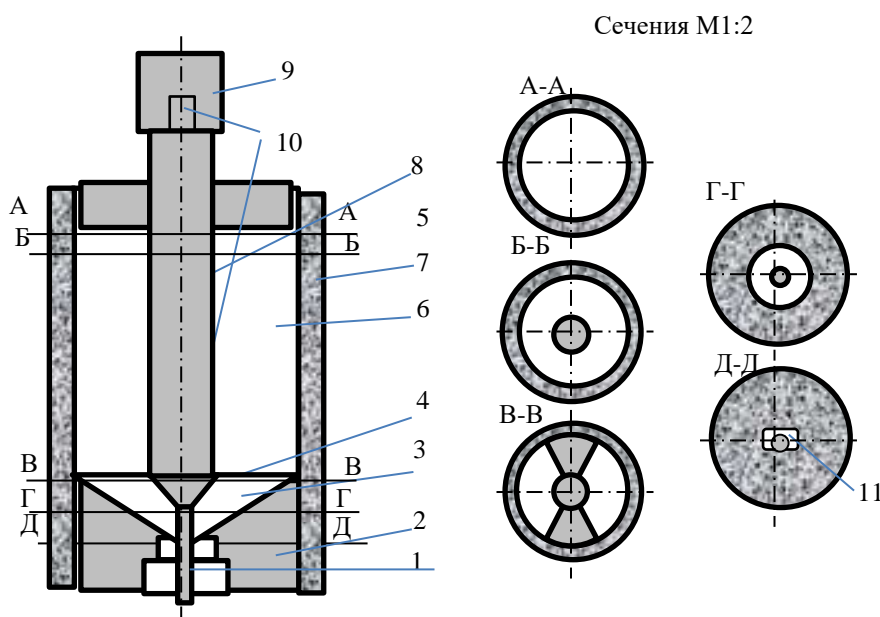


Рис. 1. Схема процесса прессования медных полых профилей на комбинированных матрицах

1-рабочая игла, 2- матрица, 3- питающие каналы, 4- рассекатель, 5- прессиайба, 6- заготовка, 7- контейнер, 8- подвижная игла (с рассекателем- 4), 9- иглодержатель, 10- крепление, 11- профиль.

Сечения: А-А-заготовка, Б-Б-заготовка, прошитая подвижной иглой с рассекателем, В-В-вход металла в питающие каналы матрицы, Г-Г-сечение по входу металла в камеру сварки, площадь камеры сварки  $F_{кс}$ ,

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Процесс формирования качественного сварного шва во многом определяется состоянием свариваемых поверхностей в момент их соединения и степенью обновления их при сварке, которая определяется коэффициентом вытяжки в камере сварки ( $\mu_{св}$ ) /3/:

$$\mu_{св} = F_{кс} / F_{проф}, \text{ где}$$

$F_{кс}$  – площадь камеры сварки в момент соединения потоков металла;

$F_{проф}$  – площадь профиля.

В работе приведены результаты исследования в Q-Form условий формирования сварного шва при прессовании длиномерных медных полых профилей на комбинированных матрицах. Исследовали характер течения металла в камере сварки, влияния на сварной шов смазки и других покрытий заготовки и инструмента, размеров иглы и матрицы, их взаимоположения при горячем прессовании меди М1, начальная температура заготовки 850 град.С, температура контейнера, матрицы и прессшайбы – 400 град.С, иглы – 250 град.С. Пресс гидравлический 16 МН.

Решали плоскую задачу. Схема процесса приведена на рис.2.

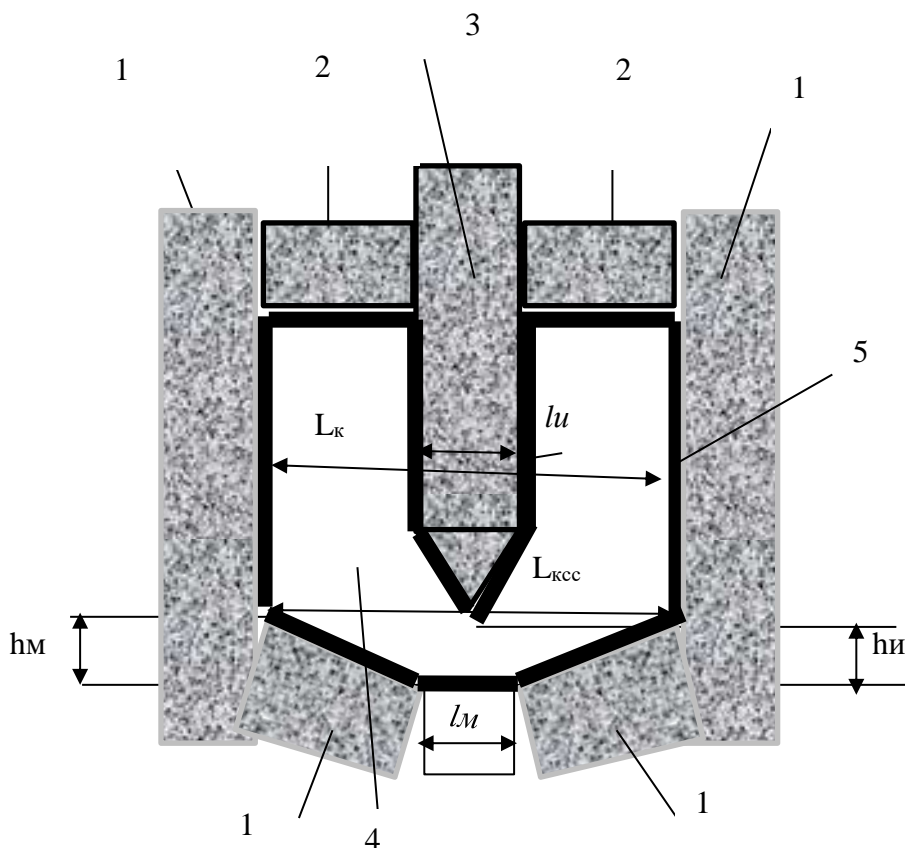


Рис. 2. Схема процесса для моделирования в Q-Form условий формирования сварного шва при прессовании медных полых профилей на комбинированных матрицах с подвижной иглой.

1-матрица-контейнер (левая и правая половинки), ширина контейнера  $L_k=180$  мм, ширина отверстия матрицы  $l_m=10$  мм и 5 мм, матрица конусная - угол конуса матрицы 30 град.; 2- прессшайба (левая и правая половинки); 3- игла с рассекателем, ширина иглы  $l_i=60$  мм, и 30 мм; 4- заготовка; 5- смазка или

Согласно плану эксперимента предполагалось оценить:

- влияние покрытий заготовки и инструмента на характер сварного шва (1- без смазки и покрытий; 2- смазка «машинное масло + графит»; покрытие латунью, покрытия хромом /4/);
- влияние установки иглы с рассекателем относительно плоскости отверстия матрицы ( $h_i/h_m=1, 0,5$  и  $0,25$ , где  $h_i$  – расстояние от поверхности отверстия матрицы до вершины рассекателя,  $h_m$  – высота наклона поверхности матрицы);
- влияние размеров инструмента: матрицы  $l_m=10$  мм и  $5$  мм; иглы  $l_i=60$  мм и  $30$  мм.

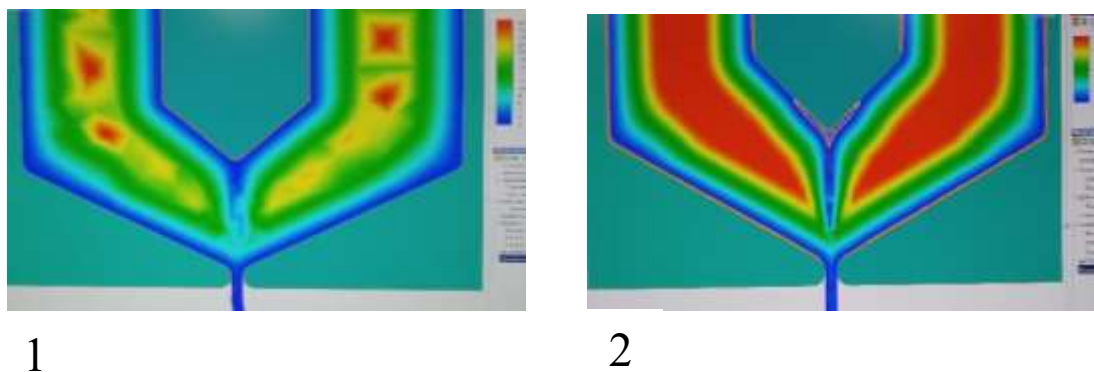
### **Влияние покрытий заготовки и инструмента на характер сварного шва**

Рассматривали прессование без смазки, смазка «машинное масло + графит»; покрытие латунью, покрытия хромом.

На рис 3 показаны картины течения металла отдельно по каналам матрицы и в камере сварки при соединении потоков металла при прессовании без смазки (позиция 1) и со смазкой (позиция 2). Здесь использовали опцию программы при визуализации процесса – видеоизменение исходных равноудаленных от инструмента слоев заготовки в процессе деформации.

Для решения 1-й плоской задачи задавали 5 позиций инструмента (контейнер с матрицей левый, правый, прессшайба правая, левая, игла и 1 позицию заготовки – U-образной формы сечения).

При отсутствии смазки (п.1) программа не учитывает наличие по поверхности заготовки окалины от предварительного нагрева металла. Медная окалина в основном состоит из окиси меди –  $CuO$  хорошо текущей и являющейся собственно смазкой, что затрудняет сварку. Программа, при прессовании без смазки, показывает интенсивное перемешивание металла при деформации за счет трения. Линии раздела потоков металла в зоне сварки не выявлены.



*Рис. 3. Характер деформации при моделировании в Q-Form условий формирования сварного шва при горячем прессовании меди ( $T_{заг}=850$  град.С) на комбинированных матрицах (ширина контейнера  $L_k=180$  мм, ширина отверстия матрицы  $l_m=5$  мм, матрица конусная - угол конуса матрицы  $30$  град.,  $h_i/h_m=1$ )*

*1-прессование без смазки; 2- прессование со смазкой*

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Для решения второй задачи «прессование со смазкой» вначале использовали машинную опцию выбрав процесс с использованием смазки. Течение металла в сравнении с предыдущей задачей изменилось, стало более равномерное. Однако визуализировать смазочный слой не удалось, т.к. он не задавался графически. Для решения этой задачи приняли составную заготовку, состоящую из основной медной заготовки и поверхностного медного слоя толщиной 1 мм со смазкой. Данный способ позволил визуализировать изменение этого слоя при деформации.

Со смазкой течение металла более равномерно, пограничный слой (медь + смазка) пластичный, деформируется и утоняется и в ряде мест рвется. Смазка переходит в центр профиля, в зону сварки и ухудшает соединение.

Динамика течения металла при деформации со смазкой приведена на рис.4. Поз.3 – начало: слой смазки еще не разорвался; поз.4 – установившаяся стадия: слой смазки разрывается и поступает в шов.

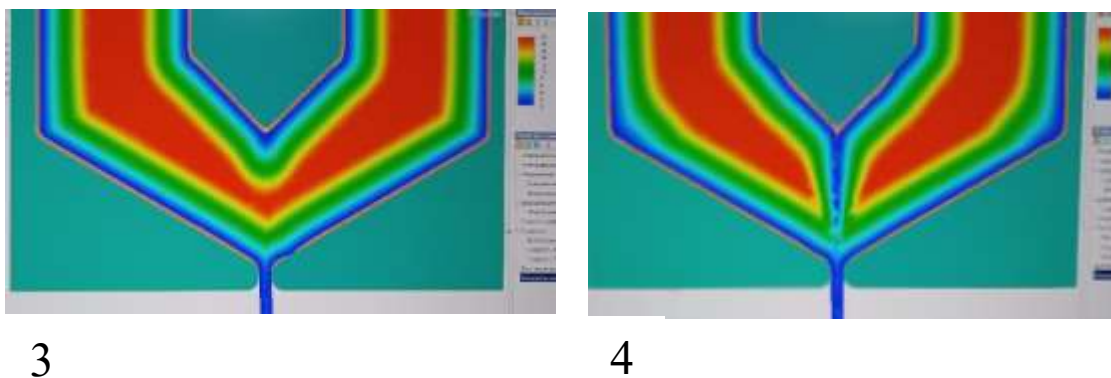


Рис. 4. Динамика течения металла при деформации со смазкой.

3 – начало: слой смазки еще не разорвался; 4 – установившаяся стадия: слой смазки разрывается и поступает в шов.

Для защиты от окисления на поверхностях медных заготовок при их нагреве и улучшения сварки меди при прессовании на комбинированных матрицах используют предварительные, перед нагревом заготовок, защитные покрытия свободных поверхностей заготовок [3]. В работе исследовали характер формирования шва при прессовании со сваркой медных заготовок с покрытием их поверхности (рис.5) латунью (поз.12) и хромом (поз.9) толщиной 1 мм.

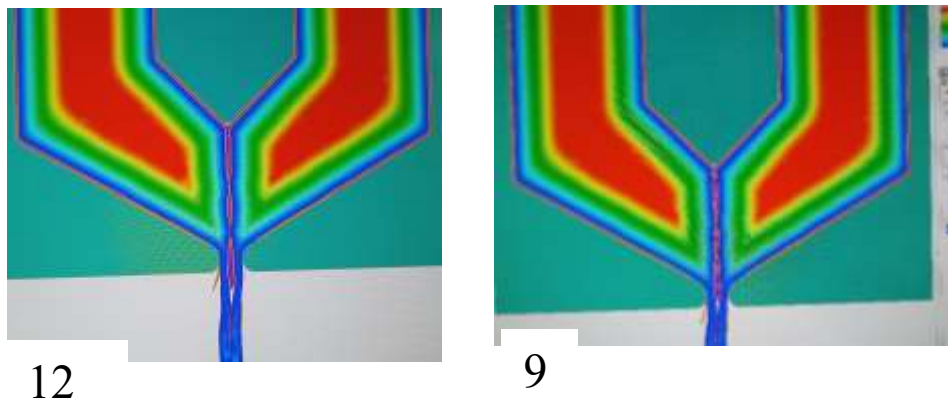


Рис. 5. Характер деформации при моделировании в Q-Form условий формирования сварного шва при горячем прессовании меди ( $T_{заг}=850$  град.С) на комбинированных матрицах (ширина контейнера  $L_k=180$  мм, ширина отверстия матрицы  $l_m=10$  мм, матрица конусная - угол конуса матрицы 30 град.,  $h_0/h_m=1$ )

12- с покрытием поверхности заготовки латунью,  $\Delta=1$  мм; 2- с покрытием поверхности заготовки хромом с толщиной слоя  $\Delta=1$  мм;

При нагреве заготовок с защитным латунным слоем происходит окисление его до окиси цинка ZnO. Тонкий слой белого порошка окиси цинка защищает поверхность медной заготовки при нагреве от окисления. Окись меди CuO при температурах прессования становится жидкотекучей и является смазкой, что затрудняет получения качественного шва при прессовании меди без использования специальных мероприятий.

Слой окиси цинка ZnO хрупкий и при деформации растрескивается. С наружной поверхности профиля он отшелушивается при выходе из матрицы (см. рис5, поз. 12). А на внутренней поверхности он разрывается и формируется в виде серии маленьких последовательных линз, образуя между ними ювенильные поверхности металла для качественной сварки. Чем выше коэффициент вытяжки в камере сварки и чем тоньше поверхностный защитный слой на заготовке, тем больше соотношение ювенильных участков сварного шва к общей поверхности шва, тем выше качество сварки. (В рассматриваемых задачах для наглядности результатов и из условий постановки и реализации задачи принята толщина защитного слоя 1 мм; на практике в зависимости от технологии нанесения (-напыление, электрохимическое осаждение и др.) толщина слоя составляет сотые доли мм.)

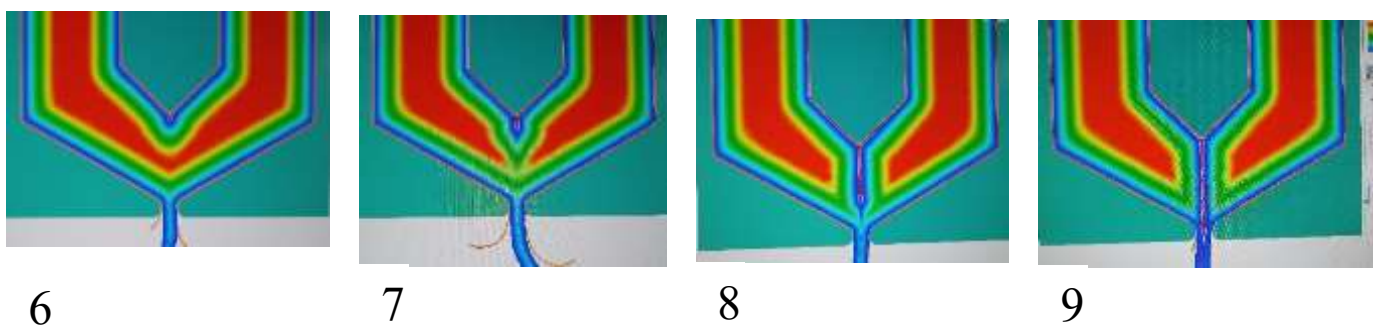


Рис. 6. Динамика течения металла при деформации заготовки с покрытием хромом.

6 – начало; 7 – формирование внутреннего потока металла с поверхности иглы; 8 – переход к установившейся стадии процесса; 9 – установившаяся стадия: слой смазки разрывается и поступает до окиси хрома  $Cr_2O_3$ , последуются аналогичные процессы. Поскольку покрытие из хрома (оксида хрома  $Cr_2O_3$ ) более прочное, то требуется большая деформация для его разрушения в зоне сварки. При этом это покрытие более стойкое при защите заготовки от окалины при нагреве и оксид хрома более хрупкая пленка при разрушении.

Динамика течения металла при деформации заготовки с покрытием хромом показана на рис.6.

#### **Влияние установки иглы и размеров инструмента на характер сварного шва**

При установке иглы ближе к матрице ( $h_i/h_m < 1$ ) смещается положение начала камеры сварки и уменьшается начальная площадь камеры сварки и, соответственно, коэффициент вытяжки в камере сварки  $\mu_{св}$ . Все это снижает качество шва (рис 7, поз. 10).

Увеличение размеров матрицы также связано с уменьшением вытяжки в камере сварки и снижением качества шва (рис.7 поз.7).

Уменьшение размеров сечения иглы положительно сказывается на качестве шва. Од-



## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

нако сечение иглы определяется необходимостью размещения ни подвижной игле стыковочного узла с матрицей и рабочей иглы (игл) для формирования отверстий в профиле.

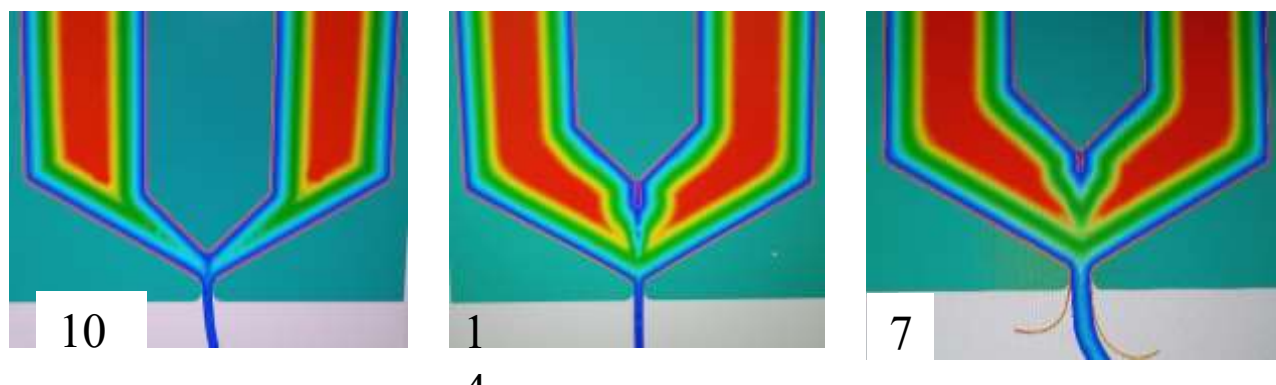


Рис. 7. Характер деформации при моделировании в Q-Form условий формирования сварного шва при горячем прессовании меди ( $T_{заг}=850$  град.С) на комбинированных матрицах с покрытием поверхности заготовки хромом,  $\Delta=1$  мм; (ширина контейнера  $L_k=180$  мм, ширина отверстия матрицы  $l_m=10$  и 5 мм, матрица конусная - угол конуса матрицы 30 град.,  $h_u/h_m=1$  и  $1/4$ )

Поз. 10-  $l_m=5$  мм,  $h_u/h_m=1/4$ ; Поз. 1-  $l_m=5$  мм,  $h_u/h_m=1/4$ ; Поз.7-  $l_m=10$  мм,  $h_u/h_m=1$ .

Проведенные исследования показали возможность моделирования в Q-Form условий формирования качественного сварного шва при прессовании медных сплавов через комбинированные матрицы.

### Список использованных источников:

1. А.с. №397245 «Инструмент для изготовления полых профилей». Белов В. Г. и др.
2. Белов В. Г., Королев К. В. «К вопросу о свариваемости медных сплавов при прессовании на комбинированных матрицах», МНТК «Оптотех-2022».
3. Прессование. Справочное руководство/Д-р. М. Баузер, проф., д.т.н. Г. Зауер, проф., д.т.н. К. Зигерт М.: «АЛЮСИЛ МВиТ», Москва, 2009. – С.918. Рис.651.
4. А.с. № 435878 «Способ изготовления полых профилей». Белов В. Г. и др.

УДК 550.380.8; 537.634.2; 537.621.4; 544.723.2; 66.067.8.081.3

## **ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ КОНТРОЛЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ**

**Полисмакова М.Н.**

к.т.н., доцент каф. «Приборы и информационно-измерительные системы», Институт кибербезопасности и цифровых технологий РТУ МИРЭА

**Сандуляк А.В.**

д.т.н., профессор каф. «Приборы и информационно-измерительные системы», Институт кибербезопасности и цифровых технологий РТУ МИРЭА

**Сандуляк Д.А.**

к.т.н., доцент каф. «Приборы и информационно-измерительные системы», Институт кибербезопасности и цифровых технологий РТУ МИРЭА

**Харин А.С.**

преподаватель-исследователь, инженер «Лаборатории магнитного контроля и разделения материалов» РТУ МИРЭА

**Соловьев И.А.**

аспирант каф. «Приборы и информационно-измерительные системы», Институт кибербезопасности и цифровых технологий РТУ МИРЭА

**Ткаченко Р.Ю.**

преподаватель-исследователь, стажер-исследователь «Лаборатории магнитного контроля и разделения материалов» РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Уделено внимание перспективной технологии контроля свойств магнитоактивных частиц, востребованной для решения задач в экологическом, конструкторско-технологическом и медицинском направлениях. Описаны особенности технологии, достигнутые решения задач научно-прикладного характера.*

***Ключевые слова:** технология контроля магнитных свойств, магнетометр, индукция, магнитный силовой фактор*

## **A FEATURES OF INSPECTION TECHNOLOGY OF PARTICLES' MAGNETIC PROPERTIES**

**Polismakova M.N.**

Ph.D. (Eng.), Department of Instruments and Information-Measuring Systems, Institute of Cybersecurity and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Sandulyak A.V.**

Dr. Sci., professor, Department of Instruments and Information-Measuring Systems, Institute of Cybersecurity and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Sandulyak D.A.**

Ph.D. (Eng.), Department of Instruments and Information-Measuring Systems, Institute of Cybersecurity and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Kharin A.S.**

Research Instructor, engineer of Laboratory of Magnetic Control and Material's Separation of MIREA – Russian Technological University

**Solovev I.A.**

Postgraduate student, Department of Instruments and Information-Measuring Systems, Institute of Cybersecurity and Digital Technologies of MIREA – Russian Technological University

**Tkachenko R.Yu.**

Research Instructor, Research assistant of Laboratory of Magnetic Control and Material's Separation of MIREA – Russian Technological University

**Annotation.** *An article focus on the future-oriented technology for controlling (inspection) the properties of magnetoactive particles, which is in demand for solving problems in the ecological, design-technological and medical areas. The features of technology reached the solution of problems of scientific and applied character are described.*

**Keywords:** *inspection technology of magnetic properties, magnetometer, induction, magnetic force factor*

В настоящее время все более актуальным является решение вопроса контроля магнитных свойств магнитоактивных частиц малых размеров. Об этом свидетельствует ряд примеров, где соответствующая информация о таких частицах крайне необходима в научных и практических целях.

Пример 1. Для решения ряда экологических задач в настоящее время получают и используют так называемые магнитные (магнитоактивные) углеродные сорбенты (в виде порошков), предназначенные для очистки вод от тяжелых металлов, органических соединений, фармацевтических препаратов, красителей, разливов нефти и нефтепродуктов, а также других вредных и опасных загрязнителей [1-3]. Поэтому в дополнение к присущей для углеродных сорбентов способности эффективного захвата загрязнителей, они обладают также заметными магнитными свойствами. За счет этих свойств отработанный сорбент сравнительно экономично и оперативно извлекается из очищаемой воды (для последующей регенерации или утилизации) – посредством соответствующей магнитной сепарации. Получение таких сорбентов производится, в частности, нанесением на частицы порошкового углеродного сорбента магнитоактивных соединений железа: магнетита  $Fe_3O_4$  или/и маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$  [1, 3].

Пример 2. Искусственно получаемые магнитные и магнитно-реологические жидкости, дисперсной фазой которых являются магнитоактивные (чаще всего железосодержащие) частицы, служат магнитоуправляемыми средами в различных устройствах: для уплотнения, смазки, теплоотвода, демпфирования, в тормозных системах и пр. [4].

Пример 3. Магнитоактивные частицы и приготовленные с их использованием магнитоактивные сорбенты находят все большее применение в медицинской практике, когда требуется адресная доставка таких частиц или «транспортировка» препарата к органу, которому требуется соответствующее лечение [5].

В оговоренных и многих других примерах условия и режимы магнитного воздействия на частицы зависят от их магнитных свойств. Информация об этих свойствах, в частности, о магнитной восприимчивости  $\chi$ , в требуемом количественном виде пока практически отсутствует, в основном, из-за отсутствия обоснованной технологии решения этой задачи. В каждом конкретном случае данные о магнитных свойствах частиц будут индивидуальны из-за произвольного сочетания разных магнитоактивных (например,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), а также магнитоактивных и других соединений и элементов в составе частиц.

Следует предостеречь, что при намерении использовать данные из литературы о магнитных свойствах, например, магнетита или/и маггемита, надо иметь в виду, что такие данные, как правило, отражают магнитные свойства не самих частиц этих компонентов, а специальных образцов их материала.

Должны вызывать вопросы также и те имеющиеся данные, которые получены для дисперсных образцов: композитов, конгломератов, порошков, особенно когда сведения о таком, влияющем на магнитные свойства дисперсного образца, параметре как объемная доля (концентрация) частиц, не приводятся. Отсутствие же этих сведений не только лишает возможности для сопоставительных оценок (данные восприимчивости уплотненного и разреженного дисперсного образца могут существенно отличаться друг от друга), но и оставляет совершенно неопределенной задачу получения данных о магнитных свойствах именно самих частиц [6, 7].

Следовательно, формальное заимствование (без должного критического анализа) данных из литературы может даже дезинформировать пользователя, привести к серьезным просчетам в реализации предпринимаемого магнитного воздействия. Поэтому задача контроля магнитной восприимчивости магнитоактивных частиц, включая обоснование такого контроля и его реализацию посредством получения конкретных данных, приобретает научную и практическую значимость.

Для проведения экспериментов по установлению магнитной восприимчивости  $\chi$  магнитоактивных частиц необходимо использовать следующий подход.

1. Получить общую информацию о дисперсном составе частиц, например, магнетита и магнитного сорбента (рис. 1). Далее, статистический метод обработки данных позволяет находить гистограмму распределения частиц по размерам.

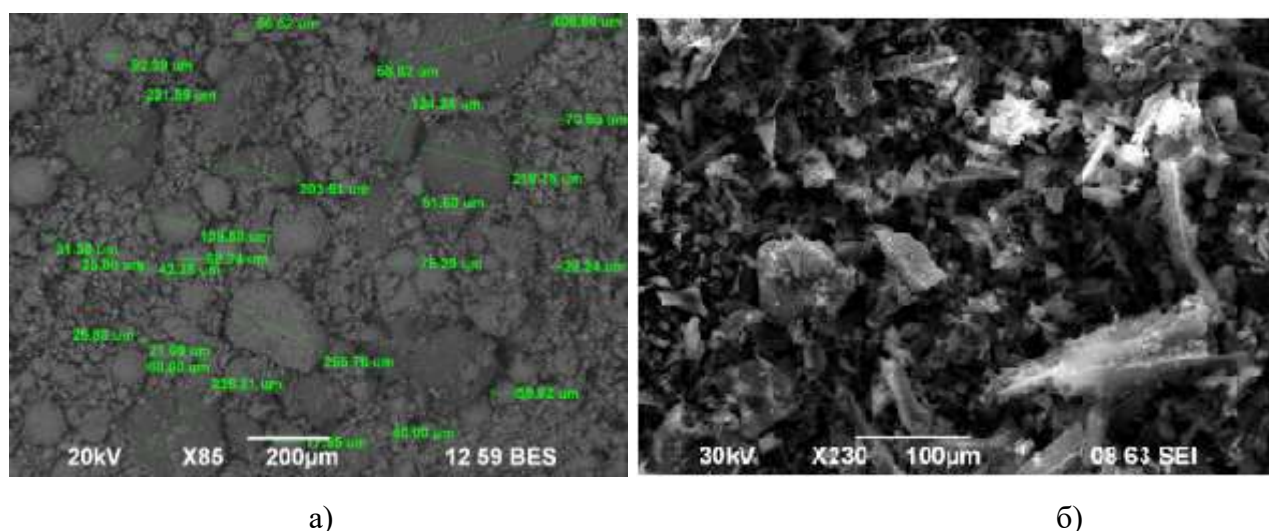


Рис. 1. Фрагменты фотоиллюстраций частиц магнетита (а) и магнитного сорбента (б), полученных посредством растрового электронного микроскопа

2. Используя порошок необходимых для изучения частиц, применить один известных методов установления магнитных характеристик образца (порошка): баллистический или пондеромоторный – с получением данных магнитной восприимчивости образца  $\langle \chi \rangle$ . Поскольку на практике чаще всего приходится иметь дело с малыми объемами магнитоактивных частиц, то предпочтительнее остановиться на выборе последнего. Для получения образцов с разными значениями объемной доли  $\gamma$  изучаемых частиц они смешиваются с размолотым песком. После получения зависимости  $\langle \chi \rangle$  от  $\gamma$  (например, как в работе [8]) и установления ее линейного участка магнитную восприимчивость частиц  $\chi$  определяют по формуле:

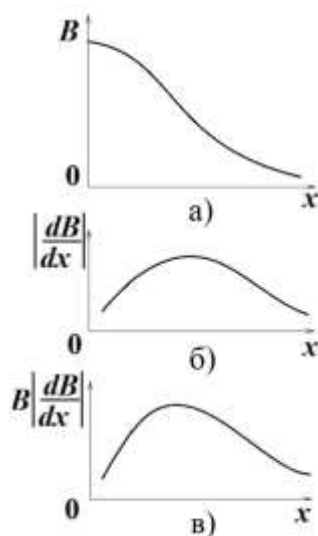
$$\chi = \langle \chi \rangle / \gamma. \quad (1)$$

3. Произвести комплекс сопутствующих работ по отладке системы (магнетометра), работающей на пондеромоторном принципе. Для этого необходимо:

А) Установить характеристики индукции поля  $B$  в направлении  $x$  действия пондеромоторной силы – с получением соответствующей функциональной зависимости [9, 10].

Б) Определить зону стабильной неоднородности магнитного поля путем математической обработки функциональной зависимости  $B(x)$  и нахождения зависимости  $gradB = dB/dx$  (рис. 2 а, б).

В) Располагая данными  $B(x)$  и  $dB/dx$ , найти координатную характеристику магнитного силового фактора  $BgradB = BdB/dx$  и установить зону его стабильности (в пределах этой зоны значения магнитного силового фактора могут отличаться от среднего, например, не более чем на 3%). Полученные данные для магнетометра определенного типа сведены в базу [11], схематично представлены на рис. 2в.



*Рис. 2 Типичный вид координатной характеристики индукции  $B$  (а) – с последующей обработкой и установлением характеристики неоднородности магнитного поля  $dB/dx$  (б) и магнитного силового фактора  $BdB/dx$  (в)*

Г) Технически оснастить магнетометр системой позиционирования (поз.8 рис. 3 с лазерными модулями поз. 6, 7) для автоматизированного определения зоны стабильной неоднородности поля [12, 13].

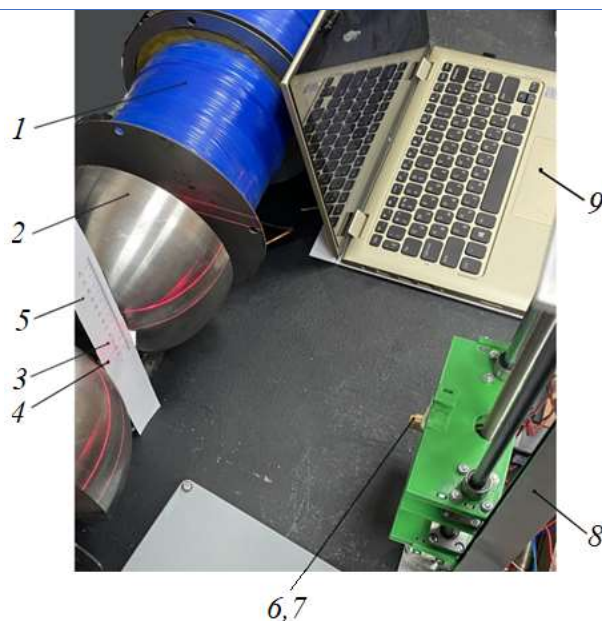


Рис. 3. Вид (сверху) модернизированного магнетометра с лучами лазера, ограничивающими рабочую зону: 1 – магнитопровод, 2 – полюсные наконечники, 3,4 – световые маркеры-ограничители, 5 – отражатель, 6,7 – лазерные модули, 8 – система позиционирования, 9 – персональный компьютер

4. Выполнить эксперименты, применив пондеромоторный метод, помещая исследуемый образец малого объема  $\langle V \rangle$  в зону неоднородного магнитного поля магнетометра. Путем прямых измерений установить значение магнитной силы  $F_m$ , действующей на образец. Произвести расчет магнитной восприимчивости по формуле:

$$\langle \chi \rangle = F_m \cdot \mu_0 / \langle V \rangle B_{grad} B, \quad (2)$$

где  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м – абсолютная магнитная проницаемость вакуума.

#### Список использованных источников:

1. Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кряжев Ю.Г., Ершова В.А. Магнитные железосодержащие углеродные материалы как сорбенты для извлечения загрязнителей из водных сред: обзор // Химия твердого топлива. – 2021. – № 5. – С. 15–37.
2. Feng Z., Chen H., Li H., Yuan R., Wang F., Chen Z., Zhou B. Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon for treatment of biologically treated papermaking wastewater // Science of the Total Environment. – 2020. – V. 713. – P. 136423.
3. Sandulyak A.A., Polismakova M.N., Sandulyak D.A., et al. Sandulyak A.V., Repetunov R.A., Kurmysheva A.Yu., Makhboroda M.A. Magnetic Susceptibility of Powders and Magnetic particles (Modified Inclusions of Iron Oxides) Carbon Sorbents // Applied Mechanics and Materials. – 2022. – V. 908. – P. 103–111.
4. Пшеничников А. Физические свойства и наноструктура магнитных жидкостей // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2013. – № 2. – С. 12–17.
5. Pamme N., Manz A. On-chip free-flow magnetophoresis: continuous flow separation of magnetic particles and agglomerates // Analytical Chemistry. – 2004 – V. 76 (24). – P. 7250–7256.

6. Yek P.N.Y., Liew R.K., Osman M.S., et al. Microwave steam activation, an innovative pyrolysis approach to convert waste palm shell into highly microporous activated carbon // Journal of Environmental Management. – 2019. – V. 236. – P. 245–253.
7. Ouyang J., Zhou L., Liu Z., et al. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 253. – P. 117536.
8. Сандуляк Д.А., Сандуляк А.А., Полисмакова М.Н., Сандуляк А.В., Харин А.С., Соловьев И.А. Оценка критериальной объемной доли феррочастиц в порошке для контроля магнитных свойств отдельных частиц // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2023. – № 2. – С. 16–22.
9. Киселев Д.О. Развитие пондеромоторного метода определения магнитной восприимчивости порошковых материалов: дис. ... канд техн. наук: 05.11.13 / Киселев Дмитрий Олегович. – М., 2018. – 136 с.
10. Сандуляк А.А., Сандуляк А.В., Полисмакова М.Н., Киселев Д.О., Сандуляк Д.А. Подход к координации малообъемного образца при реализации пондеромоторного метода определения его магнитной восприимчивости // Российский технологический журнал. – 2017. – Т. 5. – № 2. – С. 57–69.
11. Сандуляк А.А., Полисмакова М.Н., Сандуляк Д.А., Сандуляк А.В., Соловьев И.А., Терехин Д.Ю. База данных силового фактора в магнетометре для диагностики магнитных свойств частиц магнитореологическим экспресс-методом / Свидетельство РФ №2022622222 от 07.09.22 о гос. регистрации базы данных.
12. Сандуляк А.А., Сандуляк Д.А., Ершова В.А., Полисмакова М.Н., Сандуляк А.В., Киселев Д.О. Электромагнитное устройство для создания неоднородного магнитного поля с зоной его стабильной неоднородности / Патент РФ №2789620 от 06.02.2023 г.
13. Сандуляк Д.А., Киселев Д.О., Сандуляк А.А., Полисмакова М.Н., Харин А.С., Соловьев И.А., Красильников Е.А. Программа обработки данных для автоматизированного определения зоны стабильности магнитного силового фактора в магнетометре / Свидетельство РФ № 2022683464 от 5.12.2022 о гос. регистрации программы для ЭВМ.

УДК 537.533.31

## ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ 18 ЛУЧЕВОГО КЛИСТРОНА

Утц О.А.

ООО «ОКБ «Плутон», Москва, инженер-технолог 1 категории

**Аннотация.** В докладе рассмотрены отдельные технологии изготовления и сборки 18 лучевого малогабаритного пакетированного клистрона, в частности, технологии, обеспечивающие высокое токопрохождение электронных лучей

**Ключевые слова:** электронная пушка, пролетная труба, сборка, пайка, технология, пролетный канал, клистрон.

## TECHNOLOGY OF MANUFACTURING 18 BEAM KLYSTRON

Utz O.A.

ООО "OKB" Pluton ", Moscow, engineer-technologist of the 1st category

**Annotation.** The report discusses individual technologies for manufacturing and assembling an 18-beam small-sized packaged klystron, in particular, technologies that provide high current transmission of electron beams

**Key words:** electron gun, flight tube, assembly, soldering, technology, flight channel, klystron.

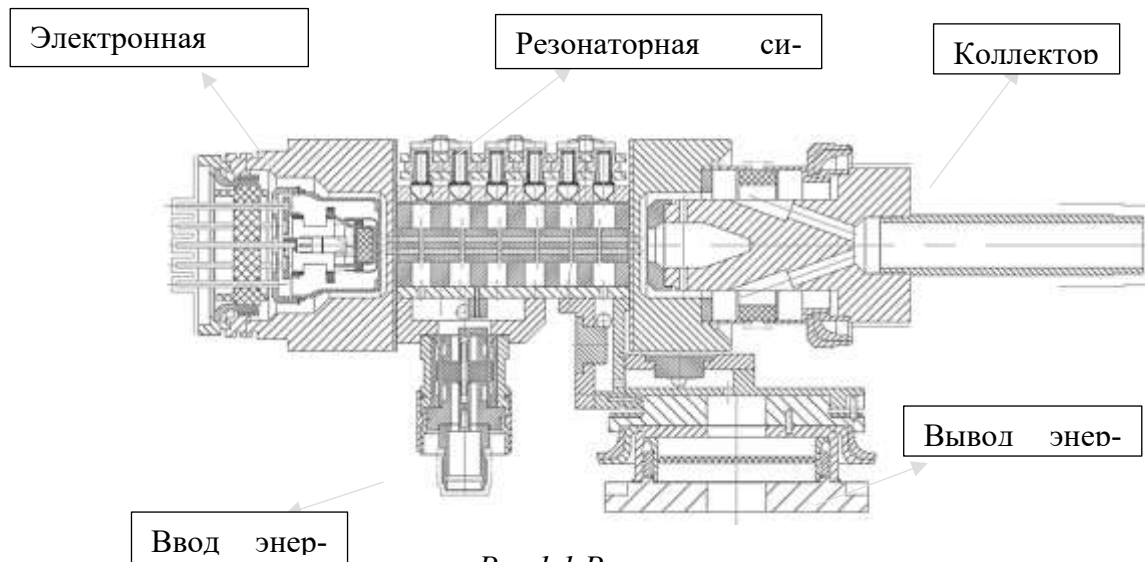


Рис 1.1 Разрез клистрона

### 1. Конструкция малогабаритного многолучевого клистрона

#### 1.1 Краткое описание узлов и работы клистрона.

Технология изготовления прибора была разработана в процессе проведения ОКР «Айран». Прибор представляет собой многолучевой, широкополосный, малогабаритный клистрон



с 18 лучами, которые фокусируются с помощью постоянных магнитов. На рис.1.1 представлен разрез клистрона без магнитной системы.

Клистрон включает в себя электронную пушку, резонаторную систему, полюсные наконечники, коллектор, ввод и вывод энергии. Пушка включает 18 импрегнированных катодов, объединенных в едином КПУ с общим подогревателем и общим управляющим электродом в виде диска с 18 отверстиями. Электронные лучи, сформированные пушкой, проходят через отверстия в анодном полюсном наконечнике и попадают в область фокусировки и взаимодействия с СВЧ полями в резонаторах клистрона. Фокусирующее магнитное поле формируется полюсными наконечниками, на которые надеты магниты. В резонаторной системе электронные лучи диаметром 0,3 мм проходят через молибденовую трубу с 18 каналами диаметром 0,6 мм. Проходя через 6 резонаторов, электронные лучи группируются в сгустки и отдают свою энергию в последнем выходном резонаторе. Затем, электроны проходят через второй полюсный наконечник и оседают в коллекторе. Усиленный СВЧ сигнал поступает через вывод энергии в нагрузку. Одной из основных задач является обеспечение высокого токопрохождения электронов через резонаторную систему близкого к 100%. Пучки электронов диаметром 0,3 мм должны пройти через каналы диаметром 0,6 мм с наименьшими потерями. Для обеспечения данной задачи должен выполняться ряд требований.

1. Соосность катодов с отверстиями управляющего электрода, отверстиями в полюсных наконечниках, каналами пролетной трубы должна быть не хуже 0,01 мм.

2. Должна быть обеспечена параллельность каналов в пролетной трубе.

3. Должна быть обеспечена перпендикулярность плоскостей полюсных наконечников, формирующих магнитное фокусирующее поле, по отношению к осям пролетных каналов.

### 1.2. Возможности механической базы.

#### 1.2.1. Изготовление деталей

Механическое оборудование, используемое для подготовки деталей, отвечает вышеперечисленным требованиям. Речь идет о токарно-фрезерных обрабатывающих центрах с ЧПУ. На этом оборудовании возможно делать отверстия или выступы с размерами, составляющими доли миллиметров с требуемой точностью. Например, изготовление катодов происходит на токарно-фрезерном обрабатывающем центре DMC DT40i, где проточка диска из цельной вольфрамовой губки, пропитанной медью происходит по заданной программе в один заход. Отдельные катоды представляют собой цилиндрические выступы диаметром 0.62 мм, высотой 0.25 мм. Центры катодов расположены на двух концентрических окружностях. Эти выступы выполняются на едином диске, из прессованной вольфрамовой губки, пропитанной медью. Сначала поверхность диска как единой детали фрезеруется, а затем фрезой диаметром 0.2 мм вырезаются катодные выступы. Таким образом, все эмитирующие поверхности катодов оказываются расположены точно на одной плоскости. (рис.1.2.1). При этом, центры катодов также расположены с требуемым допуском 0,01 мм. (рис.1.2.1). Отверстия Ø0,64 в торцевом экране, управляющем электроде, анодном и коллекторном полюсных наконечниках также выполняются на том же оборудовании. Отверстия в полюсных наконечниках, управляющем электроде и торцевом экране КПУ изготавливаются в несколько этапов: с помощью центрирующего сверла 0,5 мм и далее обработка отверстий сверлом 0.64 мм. Точность их изготовления также удовлетворительна.



*Рис.1.2.1 Обойма катодов*

## **2.Изготовление пролетной трубы.**

### **2.1. Необходимость изготовления длинной трубы.**

Традиционно, резонаторные блоки многолучевых клистронов изготавливаются следующим образом. Сначала паяются отдельные резонаторы, а затем спаивается весь блок. Такая технология в нашем случае неприемлема, поскольку не обеспечивает требуемой соосности пролетных каналов. Поэтому предложена новая технология изготовления и конструкции трубы. Изготавливается единая труба, протяженностью 30,4 мм. После запайки трубы, прорезаются зазоры взаимодействия резонаторов (рис.2.1). Такая технология, позволяет обеспечить полную соосность пролетных каналов по всей длине резонаторного блока



*Рис.2.1 Резонаторный блок*

Узел «пролетная труба» состоит из трех деталей: молибденовой трубы из материала МР 47 длиной 32 мм, молибденового штыря длиной 40 мм и молибденовой обечайки 37 мм. Деталь труба рис обрабатывается на электроэрозионном станке.

### **2.2 Пайка с оснасткой, удаление припоя из каналов.**

Затем происходит пайка медью пролетной трубы. Внутри трубы впаивается молибденовый штырь, а снаружи молибденовая обечайка. При разработке технологии, стояла задача спаять три детали в одну операцию и получить соединение большой протяженности. При некачественном спаивании, в дальнейшем возможны такие последствия как:

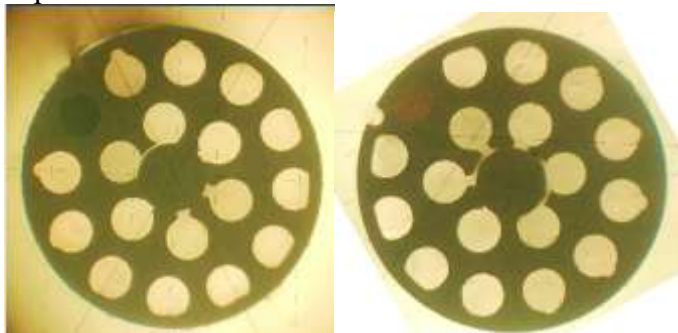
1) Плохой теплоотвод.

Равномерное распределение припоя по поверхности трубы должно отводить тепло с трубы на медный корпус резонаторной системы, далее идет теплообмен с окружающей средой.

2) Затекание припоя в каналы.

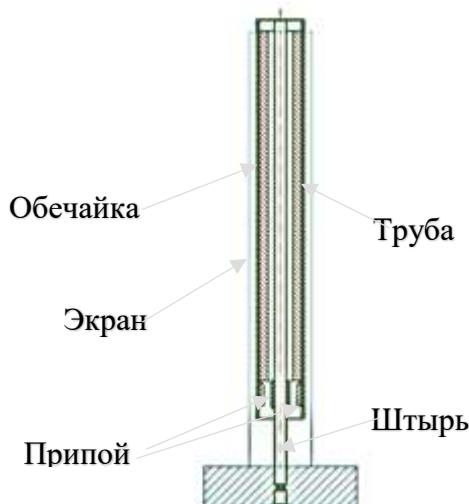
Для обеспечения хорошего пропая должны соблюдаться требования взаимодействия припоя и основного материала. Использование медного припоя позволяет получить соединение большой протяженности.

3) Связь между резонаторами прибора после мехобработки резонаторной системы. При наличии не запаянных щелей между пролетными каналами образуется паразитный незапредельный тракт между резонаторами, что недопустимо. Проверить эту связь можно только после проведения холодных измерений на уже спаянном резонаторе. На рис. 2.2.1 показан поперечный срез пролетной трубы под микроскопом первых образцов. Видны не пропаянные швы и затекшие припоем пролетные каналы. Для устранения непропаев были предложены капиллярные канавки, см. рис.2.2.1.



*Рис.2.2.1. Первоначальные результаты паек трубы. Здесь надо самой показать неточность изготовления обечайки, затекание каналов, непропай ламелей.*

Для улучшения растекания припоя опытным путем была подобрана конструкции оснастки и деталей трубы (Рис.2.2.2). Припой – это специально выточенные на станке медные детали. Количество припоя рассчитано с избытком, так, чтобы точно покрыть всю протяженность спаю. При изготовлении трубы вырезают капиллярные канавки. Узел устанавливается на нержавеющую пластину оснастки таким образом, что припой оказывается снизу. На сборку устанавливается экран из нержавеющей стали, длиной 36 мм таким образом, что место установки припоя оказывается закрытым и открыта только часть трубы сверху. С этой же целью конец центрального штыря поднят над обечайкой. Под действием температуры открытая часть сборки быстрее нагревается и достигает нужной температуры плавления припоя. С увеличением температуры и времени выдержки краевой угол смачивания припоя уменьшается. Жидкий припой под действием сил натяжения, поднимается вверх и стремится покрыть всю поверхность капиллярных каналов тонким слоем.



*Рис.2.2.2 Пайка пролетной трубы*

Основным дефектом данной пайки является затекание припоя в каналы трубы. Для исключения брака, опробовали несколько способов. При высверливании каналов на расточном станке сверло не проходило на нужную глубину и ломалось при столкновении с металлом. Поэтому было предложено использование вольфрамовой губки. Данная заготовка используется также и при изготовлении катода для клистрона. После запрессовки и обработки заготовки, выпаривается медь, после чего поры вольфрамовой губки остаются полыми. Губка устанавливается на обработанный узел «труба» так, чтобы ее поверхность плотно прилегала к торцевой поверхности каналов трубы, заплавленной медью. Деталь прихватывается на лазерной установке в трех точках к обечайке. Сборочный узел устанавливается в оснастку для пайки и закрывается экраном, таким образом, чтобы губка и верхняя часть сборки оказались открытыми. Вольфрамовая губка имеет большую температуру по сравнению с трубой. Припой в каналах расплавляется. Под действием силы натяжения происходит смачивание пористой поверхности вольфрама, растекание и заполнение капилляров губки припоем. Опытным путем было выявлено, что припой направляется к более горячему месту. После пайки узел передается в мехобработку, где срезается губка. Данная деталь используется для одной операции, после чего передается на выпаривание меди из пор.

После обработки трубы, деталь впаивается в резонаторный блок, после чего вырезаются зазоры взаимодействия. Тем самым обеспечивается полное соблюдение соосности пролетных каналов по всей длине резонаторного блока. Разработанная технология обеспечивает 100% выхода годных узлов.

### **2.3. Пайка резонаторного блока**

Как указывалось выше, труба впаивается в резонаторный блок, после чего происходит обработка резонаторного блока. Но перед пайкой резонаторного блока с полюсными наконечниками необходимо обеспечить перпендикулярность плоскостей блока резонаторов, к которым припаиваются полюсные наконечники осей пролетных каналов. Тогда торцевые плоскости полюсных наконечников оказываются параллельными, и перпендикулярными осям пролетных каналов. Силовые линии магнитного фокусирующего поля при этом, оказываются строго параллельными осям электронных лучей.

Для обеспечения перпендикулярности посадки была отработана технология обработки блока резонаторной системы. В два пролетных канала, расположенных во внешнем ряду устанавливаются штифты диаметром 0.6 мм. По ним, с помощью оптики, резонаторный блок устанавливается на горизонтальный шлифовальный станок так, чтобы штифты располагались строго вертикально, и, затем торцевые посадочные плоскости резонаторного блока шлифуются. После обработки посадочных плоскостей, полюсные наконечники спаиваются с резонаторным блоком. Соосность пролетных каналов в резонаторном блоке и отверстий в полюсных наконечниках достигается установкой во все пролетные каналы 18 молибденовых штифтов диаметром 0.58 мм. Перед пайкой положение полюсных наконечников фиксируется лазерной приваркой и штифты вынимаются.

### **3. Сборка катодной ножки и установка в полюсный наконечник.**

#### **3.1. Необходимость отойти от стандартной схемы установки пушки.**

Как упоминалось ранее, разработать традиционную оснастку с использованием штифтов не удалось. Обычно, пушка устанавливается в анодный полюсный наконечник, припаянный к

резонаторному блоку. Положение катодов пушки относительно пролетных каналов в этом случае обеспечивается специальными посадочными плоскостями и цилиндрическими поверхностями, а также штифтами, обеспечивающими азимутальное расположение катодов. Наилучший результат, который нам удалось получить с помощью такой посадки показан на рисунке 3.2.1 слева. Как мы видим, соосность катодов и каналов не удовлетворительна. Поэтому, нами разработана принципиально другая технология сборки пушки и ее установки в полюсный наконечник, при которой соосность катодов и пролетных каналов устанавливается сборщиком непосредственно во время сборки под микроскопом с 40 – кратным увеличением.

### 3.2 Сборка пушки

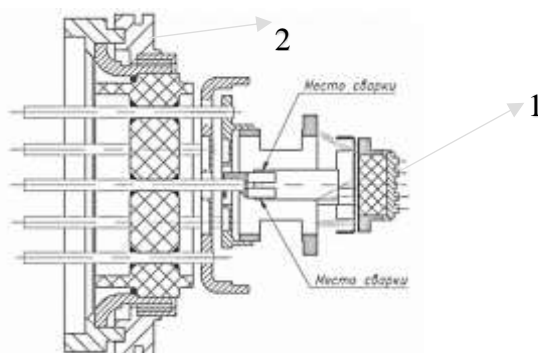


Рис 3.2 Катодная ножка

Сборка электронной пушки производится в несколько этапов. Держатель КПУ (1) и управляющего электрода протачиваются на токарном станке за одну установку с посадочной плоскостью (2) (рис.3.2). КПУ устанавливается в оснастку так, чтобы плоскость эмитирующих поверхностей катодов была параллельна опорной плоскости. Сборка фиксируется двумя винтами, что позволяет за короткое время установить держатель(изолятор) пушки соосно с КПУ. Катод приваривается к корпусу изолятора.

Торцевой экран закрывает всю поверхность обоймы катодов, оставляя открытыми только эмитирующие поверхности.

Управляющий электрод устанавливается с помощью оснастки. Оснастка, с помощью специальных винтов, позволяет двигать управляющий электрод относительно самих катодов в трех измерениях. Оснастка размещается под микроскопом со специально разработанной подсветкой, обеспечивающей строго вертикальное направление светового потока. Под микроскопом, отверстия в управляющем электроде совмещаются с катодами так, чтобы обеспечить заданную соосность 0.01 мм. Следует отметить, что расстояние в 0.01 мм, под микроскопом видно как 0.4 мм, то есть несоосность катодов и отверстий сразу видна глазом, см. рис 3.2.1. Диаметр отверстий управляющего электрода 0,64 мм, диаметр катодов 0,56 мм. Расстояние между плоскостями катодов и управляющего электрода и их параллельность устанавливаются с помощью микрометра (рис. 3.2.1 справа).



Рис.3.2.1 Уход каналов управляющего электрода относительно катодов

### 3.2 Установка пушки в не припаянный полюсный наконечник.

В оснастку устанавливается полюсный наконечник, еще не запаянный в резонаторный блок. В той же оснастке устанавливается катодная ножка. Оснастка устанавливается под микроскопом. Соосность и расстояния между плоскостями катодов и анодного полюсного наконечника выполняется как на предыдущей операции. После настройки пушка остается в зафиксированном положении в оснастке, а полюсный наконечник идет в пайку с резонаторной системой. Когда резонаторная система полностью спаяна, оснастка с закрепленной пушкой устанавливается на полюсный наконечник, принимая изначальное положение как при настройке. При этом, пушка тоже оказывается в предварительно подобранном положении. При реставрации пушки в приборе, используется «свидетель». Общая сборка электронной пушки занимает 40 минут, что позволяет использовать данную технологию на производстве.

Таким образом, разработанная технология позволяет получить на малогабаритном клистроне, токопрохождение порядка 92 %, такое же как и на клистронах большого размера.

#### Литература

1. А.С. Гладков, О.П. Подвигина, О.В. Чернов «Пайка деталей электровакуумных приборов». Серия электронное материаловедение, 1967 год.
2. Эспе В. Технология электровакуумных материалов. Под общ. ред. Р.А. Нилендера и А.А. Котляра. М.-Л., "Энергия", 1968

УДК 72.025.4

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕСТАВРАЦИИ СТЕКЛОВИД-  
НЫХ ЭМАЛЕЙ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРЕДМЕТАМ КУЛЬ-  
ТУРНОГО НАСЛЕДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОПТИЧЕСКИ  
ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ**

**Карзакова В.С.**

студентка 4-го курса бакалавриата ИПТИП РТУ МИРЭА

**Баданюк С.Д.**

студентка 2-го курса бакалавриата ИПТИП РТУ МИРЭА

**Сенченков В.С.**

студент 2-го курса бакалавриата ИПТИП РТУ МИРЭА

**Тюрина С.А.**

доцент, к.т.н. ИПТИП РТУ МИРЭА

**Дёмин В.Л.**

доцент, к.т.н. ИПТИП РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена оценке пригодности ряда эпоксидных смол в качестве реставрационного материала для стекловидных эмалей. Оценена перспектива улучшения состава и свойств полимерных компаундов.*

***Ключевые слова:** эпоксидная смола, реставрация, стекловидная эмаль.*

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE RESTORATION OF  
VITREOUS ENAMELS, IN RELATION TO OBJECTS OF CULTURAL HER-  
ITAGE USING OPTICALLY TRANSPARENT POLYMER RESINS**

**Kazakova V.S.**

4th year undergraduate student of IPTIP RTU MIREA

**Badanyuk S.D.**

2nd year undergraduate student of IPTIP RTU MIREA

**Senchenkov V.S.**

2nd year undergraduate student of IPTIP RTU MIREA

**Tyurina S.A.**

***Annotation.** The work is devoted to assessing the suitability of a number of epoxy resins as a restoration material for vitreous enamels. The prospect of improving the composition and properties of polymer compounds is evaluated.*

***Keywords:** epoxy resin, restoration, vitreous enamel.*

Реставраторы часто сталкиваются с такой проблемой, что стекловидная эмаль ломается, выцветает, теряет блеск, а также происходят и другие повреждения. Многие объекты повреждаются, как и в перевозке, так и находясь в выставочных залах или хранилищах. Повреждение стекловидной эмали часто происходит из-за того, что этот материал достаточно хрупкий и «капризный». Он требует высокого профессионализма, практики и осторожности. Единого решения для этой проблемы до сих пор нет, так как один вариант может подходить к одному изделию, а к другому, выполненному с применением стекловидных эмалей определенного состава и в определенной технике эмалирования нет.

Техника эмалирования является древней и широко распространенной технологией, применяемой в ювелирном и декоративном искусстве. Эмали представляют собой прочное стекловидное покрытие, наносимое на поверхность металлического предмета и закрепляемое посредством высокотемпературного обжига. Предметы культурного наследия, выполненные в данной технике, представляют собой большую историческую ценность. С годами в стекловидных эмалях протекают структурные изменения, обуславливающие изменение цвета, блеска, прозрачности, также возможны механические повреждения. Важно сохранять первоначальный облик предметов, обладающих культурной ценностью для дальнейших исторических исследований, а ряду предметов, разработка надежного реставрационного состава, позволит придать стабильный экспозиционный вид.

Эмаль представляет собой расплав тугоплавких и легкоплавких соединений. Их соотношение должно быть подобрано так, чтобы при охлаждении и отверждении не выделялись кристаллы более тугоплавкой фазы, то есть, не должно происходить расстеклование. Этого можно избежать, если в составе не будет превышена допустимая доля диоксида кремния. С другой стороны, повышенное содержание легкоплавких компонентов, таких как оксиды щелочных металлов, приводит к хрупкости, склонности к трещинообразованию, снижению химической стойкости и может даже приводить к потере устойчивости к воздействию горячей воды. Избыток оксидов свинца в белых эмалях снижает твердость и стойкость к появлению царапин. [1].

Стекловидные эмали уникальны с точки зрения свойств: прозрачность, яркость, блеск, химическая стойкость, долговечность

В статье Adam K., Kruschke D., Mäder M., Müller W., Neelmeier Ch. «Каковы причины повреждения произведений искусства, покрытых эмалью» описано, что повреждения эмалевого слоя, сопровождающиеся потерей блеска поверхности, трещинами и отделениями мелких фрагментов, обусловлены воздействием химических факторов. Под влиянием влажности воздуха на поверхности эмали образуется бесщелочной гель, что вызывает напряжение, а как



следствие – трещины. Химическая стойкость зависит от состава покрытия. Синяя прозрачная эмаль, являющаяся почти чистым силикатным стеклом с высоким содержанием щелочи демонстрирует наименьшую химическую стойкость и наибольшую подверженность потускнению [2].

В публикации Frischat G. H., Hellmond P., Wagner M. «Эмаль на драгоценном металле» причиной отслоения покрытия является недостаточное образование зубчиков на поверхности подложки. Это связано с повышенным содержанием серебра в сплаве, добавляемого для большей окислительной стойкости. Синие эмали склонны к образованию трещин, зеленые – к отслоению, а непрозрачные бирюзовые относительно прочные [3].

Реставрационный материал должен соответствовать следующим требованиям:

- Долговечность
- Высокие адгезионные свойства
- Инертность по отношению к материалу восстанавливаемого объекта
- Бесцветность и прозрачность
- Светостойкость
- Низкие напряжения при усадке
- Стойкость к биоразрушениям
- Защита объекта от влияния окружающей среды
- Обратимость

Помимо этого, важно оценить характер взаимодействия материала с пигментами, в нашем случае – диоксидом титана  $TiO_2$ . Смесь должна иметь хорошую укрывистость и не искажать цвет пигмента [4].

Эпоксидные смолы подходят по многим параметрам:

- Очень высокая адгезия почти ко всем подложкам.
- Высокая атмосферо-, влаго- и химическая стойкость.
- Низкие усадки при отверждении.

Эпоксидные смолы часто, если не повсеместно используются в восстановлении ёлочных игрушек. С помощью смолы можно восстановить места отколовшихся выдувных трубочек или утраченных стенок изделия. В зависимости от проводимых работ подбирается необходимая смола. Для реставрации стенки игрушки может применяться двухкомпонентный эпоксидный клей Rohipol. Он вязкий и хорошо затягивает отверстия. После отверждения, накладываются новые слои материала, с промежуточным опилом для придания нужной формы. Далее наносится выравнивающий слой лака. Недостатком такого способа является непрозрачность смолы, что не позволяет восстановить серебрение, наносимое изнутри. Жидкие двухкомпонентные смолы лучше подходят для восстановления трубочки [5].

Минусом всех полимерных материалов является старение покрытия, проявляющееся в виде изменения цвета и блеска. В музейных условиях излучение, в основном, обусловлено лампами. Наиболее вредный характер излучения имеют люминесцентные лампы.

Основной причиной старения полимерных материалов являются радикалы, образующиеся под воздействием УФ излучения. Энергия ультрафиолетовой радиации достаточна для того, чтобы разрушить межатомные связи. Это воздействие на макромолекулы способствует

фотоокислительной деструкции, что приводит к охрупчиванию, выгоранию цвета и понижению всех механических и электрических свойств материала. Фотоокислительную деструкцию можно рассматривать как окислительную деструкцию, инициируемую радикалами, возникающими под действием ультрафиолетового излучения на полимер. В качестве фотостабилизаторов могут использоваться либо отражающие, либо поглощающие УФ излучение соединения [6].

- Ввести экранирующую (отражающую свет) добавку – непрозрачные для УФ-света белые и окрашенные вещества. Таковыми добавками являются сажа и оксиды некоторых металлов. Наиболее эффективен ZnO, отражающий свет в диапазоне волн 240-380 нм. Далее TiO<sub>2</sub> (анатаз и рутил), отражающие свет при длинах больше 340-360 нм.
- Ввести УФ-абсорберы света, которые переведут энергию световых волн во внутреннюю энергию – при нагревании, вторичном излучении в другом диапазоне частот (фотолуминесценция), затраты на ионизацию при фотохимических реакциях.
- Если УФ-свет уже был поглощен полимером и уже перевел его в энергетически-возбужденное состояние, возбуждение следует снять и привести полимер в исходное состояние (квенчинг). К таким тушителям относят дибутилтиокарбамат цинка, диизобутидитиофосфонат цинка, хелаты никеля. Основной механизм заключается в ингибировании окислительных процессов.
- Если свет уже произвел отрыв радикалов их следует уловить веществами-акцепторами (аминные соединения HALS). [7]

В нашем исследовании мы постарались определить, подходят ли для восстановления стекловидных эмалей ряд образцов эпоксидной смолы. В современных условиях, взгляд был обращен на оптические смолы российского производства в сравнении с смолами производства Германии и Чехии.

Ускоренные испытания на воздействие ультрафиолета проводились в соответствии с ГОСТ 9.401-2018. Образцы облучались ксеноновой лампой с длиной волны 254-360 нм. Одно испытание представляет цикл из 9 четырехминутных облучений с промежуточным отдыхом. [8]

Для отслеживания динамики изменения параметров цвета и блеска после испытания ультрафиолетовым излучением, применялся сканер и блескомер. Сканы подготовленных образцов использовались для характеристики в системе RGB. Использование сканов помогает стабилизировать освещение и упростить анализ изображения. Обработка изображений будет происходить с помощью сервиса Adobe Color.[9].

Блеск измеряется с помощью блескомера Elcometer 480 в соответствии с ГОСТ-31975-2017 (ISO 2813:2014). Принцип действия устройства заключается в измерении отраженного пучка света, посланном в определенном направлении: под углами 20°, 60° и 85°. [10]

Для оценки краевого угла смачивания применялась установка Krus DSA25. Комплексное ПО поможет автоматически определить краевой угол лежащей капли на поверхности образцов.

Образцы в виде медных пластин с нанесенными на поверхность составами эпоксидных смол разных марок подвергаются облучению с промежуточным снятием измерений цвета и блеска.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Проведено 7 серий испытаний. На рис. 1 показано как менялись образцы с течением испытания.

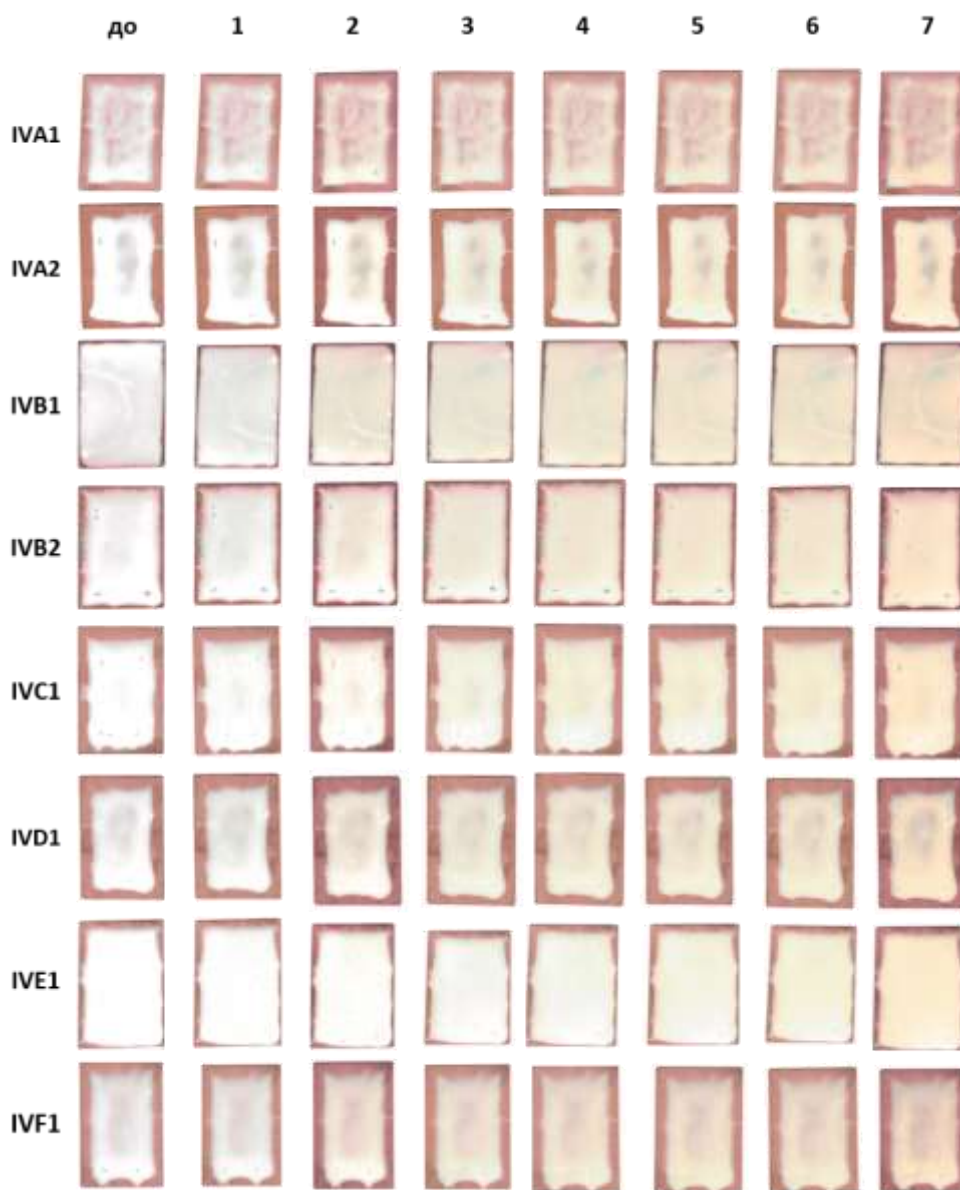


Рисунок 1- Изменение внешнего вида образцов с течением эксперимента.

В ходе проведенных ускоренных испытаний на поверхности образцов выделился липкий слой продуктов деструкции полимера. Он вбирал в себя загрязнения и сообщал желтоватую окраску исследуемым образцам. Данный слой также увеличил шероховатость и снизил блеск образцов. Наиболее устойчивыми оказались образцы IVB1, IVB2, IVC1. Говоря о технологических свойствах и усадке, наиболее удачными образцами также оказались IVB1, IVB2. Это смола бренда МуЕроху, имеющая в составе УФ-фильтр.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Выводы: представляет интерес продолжение научных поисков по оптимизации состава полимерной композиции посредством введения эффективной добавки, повышающей стойкость к УФ-воздействию, а также подбор специализированных составов под каждый вид стекловидной эмали: витражная, эмаль гильоше, выемчатая и перегородчатая, расписная эмали.

Список использованных источников:

1. "Техника художественной эмали, чеканки,ковки" А. В. Флеров, М. Т. Демина, А. Н. Елизаров, Ю. А. Шеманов 191 с.
2. Сайт ГосНИИР. Каковы причины повреждения произведений искусства, покрытых эмалью. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gosniir.ru/library/annotations/researches/ceramic/db076f0d-ae78-4631-bd55-2065e2cabefb.aspx> (дата обращения 17.03.2017)
3. Сайт ГосНИИР. Эмаль на драгоценном металле. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.gosniir.ru/library/annotations/researches/ceramic/23f3631b-17eb-4b18-981f-a77934a24ddc.aspx> (дата обращения 17.03.2017)
4. Федосеева Т. С. Материалы для реставрации живописи и предметов прикладного искусства. – Москва Рио Гос-НИИР, 1999. – 120с.
5. Статья в блоге "Реставрация ёлочных игрушек" Дзен, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dzen.ru/a/ZCQnSLNC2CfWryiY> (дата обращения 17.05.2023г)
6. Учебное пособие "Полимерные материалы: свойства, практическое применение М. А. Мельниковой".
7. Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств : учебное пособие : в 2 ч./ Е. Н. Мукменёва, Г. Н. Нугуманова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т; Ч.2, 2017. - 228 с.
8. «ГОСТ 9.401-2018 Общитребования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.» б.д.
9. Цвет в науке и технике Д.Джадд Г. Вышецкий 1978г. 296 с.
10. «Межгосударственный стандарт материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий под углом 20°, 60° и 85° ГОСТ 31975-2017 (ISO 2813:2014).»

УДК 6778.8

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ 3D-ПЕЧАТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ PLA И PETG

**Дальская Г. Ю.**

к.т.н., доцент, Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
РТУ МИРЭА

**Вега В.**

студент магистратуры, Институт перспективных технологий и индустриального программирования  
РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Моделирование методом наплавления (FDM), также известное как 3d-печать, является одной из наиболее распространенных технологий аддитивного производства, основанных на экструзии термопластичной нити. Детали, изготовленные методом FDM, отличаются по своим физико-механическим свойствам из-за широкого спектра технологических параметров печати. Установлено влияние плотности заполнения (25%, 50% и 75%) и рисунка заполнения (треугольник, куб и концентрическое) на прочностные характеристики образца из PLA (полилактид) и PETG (полиэтилентерефталат гликоль) при горизонтальной, краевой и вертикальной печати. Показано, что рисунок заполнения, плотность заполнения и ориентация печати значительно влияют на предел прочности при растяжении.*

***Ключевые слова:** 3D-печать, свойства, изделие, прототипирование, полимерные материалы для 3D-печати*

## INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODES OF 3D PRINTING ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PRODUCTS FROM PLA AND PETG

**Dalskaya G. Yu.**

Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Vega V.**

Student of master's degree, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

***Annotation.** Fused Deposition Modeling (FDM), also known as 3D printing, is one of the most common additive manufacturing technologies based on thermoplastic filament extrusion. Parts made by FDM differ in their physical and mechanical properties due to a wide range of printing process parameters. The effect of infill density (25%, 50% and 75%) and infill pattern (triangle, cube and con-*

*centric) on the strength characteristics of a sample made of PLA (polylactide) and PETG (polyethylene terephthalate glycol) during horizontal, edge and vertical printing has been established. It is shown that the infill pattern, infill density and print orientation significantly affect the tensile strength.*

**Keywords:** 3D-print, properties, product, pressure casting, prototyping, polymer materials for 3D printing

Активное использование полимеров в аддитивном производстве и изучение в связи с этим взаимосвязи свойств и технологических параметров, заданных при 3D-печати, является сегодня активной областью исследования.

В настоящее время существует целый ряд методов аддитивного изготовления изделий [1], среди которых FDM-метод является одним из наиболее используемых за счет невысокой стоимости оборудования и разнообразия недорогого филамента.

В данном методе термопластичная нить нагревается в сопле и методом экструзии послойно наносится на предварительно нагретый стол принтера. Учитывая математическую модель детали, разработанную в САД (система автоматизированного проектирования) и стратегию 3D-печати, слайсер (программное обеспечение) определит количество материала необходимое для создания изделия. При нарезке генерируется цифровой код управления (gcode), который соответствует пути печати. Код сохраняется на внешнем носителе, после чего запускается через приборную панель 3D-принтера для начала изготовления изделия [2].

Детали, изготовленные методом FDM, отличаются по своим физико-механическим свойствам из-за широкого спектра технологических параметров печати [3,4]. Проводимые исследования направлены на изучение влияния плотности и рисунка заполнения на прочностные характеристики образца из PLA (полилактид) и PETG (полиэтилентерефталат гликоль) при различной ориентации печати.

### **Экспериментальная часть**

Детали для испытаний на растяжение напечатаны в соответствии с ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» [5].

Печать образцов для исследований реализована на принтере Flsun Super Racer (SR) представленном на рис. 2

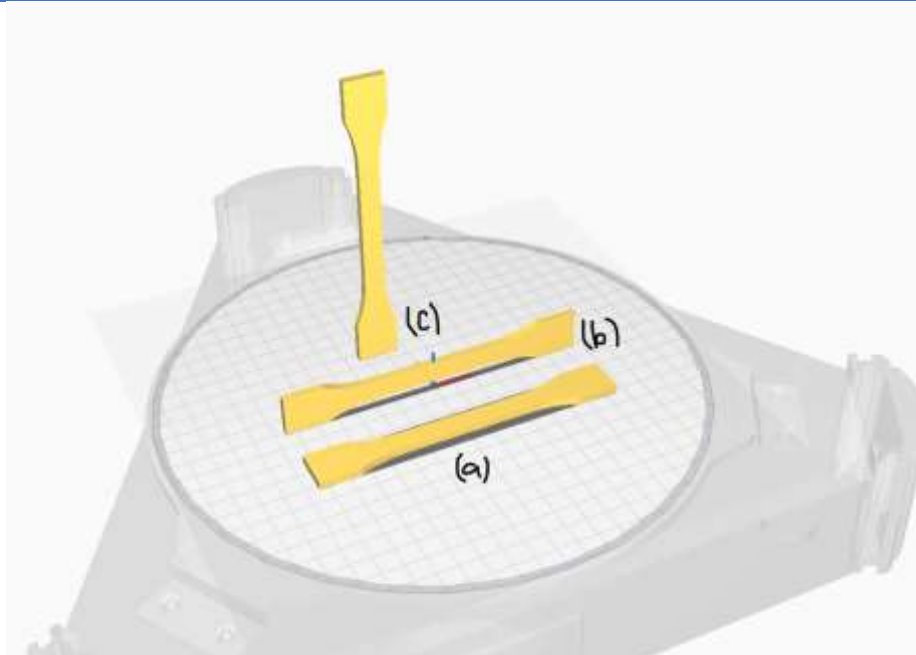


*Рис. 2. Принтер Flsun Super Racer (SR)*

Тестовые детали были созданы в программе Solidworks Computer Aided Design (CAD), а затем преобразованы в G-код с помощью программы Ultimaker Cura.

В текущем исследовании были включены три параметра процесса печати: ориентация детали, рисунок заполнения и плотность заполнения. Диапазоны и уровни для параметров процесса были выбраны на основе обзора литературы [6,7] и спецификаций производителя устройства.

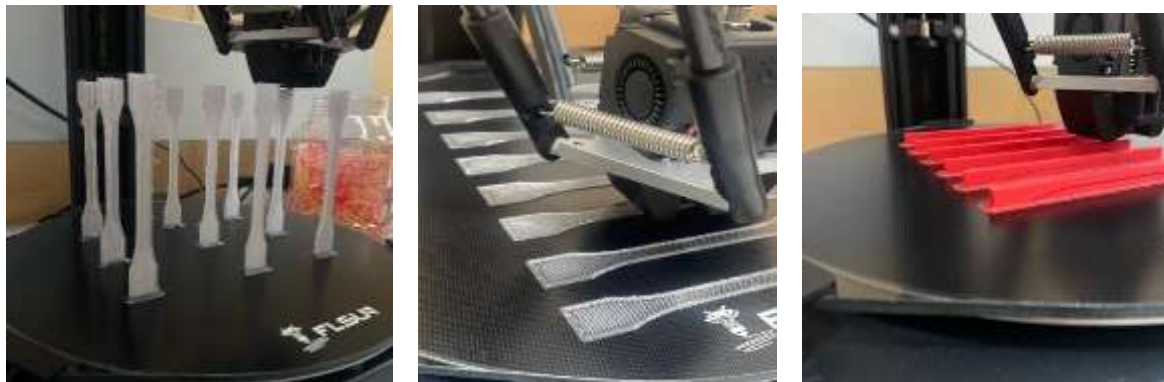
Ориентация детали определяется положением образца относительно платформы. Рассмотрено три типа ориентации: горизонтальная, по краю и вертикальная, как показано на рис. 3.



*Рис. 3. Ориентация тестового образца*

*(a) - горизонтальная, (b) - по краю, (c) - вертикальная*

На рис. 4 изображен процесс печати деталей с разной ориентацией.



*Рис. 4. Процесс печати образцов из PETG и PLA с разной ориентацией детали*

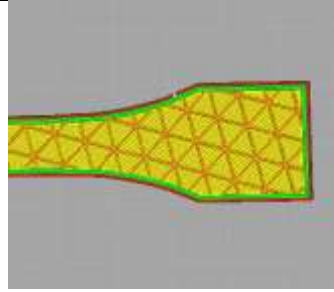
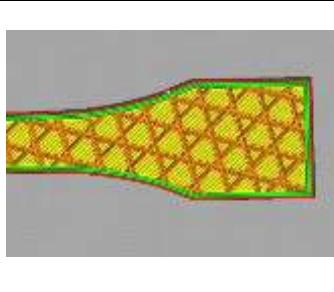
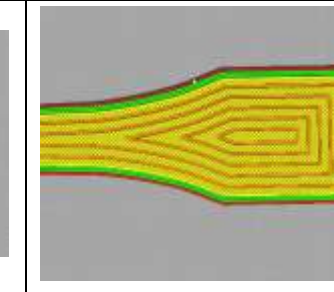
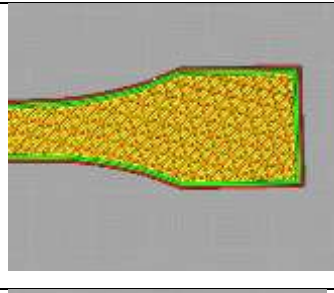
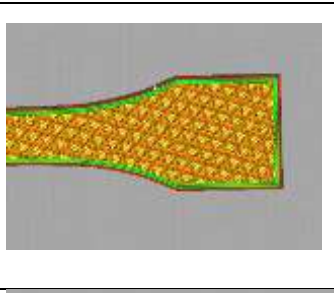
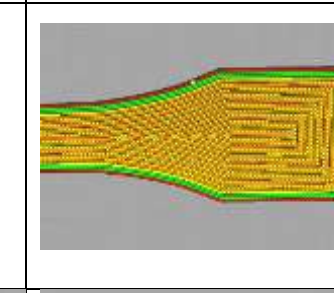
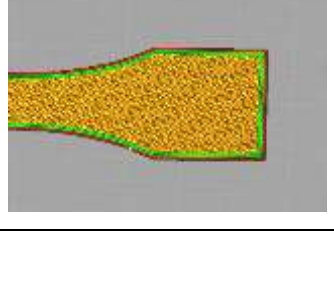
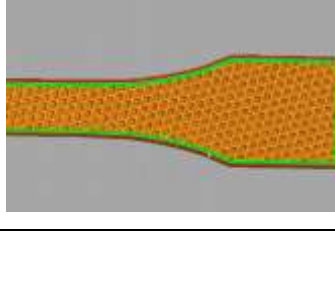
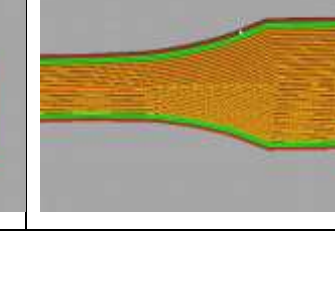
Рисунок заполнения определяет путь, по которому проходит экструзионное сопло для заполнения внутренней структуры. Доступен ряд растровых шаблонов, таких как сетка, линии, кубические, концентрические, треугольники, трехгексагональные, октетные и т.д. В настоящем исследовании были рассмотрены три рисунка, названные линиями, треугольником и концентрическим, для изучения влияния рисунка заполнения на свойства при растяжении.



## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Процент заполнения показывает количество полурасплавленного материала, заполненного слой за слоем внутри детали [8]. В табл. 1 показаны различные рисунки заполнения вместе с различным процентом заполнения.

Таблица 1. Рисунки заполнения тестового образца

Плотность заполнения	Треугольник	Куб	Концентрическое
25			
50			
75			

В табл. 2 представлены фиксированные ограничения значений технологических параметров печати.

Таблица 2. Значения параметров печати.

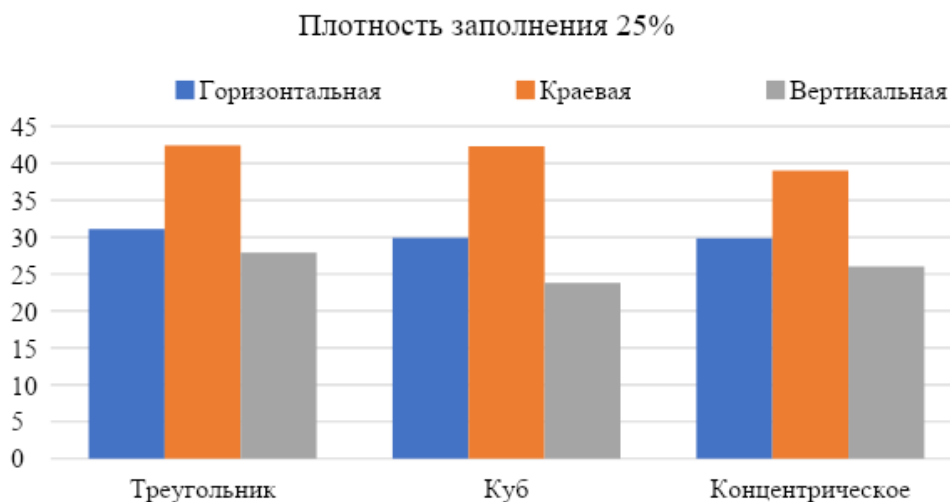
Параметр печати	PLA	PETG
Температура сопла, °C	214	223
Температура стола, °C	66	70
Качество	Стандарт	Стандарт
Скорость печати, мм/с	80	80

Высота слоя, мм	0,2	0,2
-----------------	-----	-----

Испытание на растяжение проводилось на универсальной испытательной машине И1158М, которая предназначена для испытания материалов в верхней рабочей зоне на растяжение (в нижней рабочей зоне на сжатие и изгиб) с целью определения прочностных и деформационных характеристик испытуемых образцов по ГОСТ 11262-80 (ГОСТ 1497-84, ГОСТ 270-75) [5].

### **Результаты испытания**

На рис. 6-8 видно, что детали, выполненные в горизонтальной и краевой ориентации, показали более высокие значения прочности на растяжение по сравнению с вертикальной ориентацией. Разные ориентации сборки проявляют разные свойства при растяжении из-за различных типов разрушения. К деталям, напечатанным с горизонтальной и краевой ориентацией, прикладывается параллельная нагрузка, поскольку при горизонтальной и краевой ориентации сборки слои наносятся в направлении нагрузки. В случае вертикальной ориентации слои наносятся перпендикулярно прикладываемой нагрузке. Поэтому детали, напечатанные в вертикальном положении, имеют меньшее сопротивление.



*Рис. 6. Влияние рисунка заполнения и ориентации сборки на прочность на разрыв образцов из PLA с плотностью заполнения 25%*

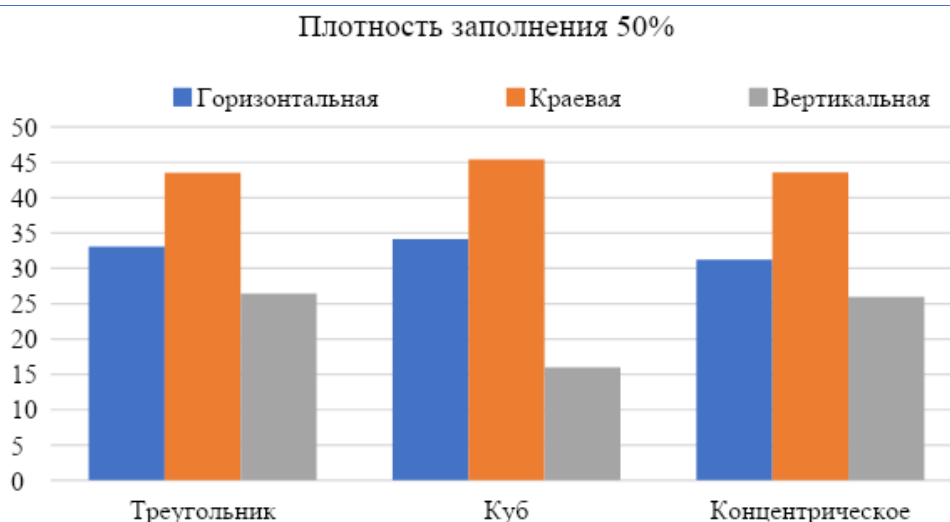


Рис. 7. Влияние рисунка заполнения и ориентации сборки на прочность на разрыв образцов из PLA с плотностью заполнения 50%

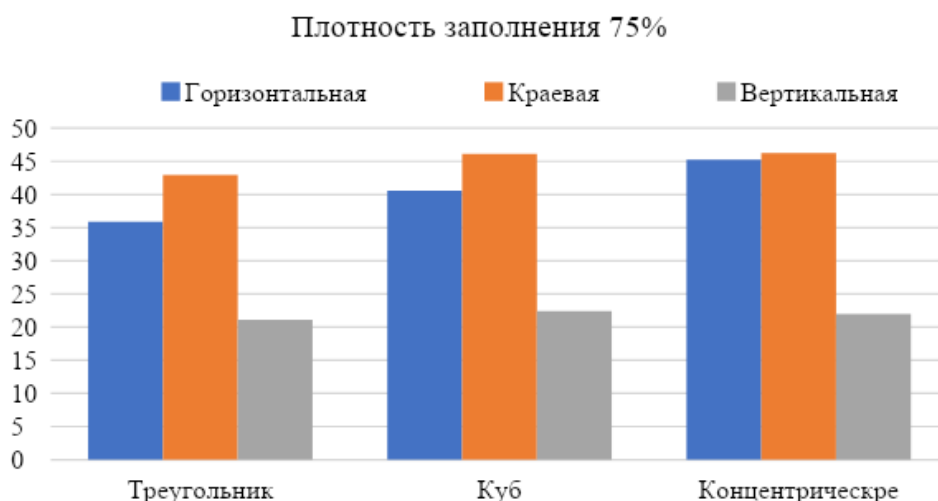


Рис. 8. Влияние рисунка заполнения и ориентации сборки на прочность на разрыв образцов из PLA с плотностью заполнения 75%

Так же можно заметить, что при различной плотности заполнения наиболее высокую прочность имеют образцы с разным рисунком заполнения. Как показано на рис.6 и рис.7, при плотности заполнения 25% и 50% более высокие показатели были у образцов с треугольным и кубическим рисунком, а при 75% (рис. 8) треугольный рисунок сместил концентрический и имел наивысший результат (46,221 Мпа при краевой ориентации). Кубический рисунок показал высокие значения прочности при растяжении при всех процентах заполнения.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

У PETG (рис.9-11) так же, как и PLA значения прочности при горизонтальной и краевой ориентации сборки были гораздо выше, нежели значения при вертикальном положении.

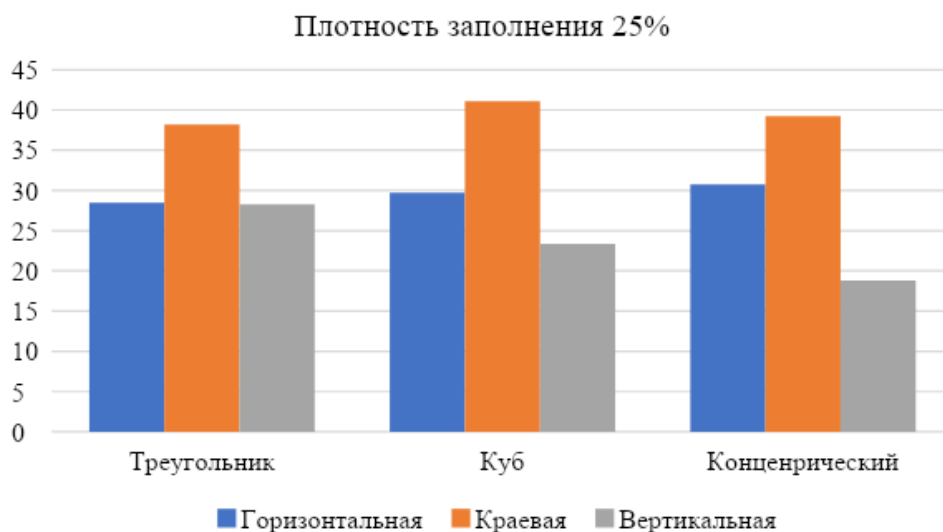


Рис. 9. Влияние рисунка заполнения и ориентации сборки на условную прочность при разрыве образцов из PETG с плотностью заполнения 25%

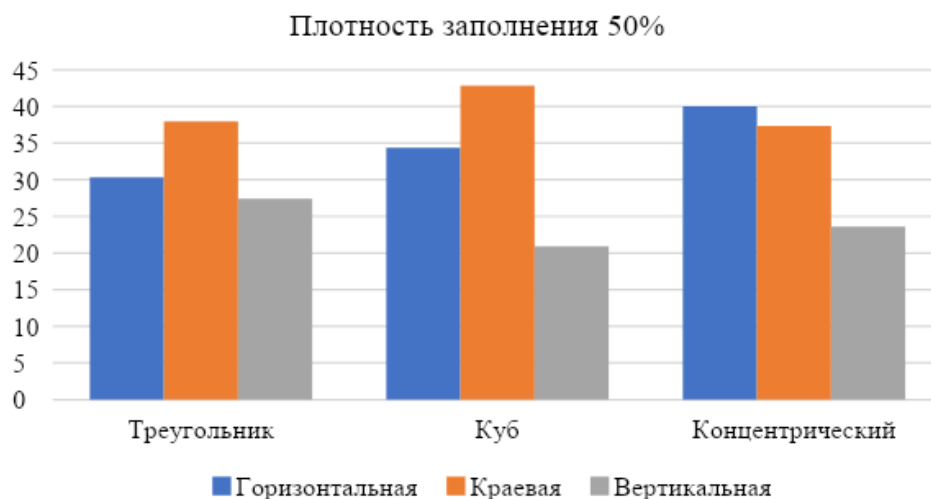


Рис.10 – Влияние рисунка заполнения и ориентации сборки на прочность на разрыв образцов из PETG с плотностью заполнения 50%

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

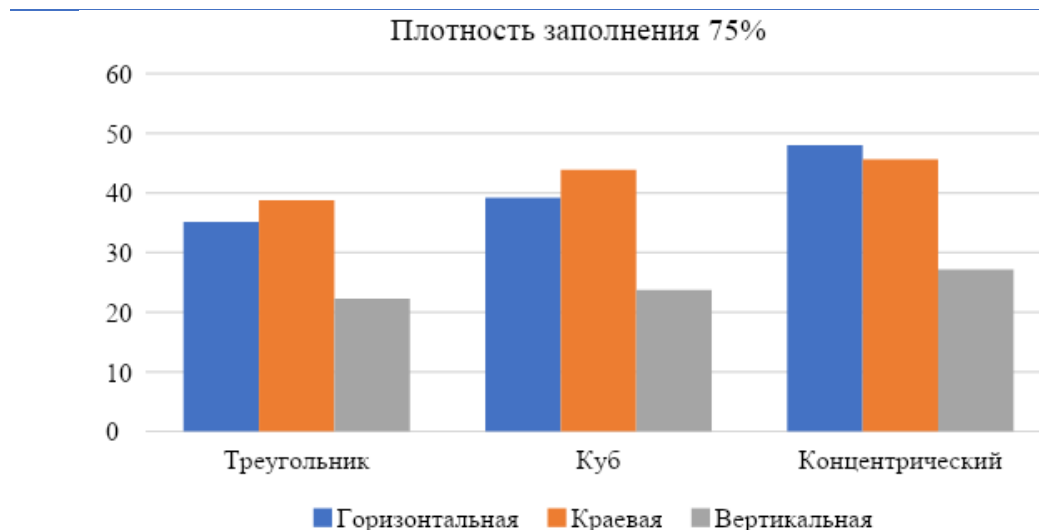


Рис. 11. Влияние рисунка заполнения и ориентации сборки на прочность на разрыв образцов из PETG с плотностью заполнения 75%

В большинстве испытаний при краевой ориентации имелись самые высокие значения прочности при каждой из исследуемых плотностей заполнения. Во всех случаях наибольшими значениями обладали образцы с кубическим и концентрическим рисунком заполнения. Самым высоким значением является прочность при горизонтальной ориентации с концентрическим рисунком заполнения и плотностью 75%, равное 47,979 МПа.

### Заключение

В данном исследовании изучалось влияние технологических режимов 3D-печати методом послойного наплавления FDM на физико-механические свойства изделий из PLA и PETG.

Были рассмотрены такие параметры как плотность заполнения. Рисунок заполнения и ориентация сборки.

По результатам исследования установлено, что ориентация сборки и процент заполнения являются параметрами, наиболее влияющими на прочность при растяжении. Образцы, изготовленные в горизонтальном и краевом положении, демонстрируют более высокий предел прочности при растяжении, чем при вертикальной ориентации.

Самое высокое значение предела прочности при растяжении у PLA 46,221 МПа было получено для образца, изготовленного с концентрическим рисунком, краевой ориентацией и плотностью заполнения 75%.

Для образцов из PETG наибольшее значение 47,979 МПа было выявлено у образца, напечатанного так же с концентрическим рисунком и плотностью заполнения 75%, но при горизонтальной ориентации.

На основе полученных данных можно сделать вывод что горизонтальная и краевая ориентация при максимальной плотности заполнения и концентрическим рисунком обеспечивает хорошую прочность детали. Следует отметить, что кубический рисунок, так же, показал хорошие результаты во всех испытаниях, в том числе, и при меньшей плотности и может обеспечить изделия высокими физико-механическими свойствами.

**Список использованных источников**

1. Ляпков А. А., Троян А.А. Полимерные аддитивные технологии. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 120 с.
2. Этапы 3D-печати [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.orgprint.com/wiki/3d-pechat/Jetapy-3D-pechati> (дата обращения 03.04.2023)
3. Шеметов Л. И., Распопина В. Б., Чернышков А. С. Трансформация геометрии образца для механических испытаний конструкционных материалов в FDM-структуре // iPolytech Journal. 2022. Т. 26. № 3. С. 386–400. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-3-386-400>.
4. Петрова Г. Н., Ларионов С. А., Сорокин А. Е., Сапего Ю. А. Современные способы переработки термопластов // Труды ВИАМ. 2017. № 11. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7>.
5. ГОСТ 11262-80 (СТ СЭВ 1199-78) Пластмассы. Метод испытания на растяжение. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200004876> (дата обращения 03.04.2023)
6. Настройки печати PLA пластиком [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3d-m.ru/nastrojki-pechati-pla-plastikom/#attachment%20wp-att-22485/0/> (дата обращения 03.04.2023)
7. Филамент PETG: обзор, пошаговые настройки, возникшие проблемы и их решение [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3dtoday.ru/blogs/bestfilament/petg-filament-an-overview-stepbystep-settings-problems-and-their-solut> (дата обращения 03.04.2023)
8. Заполнение в 3D-печати [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3dgram.ru/zapolnenie-pri-3d-pechati/> (дата обращения 03.04.2023)
9. Разрывная машина И1158М – Точприбор-КБ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.tochpribor-kb.ru/Разрывная\\_машина\\_И1158М](https://www.tochpribor-kb.ru/Разрывная_машина_И1158М) (дата обращения 03.04.2023)

УДК 620.193

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ИЗ МИКРОКАПСУЛ

**Андреева С.А.**

студент 2-го курса магистратуры, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Тюрина С.А.**

к.т.н., доцент, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Дальская Г.Ю.**

к.т.н., доцент, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В данной работе была изучена кинетика высвобождения ОЭДФК из микрокапсул и доказана эффективность применения микрокапсулирования как метода защиты от коррозии и осадкообразования.*

***Ключевые слова:** микрокапсулирование, гибридные частицы, ингибирование коррозии*

## STUDY OF THE KINETICS OF THE RELEASE OF FUNCTIONAL ADDITIVES FROM MICROCAPSULES

**Andreeva S.A.**

1st year master's student, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**Tyurina S.A.**

Ph.D., Associate Professor, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Dalskaya G.Yu.**

Ph.D., Associate Professor, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Abstract.** In this work, the kinetics of the release of HEDPA from microcapsules was studied and the effectiveness of microencapsulation as a method of protection against corrosion and sedimentation was proved.

**Keywords:** microencapsulation, hybrid particles, corrosion inhibition

### Введение

Натриевые соли фосфоновых кислот (фосфонаты) широко используются для целей водоподготовки на промышленных предприятиях. Применение неподготовленной воды (речной или артезианской) приводит к образованию накипи на поверхностях теплообменников. Впервые применение фосфонатов для предотвращения осадкообразования в виде оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) было внедрено на тепловых электростанциях. [1]

Метод обработки воды ОЭДФК описан в "Руководящих указаниях по стабилизационной обработке охлаждающей воды в оборотных системах охлаждения с градирнями оксиэтилендифосфоновой кислотой". Обработка воды ОЭДФК позволяет поддерживать предельно допустимую карбонатную жесткость охлаждающей воды на уровне до 7,5 мг-экв/кг. В зависимости от значения предельной карбонатной жесткости концентрация ОЭДФК в воде составляет 0,25-2,0 мг/кг. Требуемая концентрация ОЭДФК в оборотной воде ( $q_{\text{ОЭДФК}}$ ) зависит от задаваемой предельно допустимой карбонатной жесткости и определяется по графику согласно рисунку 1. [2]

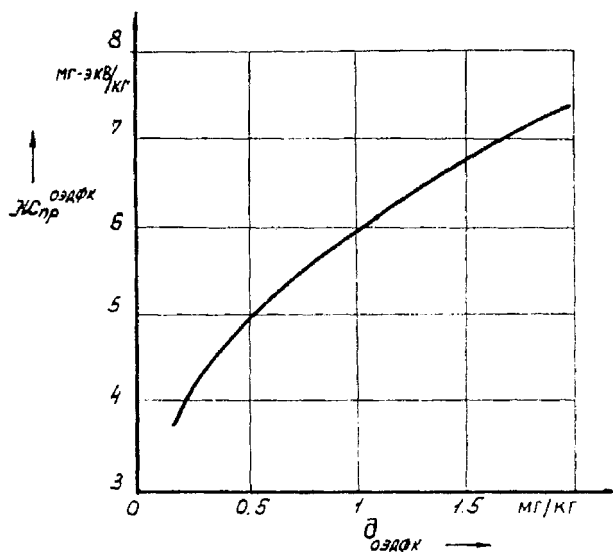


Рисунок 1 – Зависимость требуемой дозировки ОЭДФК от карбонатной жесткости циркуляционной воды

Традиционный метод обработки воды заключается в приготовлении и дозировании раствора ОЭДФК с помощью специальной установки, однако предотвращения осадкообразования можно добиться и с помощью «умных» покрытий, обеспечивающих постепенное поступание ОЭДФК в воду.

Целью данной работы является анализ кинетики высвобождения оксиэтилендифосфоновой кислоты из микрокапсул, составляющих функциональную основу современных антикоррозионных и антиосадкообразующих «умных» покрытий.



### Материалы и методы

Были получены микрокапсулы с оксидом алюминия в качестве носителя и эпоксидным покрытием, соотношение  $Al_2O_3$ :ОЭДФК 5:1. При помощи лабораторного виброгрохота смесь микрокапсул разделили на фракции, дальнейшие исследования проводились на капсулах размером 50-63 мкм.

Поскольку ОЭДФК является четырехосновой слабой кислотой, возможно определять её концентрацию в растворе методом потенциометрии [3]. Измерения проводились на анализаторе жидкости «ЭКСПЕРТ-001», общий вид установки представлен на рисунке 2. Перед началом измерений проводилась калибровка по буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18.



Рисунок 2 – Установка для потенциометрического определения рН

Испытания проводились с построением градуировочных графиков по двум сериям растворов для уточнения зависимости между рН раствора и концентрацией ОЭДФК в дистиллированной воде и в 3% растворе хлорида натрия. Плотность растворов для удобства пересчета принимали равной 1 г/мл. Данные по градуировочным растворам представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений двух серий градуировочных растворов

№ раствора	1	2	3	4	5
Концентрация ОЭДФК, X мг/кг	0,25	0,5	1	1,5	2
рН дист. H <sub>2</sub> O	5,605	4,903	4,366	4,0855	3,887
рН 3% NaCl	6,010	5,386	4,824	4,325	4,127

Для исследования кинетики высвобождения отобрали 200, 267 и 300 мг микрокапсул и растворяли в 200 мл дистиллированной воды и в 3% раствора хлорида натрия. Измерение рН растворов производилось через различные временные промежутки.

Результаты и обсуждения

На рисунках 3 и 4 представлена калибровочная кривая для определения концентрации ОЭДФК по рН раствора с уравнением кривой и величиной достоверности аппроксимации.

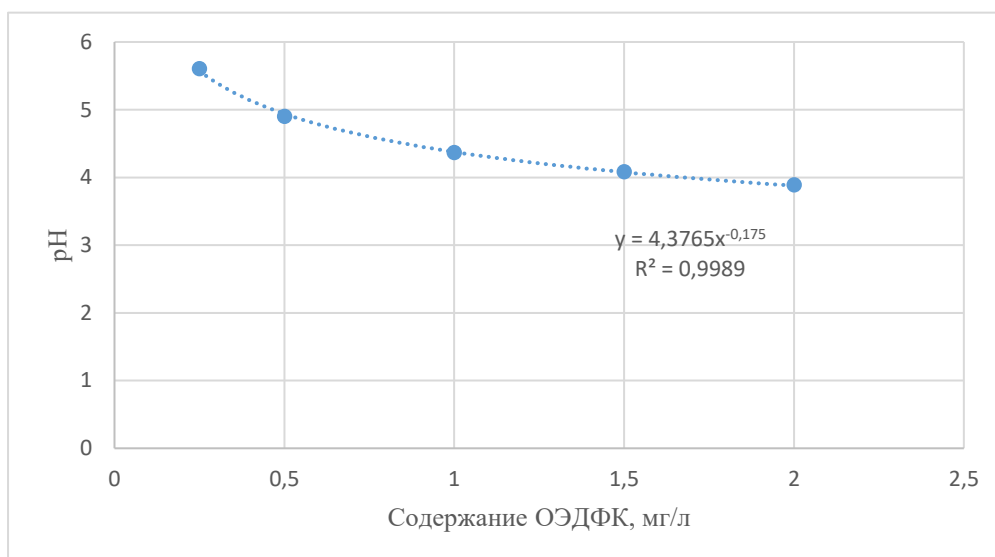


Рисунок 3 – Зависимость pH от концентрации ОЭДФК в дистиллированной воде

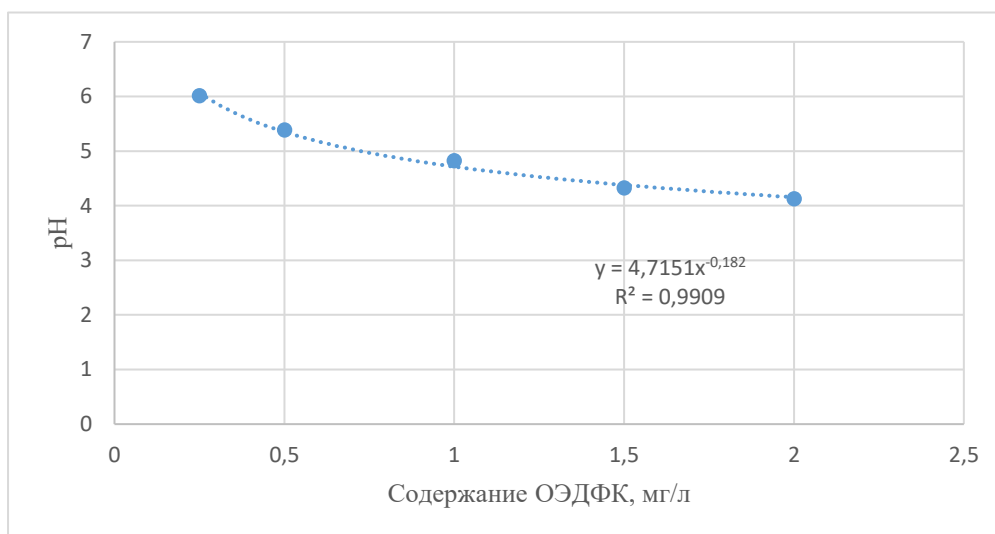


Рисунок 4 – Зависимость pH от концентрации ОЭДФК в 3% растворе NaCl

Уравнение функции было использовано для определения количества высвобождающейся из микрокапсул ОЭДФК и построения графика кинетики высвобождения, представленного на рисунках 5 и 6. Также была проанализирована массовая доля высвобожденной ОЭДФК, определяемая по формуле:

$$\omega = \frac{X_{\text{ОЭДФК}} \times 0,2}{m} \times 100\%,$$

Где  $X_{\text{ОЭДФК}}$  - концентрация оксиэтилидендифосфоновой кислоты в растворе, мг/кг

0,2 - масса раствора, кг

m - масса исходной навески микрокапсул, мг

По массовой доле ОЭДФК построили график эффективности высвобождения, представленный на рисунках 7 и 8.

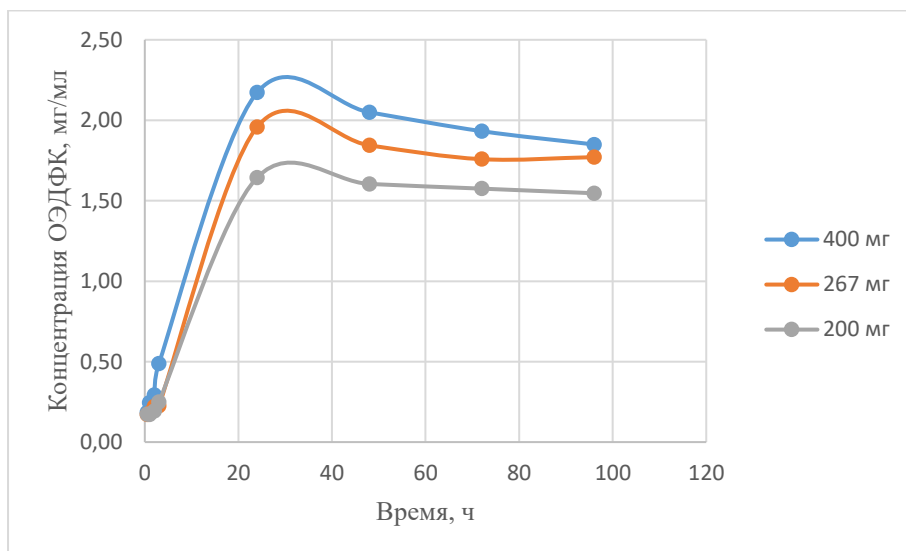


Рисунок 5 – Количество высвобождающейся ОЭДФК в дистиллированной воде

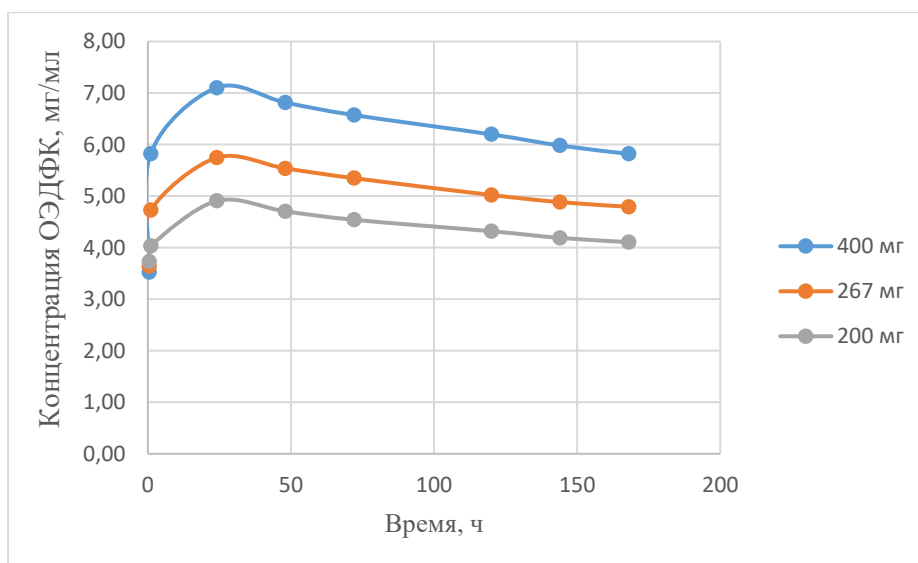


Рисунок 6 – Количество высвобождающейся ОЭДФК в 3% растворе NaCl

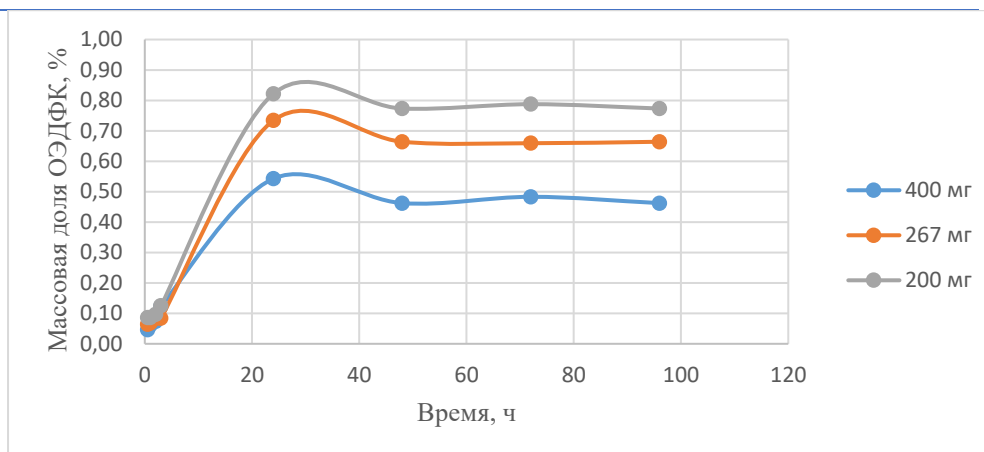


Рисунок 7 – Эффективность высвобождения ОЭДФК в дистиллированной воде

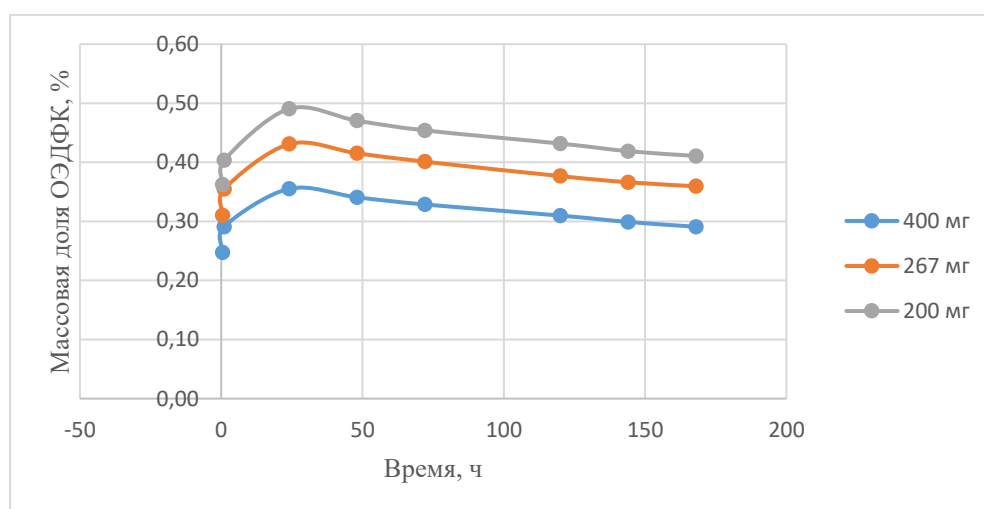


Рисунок 8 – Эффективность высвобождения ОЭДФК в 3% растворе NaCl

### Выводы

В ходе данной работы было показано, что кривая кинетики высвобождения ОЭДФК имеет пик в точке 24 часа после начала растворения в обеих средах. Следующее за ним снижение рН, а соответственно и концентрации функциональной добавки может быть связано с взаимодействием с эпоксидной оболочкой микрокапсул, а также процессами обратной сорбции в поры носителя и самоассоциации. В 3% растворе NaCl концентрация снижается с большей скоростью, что можно объяснить возможностью анионов ОЭДФК к комплексообразованию с ионами щелочных металлов [3].

Характер кривой позволяет судить о стабилизации концентрации ОЭДФК в пределах рабочей концентрации, что подтверждает эффективность микрокапсулирования как метода защиты от коррозии и накипеобразования. Также отмечается, что количество выделяющейся ОЭДФК прямо пропорционально массе навески микрокапсул в растворе, однако эффективность высвобождения при этом снижается.

Результаты исследования планируется использовать при создании функциональных покрытий и модифицированных материалов для аддитивного производства для расчета необходимого количества внедряемых микрокапсул и определения эффективности высвобождения

функциональной добавки из них.

**Список использованных источников:**

1 Бахвалов А.В. Определение содержания фосфонатов в технологической воде косвенным колориметрическим методом с применением двух градуировочных зависимостей // Проблемы Науки. 2021. №11 (168). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-soderzhaniya-fosfonatov-v-tehnologicheskoy-vode-kosvennym-kolorimetricheskim-metodom-s-primeneniem-dvuh-graduirovochnyh> (дата обращения: 10.04.2023).

2. Методические указания по предотвращению образования минеральных и органических отложений в конденсаторах турбин и их очистке РД 34. 22. 501-87

3. Мусин Делюс Рафкатович, Рубанов Алексей Владимирович, Девятов Федор Владимирович Кислотно-основные свойства 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) в водных растворах // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2011. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kislotno-osnovnye-svoystva-1-gidroksietilidendifosfonovoy-kisloty-oedfk-v-vodnyh-rastvorah> (дата обращения: 10.04.2023).

УДК 539.217.1

## МЕТОДИКА АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ

**Рашутин Н.А.**

Аспирант кафедры «Цифровых и аддитивных технологий» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Безель Ф. Б.**

Студент кафедры «Цифровых и аддитивных технологий» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Тюрина С.А.**

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Цифровых и аддитивных технологий» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Демин В. Л.**

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Цифровых и аддитивных технологий» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Данная работа посвящена изучению пористости структуры  $Al_2O_3$  с последующим анализом распределения и глубины пор при помощи прибора «Поромер» ЭкогеосПром и программы для обработки и анализа изображений ImageExpert Pro 3.7.*

***Ключевые слова:** пористость,  $Al_2O_3$ , структура, влажность, микрокапсулирование.*

## METHODS OF ANALYSIS OF STRUCTURAL FEATURES OF MATERIALS

**Rashutin N.A.**

Postgraduate student of the Department of "Digital and Additive Technologies" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Bezel F. B.**

Student of the Department of "Digital and Additive Technologies" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Tyurina S.A.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Digital and Additive Technologies at the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Annotation.** *This work is devoted to the study of the porosity of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure with subsequent analysis of the distribution and depth of pores using the EcogeosProm Poromer device and ImageExpert Pro 3.7 image processing and analysis software.*

**Keywords:** *porosity, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, structure, humidity microcapsulation.*

### **Введение**

На сегодняшний день коррозия металла является одной из серьезных проблем различных отраслей промышленности, таких как химическая, энергетическая, автомобильная и авиакосмическая. В результате воздействия агрессивных сред (сухих газов, вод с высоким содержанием солей и пр.) множество металлических конструкций подвергается коррозионному разрушению, что приводит к экономическим потерям.

Методы борьбы с коррозией можно разделить на следующие группы:

1. Электрохимические методы, основанные на наложении отрицательного потенциала на защищаемую поверхность металла;
2. Изменение состава среды;
3. Нанесение защитных покрытий [1].

Среди существующих методов предотвращения и снижения скорости коррозионных процессов выгодно выделяется способ нанесения защитного полимерного покрытия, содержащего микрокапсулы с ингибитором коррозии [2].

Применение технологии микрокапсулирования позволяет значительно упростить процесс подготовки рецептуры защитного ЛКП, поскольку до определенного момента не происходит взаимодействия содержащихся в капсулах функциональных веществ и материала покрытия.

Микрокапсулирование представляет собой процесс заключения функционального вещества в оболочку капсулирующего материала. Микрокапсулы могут быть двух видов: открытые (твердая частица с развитой пористостью с внедрённой в поры добавкой) и закрытые (жидкое или твердое ядро в полимерной оболочке). Размер капсул может иметь размеры от нескольких нанометров до сотен микрон и зависит от применяемого метода капсулирования.

Одной из важнейших характеристик открытых микрокапсул является количество содержащихся в них функциональных добавок, выполняющих функцию ингибитора коррозии. Основой для функциональных добавок при микрокапсулировании является Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе рассмотрена методика определения глубины и распределения пор оксида алюминия с использованием современных средств анализа пористости материала, а также специализированного программного обеспечения.

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Пористостью называют долю объёма пор (открытых или закрытых) в общем объёме пористого тела. Микроскопические поры и трещины являются характерными трехмерными дефектами для широкого круга твердых тел [3]. На сегодняшний день пористость широко применяется в различных областях: в медицине пористость играет важную роль в биоматериалах, используемых при реконструкции костей и зубов [4]; в геологии определение пористости помогает с определением свойств горных пород [5].

**Цель работы** – обосновать и применить метод анализа поверхностных и глубинных структур  $Al_2O_3$ .

### Результаты работы и их обсуждение.

Образцы для определения коэффициента открытой пористости и плотности образцов представляют собой шарики из оксида алюминия со средним диаметром ~6мм. Исследуемые образцы загружались в камеру КП-01 объемом  $19,690 \text{ см}^3$ , после чего в камеру подавался азот, посредством которого определялся объем твердой фазы в замкнутом пространстве по закону Бойля-Мариотта. Общий вид прибора представлен на рисунке 1. Результаты измерений приведены в таблице 1.



Рисунок 1 – общий вид прибора «Поромер» фирмы ЭкогеосПром

Таблица 1. Результаты измерений

Данные образцов		Результаты испытания				
$V_{\text{образца}}, \text{ см}^3$	$m_{\text{образца}}, \text{ г}$	$V_{\text{тв. фазы}}, \text{ см}^3$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3$	Пористость, %	Плотность, $\text{г/см}^3$	Минералогическая плотность, $\text{г/см}^3$
10	14,931	5,215	4,785	47,852	1,4896	2,8565
		5,307	4,693	46,931	1,4896	2,80691
		5,348	4,652	46,516	1,4896	2,78514



## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

		5,327	4,673	46,725	1,4896	2,79608
		5,29	4,71	47,096	1,4896	2,81566
		5,335	4,665	46,649	1,4896	2,79208

Дальнейшие, более подробные измерения пористости были проведены посредством программы ImageExpert Pro 3.7 (рисунок 2) на изображениях, полученных методом электронной сканирующей микроскопии: на них определялась концентрация пор на единицу площади поверхности, средний размер пор и их глубина. Данные по результатам исследования образцов представлены в таблице (2).

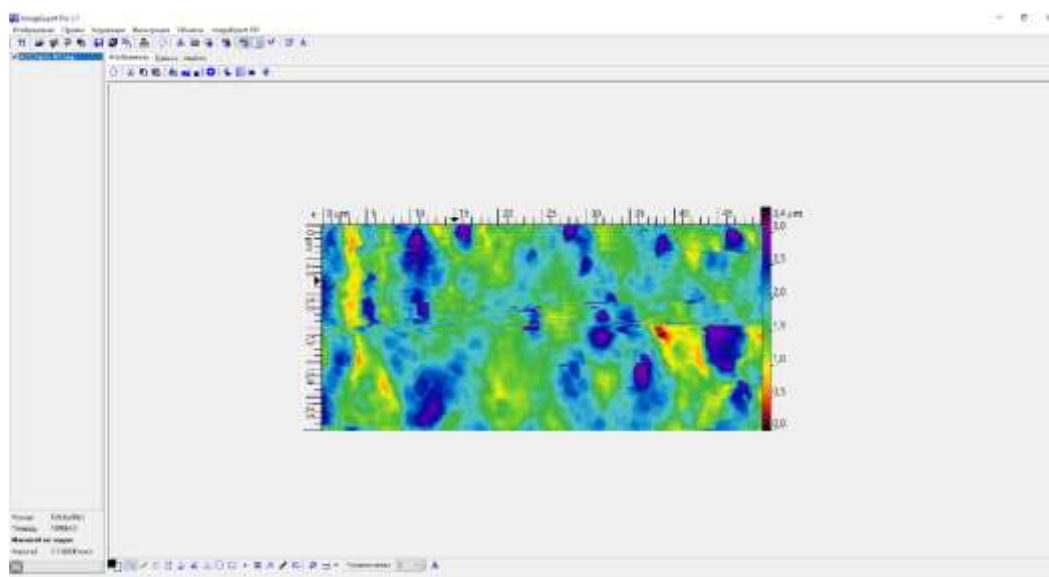


Рисунок 2 – общий вид программы ImageExpert Pro 3.7

Таблица 2. Сводная таблица для всех образцов.

Номер образца	Размер пор, $\mu\text{m}$	Цвет	Доля, занимаемая порами, %
1	1,0 - 1,75	Зеленый	36,836
	1,75 - 2,25	Переходный	48,422
	2,25 - 3	Синий	12,79
2	1,75 - 2,25	Зеленый	48,235
	2,25 - 2,75	Переходный	21,108
	2,75 - 3,5	Синий	3,871
3	1,0 - 0,7	Зеленый	37,099
	1,2 - 1,0	Переходный	28,091
	1,2 - 1,6	Синий	3,507
4	2,1-1,5	Зеленый	8,881
	2,5-2,1	Переходный	18,048
	3,7-2,5	Синий	12,636

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

5	0,7-1,2	Зеленый	45,201
	1,7-1,2	Переходный	14,448
	2,0-1,7	Синий	10,193

### Вывод

Рассмотрена методика определения распределения и глубины пор шариков из оксида алюминия с использованием программы ImageExpert Pro 3.7, на которой производился анализ изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе, а также прибора Поромер ЭкогеосПром.

Данная методика будет полезна как для антикоррозионной защиты (микрокапсулирование), так и в областях промышленности, где пористость материала является исключительно важной характеристикой, например, в медицине или геологии.

### Список использованных источников

1. Стаханова Яна Александровна Способы борьбы с коррозией сталей // Наука, образование и культура. 2019. №3 (37). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sposoby-borby-s-korroziey-staley> (дата обращения: 21.05.2023).
2. [https://yandex.ru/patents/doc/RU2358036C1\\_20090610](https://yandex.ru/patents/doc/RU2358036C1_20090610)
3. Черемской П.Г., Слезов В.В., Ветехтин В.И. Поры в твердом теле М.: Энегоатомиздат, 1990. 373 с.
4. Николаенко В. П., Астахов Ю. С. Современные пористые материалы для изготовления орбитальных имплантатов // Офтальмол. ведомости. 2008. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-poristye-materialy-dlya-izgotovleniya-orbitalnyh-implantatov> (дата обращения: 04.05.2023).
5. Конторович А.Э., Родякин С.В., Бурштейн Л.М., Костырева Е.А., Рыжкова С.В., Ян П.А. Пористость и нефтенасыщенность пород баженовской свиты // Геология нефти и газа. 2018. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poristost-i-neftenasyschennost-porod-bazhenovskoy-svity> (дата обращения: 04.05.2023).

УДК 303.092.52

## НЕКОТОРЫЕ ИННОВАЦИИ В ДИСКРЕТНОЙ МАТЕМАТИКЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЦИФРОВЫМ И АДДИТИВНЫМ ТЕХ- НОЛОГИЯМ

Выборнов А.Н.

Юдин Г.А.

Тюрина С.А.

Демин В.Л.

ИПТИП РТУ МИРЭА

**Аннотация.** Предлагаются инновации в дискретной математике применительно к цифровым и аддитивным технологиям. Предлагается использование нового метода построения алгебраической нормальной формы булевой функции, а также удобного критерия линейности булевой функции.

**Ключевые слова:** булева функция, полином Жегалкина, линейность булевой функции, функциональная полнота системы булевых функций

## SOME INNOVATIONS IN DISCRETE MATHEMATICS AS APPLIED TO DIGITAL AND ADDITIVE TECHNOLOGIES

Vybornov A.N.

Yudin G.A.

Tyurina S.A.

Demin V.L.

IPTP RTU MIREA

**Annotation.** Innovations in discrete mathematics are proposed in relation to digital and additive technologies. It is proposed to use a new method for constructing an algebraic normal form of a Boolean function, as well as a convenient criterion for the linearity of a Boolean function.

**Keywords:** Boolean function, Zhegalkin polynomial, linearity of a Boolean function, functional completeness of a system of Boolean functions

Полиномиальные системы являются основными инструментами для решения сложных задач науки и техники, таких как робототехника, искусственный интеллект и обработка сигналов. С первых дней цифровой эры булевы переменные были основой компьютерных операций. Применение общих алгебраических методов к булевой алгебре теперь используется как метод решения сложных систем булевых уравнений, которые раньше предназначались только для решения с использованием методов булевой логики.

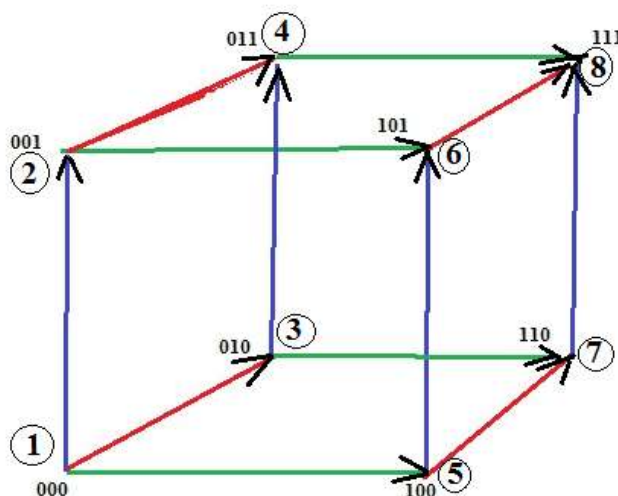
## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Полиномы Жегалкина, также известные как алгебраическая нормальная форма булевой функции ([2]) или разложение Рида-Мюллера, ([4], [5], [6]), являются способом представления булевых функций. Для каждой булевой функции однозначно определен ее полином Жегалкина.

Можно предложить новый метод построения полинома Жегалкина. Опишем его для функции 3-х переменных. Метод может быть распространен на случай функции большего числа переменных.

Определим частичный порядок на бинарных наборах:

Бинарный набор  $a_1 a_2 a_3 \geq b_1 b_2 b_3$ , если  $a_i \geq b_i$  для  $i = 1, 2, 3$ .  
Этот порядок хорошо виден на бинарном кубе (порядок указан стрелками):



Здесь мы видим, что набор 8 больше всех остальных, наборы 4, 6 и 8 больше чем набор 2 и т. д.

Изложим теперь быстрый способ получения полинома Жегалкина.

- 1) Запишем таблицу истинности функции.
  - 2) Напишем столбец монотонных конъюнкций, соответствующих бинарным наборам (см. пример). Порядок его формирования ясен из примера.
  - 3) Находим самую верхнюю единицу в столбце значений функции. Отмечаем кружком эту единицу – тем самым определяем набор, напротив которого стоит эта единица.
  - 4) Прибавим единицу ко всем значениям функции в наборах больше либо равных отмеченному набору (сложение по модулю 2), результаты записываем в новый столбец. Остальные значения столбца переписываем в новый столбец без изменений.
  - 5) В новом столбце находим самую верхнюю единицу и повторяем действия 3) и 4) пока не получим столбец из нулей.
- Искомый полином Жегалкина состоит из мономов, стоящих в отмеченных строках (см. пример)

	X1	X2	X3			$f$				
①	0	0	0	1	✓	1	0	0	0	0
②	0	0	1	X3	✓	0	1	0	0	0
③	0	1	0	X2	✓	0	1	1	0	0
④	0	1	1	X2X3		1	0	1	0	0
⑤	1	0	0	X1		1	0	0	0	0
⑥	1	0	1	X1X3		0	1	0	0	0
⑦	1	1	0	X1X2	✓	1	0	0	1	0
⑧	1	1	1	X1X2X3		0	1	0	1	0

$$f = 1 \oplus x_3 \oplus x_2 \oplus x_1 x_2$$

Обоснование метода основано на том, что в полиноме Жегалкина участвуют монотонные конъюнкции. По сути, мы накрываем множество единичных наборов интервалами, соответствующим монотонным конъюнкциям, так, чтобы, каждый единичный набор был покрыт нечетное число раз, а неединичные наборы оказались накрыты четное число раз.

Предлагаемый метод является одним из самых быстрых методов получения полинома Жегалкина. Этот метод требует меньше вычислений, чем известный метод В.П. Супруна ([1]). Кроме того знание и учет частичного порядка на бинарных наборах является полезным для быстрого установления наличия или отсутствия монотонности функции 3-х переменных.

Вторая важная инновация, которую мы здесь рассмотрим – это критерий линейности (аффинности) булевой функции. Мы сможем быстро отвечать на вопрос, линейна ли булева функция (содержит ли ее полином Жегалкина произведения переменных). Обычно для ответа на этот вопрос вычисляют полином Жегалкина данной булевой функции. Можно предложить простой и быстрый критерий линейности булевой функции без вычисления полинома Жегалкина.

Критерий линейности булевой функции

Пусть булева функция 3-х переменных, задана строкой ее значений на стандартно упорядоченных бинарных наборах:  $f = (e_1 e_2 e_3 e_4 e_5 e_6 e_7 e_8)$ .

## СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Эта функция будет линейной тогда и только тогда, когда для всей бинарной строки  $(e_1 e_2 e_3 e_4 e_5 e_6 e_7 e_8)$  и для ее первой половины  $(e_1 e_2 e_3 e_4)$  симметрично относительно середины расположенные значения функции равны, либо симметрично относительно середины расположенные значения функции противоположны



Таким образом, булева функция  $f$  будет линейна, если и только если будут выполнены условия а) и б):

$$\text{а) } \begin{cases} e_1 = e_4 \\ e_2 = e_3 \end{cases} \text{ или } \begin{cases} e_1 = \bar{e}_4 \\ e_2 = \bar{e}_3 \end{cases} .$$

$$\text{б) } \begin{cases} e_1 = e_8 \\ e_2 = e_7 \\ e_3 = e_6 \\ e_4 = e_5 \end{cases} \text{ , или } \begin{cases} e_1 = \bar{e}_8 \\ e_2 = \bar{e}_7 \\ e_3 = \bar{e}_6 \\ e_4 = \bar{e}_5 \end{cases} ,$$

Например, следующие булевы функции будут линейными:

$$f = (0 0 1 1 1 1 0 0) , f = (0 0 1 1 0 0 1 1) , f = (0 1 1 0 1 0 0 1) .$$

А следующие функции будут нелинейными:

$$f = (1 0 1 1 1 1 0 1) , f = (1 0 0 1 0 1 0 1) .$$

Предложенный критерий линейности может быть распространен на случай функции большего числа переменных.

Критерий линейности необходим при использовании теоремы Поста ([3]) при решении вопроса о функциональной полноте данного набора функций.

Отметим, в заключение, что в работе [7] **предлагаются инновации в некоторых других разделах дискретной математики.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Супрун. Табличный метод полиномиального разложения булевых функций // Кибернетика. — 1987. — № 1. — С. 116—117.
2. Жегалкин, Иван Иванович (1927). О технике вычислений предложений в символической логике. *Matematicheskii Sbornik (in Russian and French)*. Moscow, Russia. 34 (1): 9–28.
3. E. L. Post, *The two-valued iterative systems of mathematical logic*, Annals of Mathematics studies, no. 5, Princeton University Press, Princeton 1941,
4. Reed, Irving Stoy (September 1954). "A Class of Multiple-Error Correcting Codes and the Decoding Scheme". *IRE Transactions on Information Theory*. IT-4: 38–49.
5. Muller, David Eugene (September 1954). "Application of Boolean Algebra to Switching Circuit Design and to Error Detection". *IRE Transactions on Electronic Computers*. EC-3: 6–12.
6. Maxfield, Clive "Max" (2006-11-29). "Reed-Muller Logic". *Logic 101*. EETimes.
7. Vybornov, A.N., Rusakov, A.A. Some Innovations in a Short Course of Discrete Mathematics// Proceedings - 2022 2nd International Conference on Technology Enhanced Learning in Higher Education, TELE 2022, 2022, pp. 172–174

УДК 511.178

## МЕТОДЫ КОМБИНАТОРНОГО АНАЛИЗА В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Выборнов А.Н.  
Юдин Г.А.  
Тюрина С.А.  
Демин В.Л.  
ИПТИП РТУ МИРЭА

*Аннотация.* Рассматриваются методы перечислительной комбинаторики для классификации химических соединений и их изомеров. Предлагается единый удобный подход к рассмотрению и вычислению комбинаторных чисел, основанный на использовании двумерной индукции.

*Ключевые слова:* комбинаторный анализ в химии, теория Редфилда-Пойа, фуллерены, комбинаторные числа, двумерная индукция

## METHODS OF COMBINATORIAL ANALYSIS IN MODERN MATERIALS SCIENCE

Vybornov A.N.  
Yudin G.A.  
Tyurina S.A.  
Demin V.L.  
IPTP RTU MIREA

*Annotation.* The methods of enumerative combinatorics for the classification of chemical compounds and their isomers are considered. A single convenient approach to the consideration and calculation of combinatorial numbers based on the use of two-dimensional induction is proposed.

*Keywords:* combinatorial analysis in chemistry, Redfield-Polya theory, fullerenes, combinatorial numbers, two-dimensional induction

Методы перечислительной комбинаторики играют большую роль в развитии современной химии и материаловедении с середины прошлого века.

Отметим два основных направления применений комбинаторного анализа:

- 1) Применение комбинаторной теории Редфилда-Пойа ([6], [7]) для перечисления химических соединений и их изомеров [1].
- 2) Применение комбинаторного анализа при исследовании фуллеренов.

Первое направление активно развивается с середины прошлого века ([3], [4], [5]). Появились даже компьютерные математические пакеты для конструирования комбинаторных объектов (см. например, использование подпакета combstruct из пакета MAPLE в работе [8])



для перечисления алкенов). В теории Пойа используется вычисление группового индекса при рассмотрении группы симметрий ([9]).

Активное развитие второго направления происходит лишь последние 2-3 десятилетия. Теорема Эйлера для плоских графов (и многогранников) позволила заключить, что молекула фуллерена (если она имеет форму выпуклого многогранника) может иметь лишь ровно 12 пентагональных граней. Дальнейшее изучение расположения пентагональных граней среди гексагональных приводит к необходимости комбинаторного анализа разбиений числа 12 ([12], [13], [14]).

Вышесказанное позволяет отметить необходимость включения изучения комбинаторного анализа, центрального раздела курса дискретной математики, в основной курс подготовки химиков и материаловедов, что также отмечено в работах [2] и [11]. При этом изучаются так называемые *комбинаторные числа*, такие как число перестановок, число размещений, число сочетаний (см. [10]), числа Стирлинга второго и первого рода, числа Лаха и другие. Можно предложить единый удобный подход к рассмотрению этих комбинаторных чисел в дискретной математике, основанный на применении так называемой двумерной индукции ([15]) и двумерных рекуррентных соотношений.

Например, используя легко доказываемое рекуррентное соотношение для чисел Стир-

линга второго рода:  $S_n^k = k \cdot S_{n-1}^k + S_{n-1}^{k-1}$ , и начальные значения при  $n = 1$  и  $k = 1$ , мы можем легко заполнять таблицу значений и доказывать свойства чисел Стирлинга второго рода. Прямое их вычисление гораздо менее комфортно.

<b>n \ k</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>1</b>	1	0	0	0	0	0	0	0
<b>2</b>	1	1	0	0	0	0	0	0
<b>3</b>	1	3	1	0	0	0	0	0
<b>4</b>	1	7	6	1	0	0	0	0
<b>5</b>	1	15	25	10	1	0	0	0
<b>6</b>	1	31	90	65	15	1	0	0
<b>7</b>	1	63	301	350	140	21	1	0
<b>8</b>	1	127	966	1701	1050	266	28	1

Аналогично рекуррентное соотношение для количеств разбиений натурального числа

$P_k(n) = P_k(n-k) + P_{k-1}(n-1)$  позволяет построить соответствующую таблицу значений. Здесь прямых формул для количеств разбиений нет.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А. Серафимов, А.К. Фролова, В.М. Раева ИЗОМЕРИЯ КАК ОБЩЕНАУЧНОЕ ПОНЯТИЕ Вестник МИТХТ, 2011, т. 6, № 6
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Использование топологии и теории графов в преподавании химии //Материалы VII Межвуз.научно-методической конференции "Проблемы совершенствования содержания и методики обучения." Тверь: ТвГУ, 1994. С.135-137.
3. Balaban A.T. Application of group theory in chemistry // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1985. V. 25, № 3. P. 334 343.
4. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г.,Басалаева П.С. Комбинаторный анализ в химии // Тезисы докл. 3-ей Всероссийской конф. "Молекулярное моделирование."М.;ГЕОХИ РАН,2003. С.98.
5. Hansen P.J., Lurs P.C. Chemical applications of graph theory. Part II. Isomer enumeration //J. Chem. Educ. 1988. V. 65, № 8. P. 661-664.
6. G. Pólya; R. C. Read (1987). Combinatorial Enumeration of Groups, Graphs, and Chemical Compounds. New York: Springer-Verlag.
7. Redfield, J. Howard (1927). "The Theory of Group-Reduced Distributions". American Journal of Mathematics. 49 (3): 433–455.
8. Frederic Chyzak Enumerating alcohols and other classes of chemical molecules, an example of Pólya theory
9. Виноградова М.Г. Папулова Д.Р. Артемьев А.А. ТЕОРИЯ ГРАФОВ В ИССЛЕДОВАНИИ КОРРЕЛЯЦИЙ "СТРУКТУРА – СВОЙСТВО" Успехи современного естествознания. – 2006. – № 11 – С. 37-38
10. В.М.Смоляков, Д.В. Соколов, Д.Ю.Нилов, В.В.Гребешков Карбометаллические производные борводородов  $C_{1v}$  и  $C_{5v}$ : перечисление и идентификация изомеров замещения и схема расчета свойств  $C_{5v}$  на основе чисел треугольника Паскаля, Журнал структурной химии, 2013, том 54 №1 с.57-65
11. Mathematical Chemistry! Is It? And if so, What Is It? Douglas J. Klein <https://www.hyle.org/journal/issues/19-1/klein.pdf>
12. Chihaiia, V.; Neacsu, A. Mathematical Chemistry Approaches for Computer-Aid Design of Free-Shaped Structures in Architecture and Construction Engineering. Mathematics 2022, 10,
13. The topology of fullerenes Peter Schwerdtfeger, Lukas N Wirz, and James Avery Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci. 2015 Jan; 5(1): 96–145.
14. Sizes of Pentagonal Clusters in Fullerenes Nino Bašić, Gunnar Brinkmann, Patrick W. Fowler, Tomaž Pisanski, and Nico Van Cleemput <https://arxiv.org/pdf/1703.05716.pdf>
15. Vybornov, A.N., Rusakov, A.A. Some Innovations in a Short Course of Discrete Mathematics// Proceedings - 2022 2nd International Conference on Technology Enhanced Learning in Higher Education, TELE 2022, 2022, pp. 172–174

УДК 620.197.3

## ПРИМЕНЕНИЕ ЗЕЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРАКТИКЕ ПРО- ТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Макарова А.В.**

аспирант 1-го курса ИПТИП РТУ МИРЭА

**Тюрина С.А.**

К.т.н., доцент ИПТИП РТУ МИРЭА

**Демин В.Л.**

К.т.н., доцент ИПТИП РТУ МИРЭА

*Аннотация.* В работе представлен обзор разработок антикоррозионных покрытий в области экологически безопасных решений, таких как ингибиторы коррозии на биологической основе, «умные» добавки, микрокапсулирование и супергидрофобные покрытия.

*Ключевые слова:* коррозия; агрессивная среда; защитные покрытия; экологически безопасные решения.

## APPLICATION OF GREEN TECHNOLOGIES IN THE PRACTICE OF ANTICORROSIVE PROTECTION

**Makarova A.V.**

Graduate student of the 1st year of IPIP RTU MIREA

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Tyurina S.A.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Demin V.L.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Annotation.** *The paper presents an overview of the development of anticorrosive coatings in the field of environmentally friendly solutions, such as biologically based corrosion inhibitors, "smart" additives, microcapsulation and superhydrophobic coatings.*

**Keywords:** *corrosion; aggressive environment; protective coatings; environmentally friendly solutions.*

Одной из актуальных научно-технических задач является исследование процессов коррозии и разработка комплекса мероприятий по защите металлических изделий и конструкций. Затраты и невозможность природных ресурсов подчеркивают необходимость научных исследований в этой области.

В большинстве отраслей промышленности, чьи объекты состоят из металлических конструкций, неизменно присутствует проблема коррозии. Эта проблема порождает очень важные материальные и экономические потери из-за частичной или полной замены оборудования и сооружений, а также ремонтных работ.

Атмосферная коррозия наносит заметный ущерб промышленному оборудованию, машинам, зданиям, сооружениям и коммуникациям. Экономические затраты определяются не только прямыми потерями, связанными со стоимостью прокорродировавшего металла, но и косвенными (стоимостью ремонтных работ, убытками за счет временного прекращения функционирования инженерных систем, затратами на предотвращение аварий), превышающими прямые в 2-4 раза. Потери материалов и коррозионные последствия настолько высоки, что в некоторых странах, таких как США и Англии, эти факторы оцениваются от 3 до 4% ВВП. По данным зарубежных источников, общие годовые расходы на борьбу с последствиями коррозии составляют до 3-5 % валового национального продукта. [1]

Российской Федерации, по данным О.И. Стеклова, только прямые потери от коррозии составляют до 12 % национального дохода и до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате по меньшей мере до 30 % ежегодно производимого металла. Наибольшие потери от коррозии несут: топливно-энергетический комплекс (29 %), сельское хозяйство (20 %), химия и нефтехимия (15 %), металлообработка (5 %). [2]

В настоящее время отрасли испытывают недостаток антикоррозионных составов. В условиях атмосферной коррозии давно широко и достаточно успешно пользуются популярностью консервационные материалы на масляной основе. Эффективность таких материалов во многом зависит от условий торможения электродных процессов и массопереноса ингибитора

сквозь масло к поверхности электрода, поэтому изучение этого вопроса является чрезвычайно важным.

Коррозия не только имеет экономические последствия, но и социальные, они затрагивают безопасность и здоровье людей, работающих в промышленности или живущих в близлежащих городах.

В настоящее время известно, что растения и их экстракты могут быть использованы для снижения скорости коррозии. Эта область исследований называется «зеленой химией», а вещества, соответственно «зелеными технологиями». [3]

Использование ингибиторов коррозии представляет собой один из наиболее экономичных способов уменьшения скорости коррозии, защиты металлических поверхностей от коррозии и сохранение промышленных объектов. Ингибитор коррозии представляет собой твердое или жидкое вещество, которое при добавлении в подходящую концентрацию в окружающую среду снижает скорость коррозии за счет снижения коррозионной активности окружающей среды. В настоящее время изучено огромное количество органических и неорганических веществ, которые оказывают влияние на скорость корродирования металлов в различных средах. На протяжении многих лет прилагались большие усилия для поиска подходящих ингибиторов коррозии органического происхождения в различных коррозионных средах. В кислой среде в качестве ингибиторов используются азотистые вещества и их производные, серосодержащие соединения, альдегиды, тиальдегиды, ацетиленовые соединения и различные алкалоиды, такие как папаверин, стрихнин, хинин и никотин. В нейтральных средах хорошими ингибиторами являются бензоаты, нитриты, хроматы и фосфаты. Ингибиторы уменьшают или предотвращают реакции между металлом и средой. Они снижают скорость коррозии за счет:

- адсорбция ионов/молекул на поверхности металла;
- увеличение или уменьшение анодной и/или катодной реакции;
- уменьшение скорости диффузии реагентов к поверхности металла;
- уменьшение электрического сопротивления поверхности металла.

Ингибиторы, которые часто просты в применении и имеют преимущество при применении на месте. [4]

Большинство синтетических органических ингибиторов коррозии, таких как азолы, амины и т. д., обладают отличной коррозионной стойкостью, но высокая стоимость и неразлагаемость препятствовали широкому использованию.

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

Зеленые ингибиторы коррозии или “экологически чистые ингибиторы” являются биоразлагаемыми соединениями и не содержат тяжелых металлов или других токсичных соединений.

Использование растительных экстрактов в качестве ингибиторов зеленой коррозии привлекло внимание научного сообщества. Например, полифенолы, извлеченные из различных растительных источников, использовались для улучшения антикоррозионных свойств покрытий, показывая многообещающие результаты. Монтойя и др. сообщил о разработке экологически чистого эпоксидного грунта с использованием «Pinus Radiata дубильные вещества», получаемые из отходов деревообрабатывающей и бумажной промышленности. Покрытие показало антикоррозионные характеристики, сравнимые с промышленными растворами. Ингибирующая активность экстракта объясняется его высокой антиоксидантной способностью, которая позволяет образовывать комплексы с поверхностью металла, создавая защитный слой, непроницаемый для внешних агентов. [5]

В последние годы золь-гель покрытия с добавлением ингибиторов, разработанные для замены покрытий для преобразования хромата, показывают реальные перспективы. Результаты показывают, что коррозионная стойкость золь-гель покрытий, содержащих  $\text{CeCl}_3$ , оказывается лучше, чем у чистых золь-гель покрытий и покрытий с добавлением МВТ, полученных электрохимическими методами. Однако, в отличие от хрома, золь-гель покрытия на основе силана в основном действуют как физический барьер, а не образуют химическую связь с подложкой. Чтобы замедлить процесс коррозии за счет эффекта самовосстановления, в пленку покрытия должны быть выделены ингибиторы. Среди ингибиторов редкоземельные элементы, как правило, считаются эффективными и нетоксичными в золь-гель покрытиях. Кроме того, некоторые органические ингибиторы, особенно гетероциклические соединения, эффективны в качестве медленно высвобождающихся ингибиторов в золь-гелевом покрытии. [6]

Покрытия на основе цеолитов характеризуются селективным усилением защиты от коррозии и путем добавления активной защиты к барьерной защите и называются «умными» покрытиями. Цеолиты представляют собой материалы природного или синтетического происхождения с хорошими сорбирующими свойствами. Они могут применяться в качестве ионообменных микро- и мезопористых наполнителей, которые действуют как нанокapsулы для ингибиторов коррозии в композитных покрытиях. Цеолитные носители могут быть легированы ингибиторами и заживляющими агентами. Если композитное покрытие локально повреждено

(например, из-за трещин или царапин), ингибитор, заключенный в его каркасной структуре, высвобождается, способствуя активному процессу самовосстановления.

Преимущества композитных покрытий с многофункциональными свойствами, такими как антимикробная и коррозионная стойкость, в сочетании с их применимостью к различным подложкам, делают цеолитные композитные покрытия надежной альтернативой традиционным антикоррозионным покрытиям в некоторых промышленных применениях в нетрадиционных и критических средах, таких как адсорбционные тепловые насосы и космические аппараты. [7]

Использование графена привлекательно благодаря его превосходным антикоррозионным свойствам; графен действует как «барьер» в покрытии, предотвращая проникновение коррозионных веществ и создавая канал для потока электронов между анодом расходного материала и подложкой в покрытии. Мирко Фаччини и Лоренцо Баутиста для достижения этих характеристик добавили графен в эпоксидные покрытия с высоким содержанием цинка, что обеспечило превосходную защиту от коррозии и снизило содержание цинка в составе эпоксидного грунта. [8]

Необходимое количество водного раствора оксида графена (GO) с содержанием твердого вещества 17,7 мас.% добавляли к обогащенной цинком эпоксидной грунтовке для получения покрытия GO/ZRC с содержанием GO 1 мас.%. [9]

Одним из наиболее перспективных методов повышения защитной способности покрытий является микрокапсулирование. Микрокапсулирование – это процесс заключения мелких частиц вещества в тонкую оболочку пленкообразующего материала. Микрокапсула с ингибитором коррозии, используемая для защиты металлических поверхностей, выполнена из инертного сорбента с полимерной оболочкой, в поры которого импергирован ингибитор коррозии, и/или покрыта полимерной оболочкой, полученной осаждением плёнкообразующего вещества из раствора. Способ позволяет повысить защиту от коррозии за счет длительного дозированного высвобождения ингибитора в процессе эксплуатации покрытия и неизменности свойств ингибитора в покрытии, а также увеличить адгезию и прочность покрытия, снизить расход ингибитора и локализовать избирательность его действия.

Практически всегда связь между супергидрофобными покрытиями и антикоррозионными свойствами прямая: если металл будет обладать супергидрофобными свойствами, то не будет и коррозии, потому что жидкость не будет фиксироваться на поверхности металла. Су-

## **СЕКЦИЯ 2. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

пергидрофобные полимерные покрытия могут быть получены путем включения функциональных групп с низкой поверхностной энергией в матрицу покрытия и включения наноматериалов для имитации эффекта лотоса (низкая смачиваемость (гидрофобность) поверхности) и увеличения шероховатости поверхности. Супергидрофобность также важна для защиты от обрастания, обледенения и биокоррозии, что делает это покрытие интересным для применения в тех областях, где требуется универсальность. По всем этим причинам супергидрофобные покрытия можно рассматривать как очень многообещающую стратегию для достижения экологически чистых антикоррозионных решений.

Основными областями применения подводных противообрастающих покрытий являются речные сооружения в пресноводных районах (например, гидроэлектростанции), портовые зоны с металлическими конструкциями, такими как плотины, шлюзы и причалы, а также морские сооружения в морской (или солоноватой) водной среде. Антиобрастающие покрытия часто наносятся поверх антикоррозионных защитных покрытий в некоторых случаях погружения, например, антиобрастающие покрытия с низким расходом топлива на судах и сетчатых садках, используемых в аквакультуре. Наконец, основными грунтовыми применениями являются погружение в заглубленные резервуары, стальные сваи, стальные трубы и катодная защита. Подходящие антикоррозионные покрытия могут быть разработаны для любого конкретного применения.

Экологически безопасные решения для защиты металлов от коррозии пользуются большим спросом практически во всех отраслях промышленности. Особенно для применения в очень суровых условиях, например, в прибрежных районах, требуются устойчивые технологии, которые могут работать также хорошо, как и традиционные технологии. В настоящее время на стадии исследования и разработки находится огромное количество экологически безопасных технологий морских антикоррозионных покрытий, среди которых наиболее важными являются:

- улучшенные покрытия с низким содержанием летучих органических соединений (например, с высоким содержанием твердых веществ, не содержащие растворителей) и УФ-отверждаемые покрытия, а также покрытия на водной основе с лучшими характеристиками;
- антикоррозионные покрытия, включающие полимерные смолы на биологической основе и природные соединения, такие как ингибиторы коррозии;
- добавление нетоксичных соединений, таких как неизоцианатные полиуретанмочевинные (NIPUU), нетоксичные ионообменные, графеновые или соли магния в качестве замены



обычных токсичных антикоррозионных средств, таких как цинковые, хроматы и фосфаты цинка;

- биоразлагаемые покрытия.

Актуальным направлением противокоррозионной науки является поиск нетоксичных и безопасных веществ, которые способны эффективно защищать металлы от коррозии. Например, для защиты цинка и оцинкованной стали используется хроматирование, но шестивалентный хром является очень токсичным веществом и его использование было ограничено еще в 2007 году. Поэтому поиск новых эффективных противокоррозионных покрытий и безопасных для окружающих является актуальной задачей, не теряющей своей значимости в настоящее время.

Список использованных источников:

1. Ивановский В. Н. «Теоретические основы процесса коррозии нефтепромышленного оборудования», 2010 г.;
2. Шатов А. П., Ступников В. П., Стеклов О. И. «Сварка и ремонт металлических конструкций с противокоррозионными покрытиями.», 2009 г.;
3. Эудок У., Фэй О. «Последние разработки и области применения защитных силиконовых покрытий», 02 июня 2017 г.;
4. Л.Ф. Монтойя, Д. Контрерас «Исследование антикоррозионных покрытий на основе высокомолекулярных и низкомолекулярных полифенолов, выделенных из коры сосны лучистой», 20 ноября 2018 г.
5. Амида Рани и Бхарати Бай Дж. Басу «Зеленые ингибиторы для защиты металлов и сплавов от коррозии: обзор», 26 сентября 2011 г.;
6. Хадиджа М. Эмран, Шимаа М. Али и Хамед А. Аль Лехайби «Зеленые методы борьбы с коррозией», 20 декабря 2017 г.
7. Луиджи Калабрезе, Эдоардо Провербио «Краткий обзор антикоррозионных свойств золь-гелевых цеолитных покрытий», 24 июня 2019 г.;
8. Мирко Фаччини, Лоренцо Баутиста «Экологически чистые антикоррозионные полимерные покрытия», 12 апреля 2021 г.;
9. Шуай Тенг, Ян Гао «Восстановленный цинком оксид графена для улучшенной защиты от коррозии эпоксидных покрытий с высоким содержанием цинка», 20 июля 2018 г.

УДК 620.197.3

## МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

**Рашутин Н.А.**

аспирант кафедры «Цифровых и аддитивных технологий» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Тюрина С.А.**

кандидат технических наук, доцент кафедры «Цифровых и аддитивных технологий» Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

*Аннотация.* Работа посвящена анализу механизмов изменения антинакипных и антикоррозионных свойств защитных полимерных покрытий при добавлении в их состав различных модифицирующих добавок.

*Ключевые слова:* накипно-коррозионные отложения, структура, модифицирующие добавки, коррозия, теплоэнергетическое оборудование

## MECHANISMS OF CHANGING THE PROTECTIVE PROPERTIES OF POLYMER COATINGS WHEN USING MODIFYING ADDITIVES

**Rashutin N.A.**

Postgraduate student of the Department of "Digital and Additive Technologies" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

**Tyurina S.A.**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Digital and Additive Technologies at the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of RTU MIREA

***Annotation.** The work is devoted to the analysis of the mechanisms of changing the anti-scale and anti-corrosion properties of protective polymer coatings when various modifying additives are added to their composition.*

***Keywords:** scale-corrosion deposits, structure, modifying additives, corrosion, thermal power equipment*

### Введение

На сегодняшний день во многих отраслях промышленности, в особенности в энергетическом секторе, активно используется различное теплообменное оборудование, предназначенное для реализации процессов теплообмена жидких и газообразных сред [1]. Одними из наиболее распространённых типов теплообменников являются кожухотрубные теплообменные аппараты, состоящие из кожуха (жесткого корпуса), перегородок, теплообменных трубок, уплотнительных прокладок и трубной решетки.

Зачастую в теплообменном оборудовании применяется вода с высоким содержанием примесей, которые при изменении условий среды осаждаются на теплопередающей поверхности в виде накипи или шлама. Образование отложений приводит к снижению теплопроводности оборудования, а в последствии может привести к полной остановке его работы. Существующие методы борьбы с этим явлением принято разделять на три основные группы: водоподготовка, механическая очистка и обработка теплопередающей поверхности. Наиболее перспективным методом является нанесение защитных полимерных покрытий, замедляющих процесс накопления отложений.

Функциональные добавки представляют собой химические соединения, которые добавляют в полимерные покрытия для изменения их свойств. Эти добавки могут улучшить адгезию, гибкость и долговечность защитных покрытий, а также повысить их устойчивость к коррозии и образованию накипи. Некоторые примеры функциональных добавок включают ингибиторы коррозии, средства против образования накипи и биоциды.

Ингибиторы коррозии представляют собой химические соединения, которые добавляют в покрытия для снижения скорости коррозии. Эти соединения работают, образуя защитный слой на поверхности металла, который замедляет процесс коррозии. Агенты против накипи представляют собой химические соединения, которые добавляют в покрытия для предотвращения образования накипи. Эти соединения изолируют образующие накипь ионы, предотвращая их осаждение из раствора и образование накипи.

Биоциды — это химические соединения, которые добавляют в покрытия для предотвращения роста микроорганизмов, таких как бактерии и грибки, которые могут способствовать коррозии и образованию накипи.

Функциональные добавки для модификации защитных полимерных покрытий представляют собой перспективную область исследований, которая находит применение во множестве областей промышленности. Несмотря на то, что данное исследование было сосредоточено на влиянии функциональных добавок на антикоррозионные и антинакипные свойства, существует большое количество других потенциальных преимуществ, которые эти добавки могут обеспечить.

Например, функциональные добавки также могут улучшать механические свойства покрытий, такие как их ударная вязкость и твердость [2]. Это может быть особенно полезным в тех областях промышленности, где подложка с покрытием подвергается механическим нагрузкам, например, в автомобильной промышленности.

Кроме того, функциональные добавки могут быть использованы для изменения оптических свойств покрытий, таких как их цвет и прозрачность [3]. Это может быть полезно в приложениях, где важна эстетика, например, в строительной отрасли.

Наконец, функциональные добавки также могут быть использованы для придания покрытиям других желаемых свойств, таких как способность к самовосстановлению или антимикробные свойства.

Одной из новых областей исследований в области функциональных добавок для защитных покрытий является использование нанотехнологий [4]. Наночастицы могут быть добавлены к полимерным покрытиям для улучшения их свойств, таких как повышение их твердости, устойчивости к царапинам и устойчивости к ультрафиолетовому излучению.

В аэрокосмической промышленности добавление в состав материала углеродных наночастиц (нанотрубки, фуллерены, астралены) позволяет повысить механические и эксплуатационные свойства, а также позволяет получить специальные свойства такие как: молниестойкость, электро- и теплопроводность [5].

Наночастицы также могут быть использованы для обеспечения других желаемых свойств, таких как теплоизоляция или электромагнитное экранирование, что делает их полезными в ряде других отраслей.

Однако при использовании наночастиц в полимерных покрытиях все еще существуют проблемы, которые необходимо решить. Эти проблемы включают проблемы с дисперсией и стабильностью наночастиц в полимерной матрице, а также опасения по поводу потенциальной токсичности некоторых наночастиц.

Еще одним важным аспектом функциональных добавок для защитных полимерных покрытий является их способность придавать свойства самовосстановления. Самовосстанавливающиеся покрытия обладают способностью устранять небольшие трещины или дефекты, которые могут возникнуть в течение срока службы покрытия, что может способствовать сохранению защитных свойств покрытия с течением времени.

Самовосстанавливающиеся покрытия могут быть получены за счет включения микрокапсул или микро/наночастиц, содержащих заживляющий агент, такой как смола или катализатор. Когда возникает трещина или дефект, микрокапсулы или частицы разрываются, высвобождая заживляющий агент, который затем вступает в реакцию, заполняя трещину или дефект.

Самовосстанавливающиеся покрытия также могут быть получены за счет использования обратимых химических реакций, таких как динамические ковалентные связи или надмолекулярные взаимодействия. Эти обратимые химические реакции могут помочь восстановить небольшие трещины или дефекты в покрытии, позволяя покрытию «исцелить» себя за счет восстановления разорванных связей.

В дополнение к свойствам самовосстановления функциональные добавки также могут использоваться для создания покрытий с другими улучшенными свойствами, такими как свойства самоочистки или защиты от биологического обрастания. Эти покрытия предназначены для предотвращения накопления грязи или биологического обрастания, которые со временем могут ухудшить характеристики покрытия.

Функциональные добавки также можно использовать для создания покрытий с улучшенными сенсорными свойствами, таких как покрытия, которые могут обнаруживать изменения температуры, влажности или других условий окружающей среды. Эти покрытия могут предоставить ценную информацию о состоянии подложки или окружающей среды.

Функциональные добавки также могут улучшить адгезию покрытия к подложке. Адгезия является важным свойством защитных покрытий, так как плохая адгезия может привести

к разрушению покрытия и коррозии подложки. Усилители адгезии, такие как силаны или титанаты, могут улучшить сцепление между покрытием и подложкой, делая покрытие более устойчивым к отслаиванию и отслаиванию.

Наконец, функциональные добавки также могут быть использованы для модификации оптических свойств защитных покрытий. Например, в покрытие могут быть добавлены пигменты или красители для придания цвета или улучшения стойкости покрытия к ультрафиолетовому излучению. Антиотражающие покрытия также могут быть разработаны путем включения материалов, которые уменьшают количество света, отражаемого поверхностью покрытия.

### **Выводы**

Рассмотрены применяемые на сегодняшний день модифицирующие добавки, а также принципы их воздействия на антикоррозионные и противонакипные свойства защитных покрытий.

Преимущества, которыми модификаторы наделяют защитные покрытия, как с точки зрения их уникальных свойств, так и устойчивости к агрессивным средам, а также улучшение механических свойств, делают их перспективной областью исследований в будущем.

Использование функциональных добавок в полимерных покрытиях может произвести революцию в области материаловедения, предлагая новые и инновационные решения широкого круга задач. Такие свойства модифицируемых покрытий, как эффект самовосстановления, делают их незаменимыми в теплоэнергетической области.

### **Список использованных источников**

1. Астановский, Д. Л., Астановский, Л. З., Сильман, М. А. «Применение теплообменных аппаратов нового поколения» Вестник международной академии холода, (3), с. 11-17.
2. Раббаниева Е.С., Гришин П.В., Катнов В.Е., Усманов И.В. "Разработка наноструктурированного композита на основе полифенилсилоксановой смолы и диоксида кремния" Вестник Казанского технологического университета, т. 20, №. 20, 2017, с. 46-48.
3. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Банул В.В., Кудряшов А.Ю. "Влияние наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных полимерных покрытий" Строительные материалы, №. 1-2, 2018, с. 39-44.
4. Каблов Евгений Николаевич. "Нанотехнологии - основа создания авиакосмических материалов XXI века" Инновации, №. 12, 2007, с. 67-70.
5. Теремин Сергей Викторович, Михайлов Андрей Гаррьевич, Слободина Екатерина Николаевна, and Васильев Алексей Викторович. "Образование отложений накипи на поверхностях нагрева в жаротрубных котлах" Омский научный вестник, №. 3 (153), 2017, с. 74-77.

УДК 621.315.61

## ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА С КОНЦЕВОЙ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ НА ПАРАМЕТРЫ ТОНКИХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК

**Воротынцев Д.А.**

аспирант, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Вишневский А.С.**

к.т.н., старший научный сотрудник,  
Научно-образовательный центр «Технологический центр» РТУ МИРЭА

**Серегин Д.С.**

к.т.н., начальник отдела,  
Научно-образовательный центр «Технологический центр» РТУ МИРЭА

**Воротилов К.А.**

д.т.н., профессор кафедры нанoeлектроники, директор,  
Научно-образовательный центр «Технологический центр» РТУ МИРЭА

***Аннотация.** В данной работе представлено сравнение тонких (co)полимерных пленок на основе 1,2-бис-(триметоксисил)этана (BTMSE) и 1-(триэтоксисил)-2-(диэтоксиметилсил)этана (TESDEMSE) при различной концентрации относительно метилтриметоксисилана (MTMS). Произведен анализ полученных эллипсометрических параметров, ИК-Фурье спектров, диэлектрической проницаемости и угла смачивания водой.*

***Ключевые слова:** low-k, TESDEMSE, MTMS, сополимерная тонкая пленка, ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопическая эллипсометрия, WCA, адсорбционная эллипсометрическая порометрия, диэлектрическая проницаемость, гидрофобизация*

## EFFECT OF A PRECURSOR WITH A TERMINATED METHYL GROUP ON THE PARAMETERS OF THIN POROUS FILMS

**Vorotyntsev D.A.**

Graduate student, Chair of nanoelectronics,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Vishnevskiy A.S.**

Ph.D., senior researcher, Research and Educational Center “Technological Center” of RTU MIREA

**Seregin D.S.**

Ph.D., head of department,  
Research and Educational Center “Technological Center” of RTU MIREA

**Vorotilov K.A.**

Sc.D., professor of Chair of nanoelectronics, director,  
Research and Educational Center “Technological Center” of RTU MIREA

**Annotation.** This paper presents a comparison of thin (co)polymer films based on 1,2-bis-(trimethoxysilyl)ethane (BTMSE) and 1-(triethoxysilyl)-2-(diethoxymethylsilyl)ethane (TESDEMSE) at different concentrations relative to methyltrimethoxysilane (MTMS). The obtained ellipsometric parameters, IR-Fourier spectra, dielectric constant, and water contact angle were analyzed.

**Keywords:** low-*k*, TESDEMSE, MTMS, copolymer thin film, FTIR spectroscopy, spectroscopic ellipsometry, WCA, adsorption ellipsometric porosimetry, dielectric constant, hydrophobization

Потребность современной электроники в пористых пленочных материалах, показала множество проблем при их интеграции в микроэлектронное производство. Основная причина создания именно пористых материалов в возможности снижения диэлектрической проницаемости при помощи воздуха, который заполняет поры, однако пористость отрицательно сказывается на механических свойствах [1]. Также проблема гидрофильности пористой структуры влияет на электрофизические параметры тонких пленок, в частности на значения диэлектрической проницаемости [2].

Одни из наиболее распространено используемых пленок, отличающихся довольно высокими механическими свойствами, являются пленки на основе прекурсора 1,2-бис-(триметоксисилил)этана (BTMSE), однако из-за их высокой гидрофильности в состав принято добавлять прекурсор метилтриметоксисилан (MTMS) [3-5]. В качестве дополнительного увеличения гидрофильности существует возможность замены прекурсора BTMSE на прекурсор 1-(триэтоксисилил)-2-(диэтоксиметилсилил)этана (TESDEMSE), за счет присутствия концевой метильной группы в молекуле последнего. Таким образом задачей данной работы является исследование характеристик пленок при замене в составе пленкообразующего раствора прекурсора BTMSE на TESDEMSE.

Для произведения исследования были получены пленки (со)полимеров BTMSE-MTMS и TESDEMSE-MTMS с добавлением порогена Vrij<sup>®</sup> L4 при мольном соотношении к 45:55, 60:40 и 100:0. Пленкообразующие растворы были приготовлены золь-гель методом [4, 6, 7] и нанесены на полированные поверхности пластин кремния методом центрифугирования. После чего производилась сушка на горячей плитке в течении 30 минут при 200 °С, а затем отжиг образцов в трубчатой печи при температуре 430 °С в течение 30 минут в атмосфере воздуха.

Оценка толщины и показателя преломления пленок осуществлялась методом спектральной эллипсометрии в рамках модели Коши для трехслойной структуры воздух/пленка/кремний. Значения получены с помощью установки SE850 (Sentech) в диапазоне длин волн 300–800 нм при угле падения луча 70°.

*Таблица 1. Толщина и показатель преломления исследуемых пленок*

Наименование образца	Толщина, нм	Показатель преломления при измерении	
		на воздухе	в потоке сухого N <sub>2</sub>
100BTMSE	147	1.238	1.231
60BTMSE	190	1.280	1.283
45BTMSE	194	1.286	1.286
100TESDEMSE	162	1.285	1.290
60TESDEMSE	180	1.296	1.301

45TESDEMSE	174	1.261	1.262
------------	-----	-------	-------

Следует отметить отсутствие явной корреляции значений показателя преломления от мольного соотношения пленок, однако значения показателя преломления образцов 45TESDMSE ниже, чем 45BTMSE, в отличие от образцов с другими соотношениями.

Химическая структура пленок была проанализирована с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Измерения производились на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo) в режиме пропускания в расширенном диапазоне  $7400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Спектры каждого образца снимались в различных точка 5 раз, а после производили усреднение с целью уменьшения вклада шумов. Базовые линии полученных спектров были скорректированы полиномиально-сигмоидальной функцией 14–16 порядка.

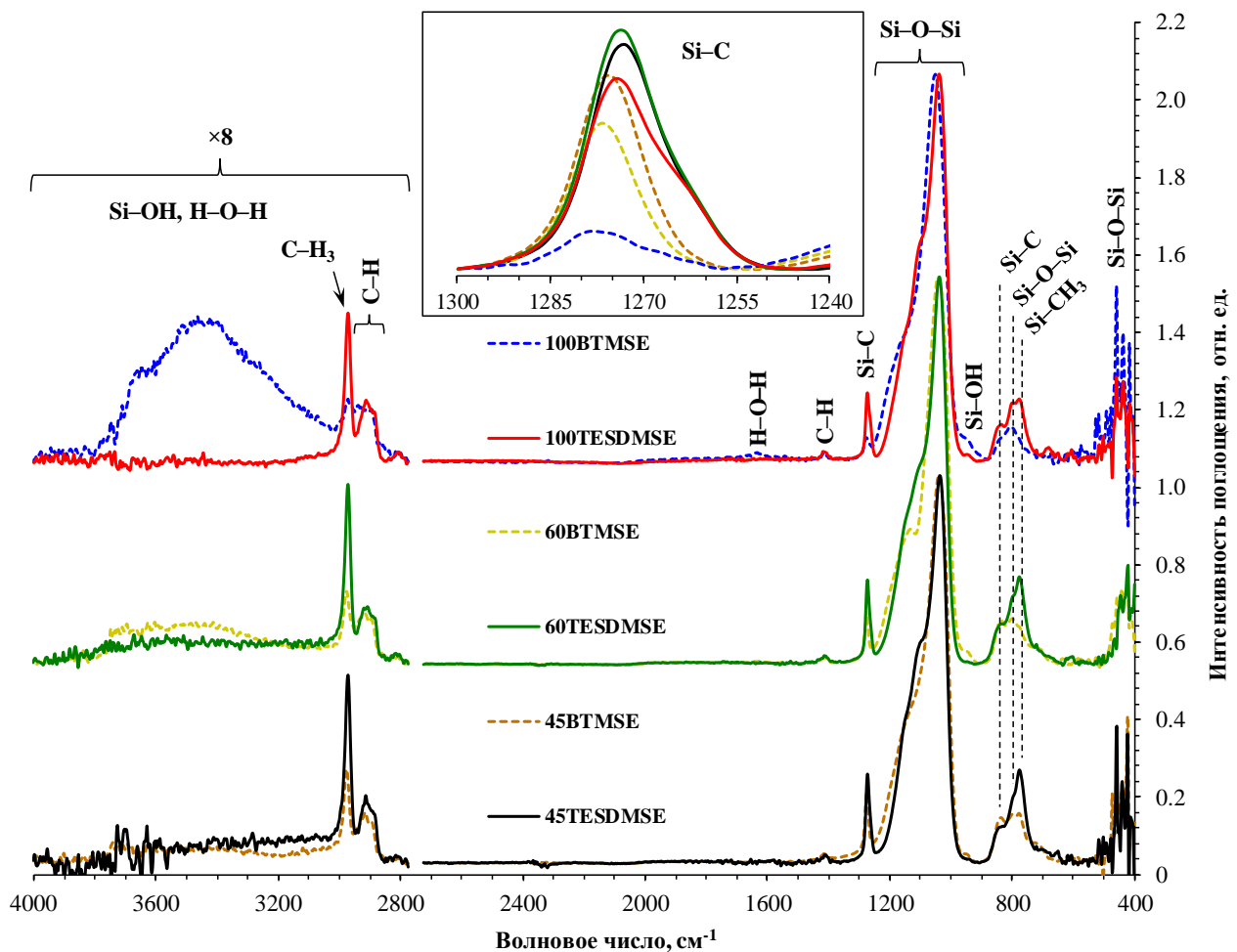


Рис. 1. ИК-спектры образцов на основе прекурсоров BTMSE и TESDMSE при различных мольных соотношениях 45:55, 60:40, 100:0. На вставке выше представлен пик Si-C  $1300\text{--}1240\text{ см}^{-1}$  нормированный по толщине пленок.

Из спектров, продемонстрированных на рис. 1 можно заметить, что у образцов



100BTMSE повышенное количество силанолов Si-OH, что в свою очередь подтверждает гидрофильность данного соответствующего прекурсора. Также заметно увеличение силанолов с увеличением концентрации прекурсоров относительно MTMS, однако данная тенденция проявляется в меньшей степени для образцов TESDEMSE из-за концевой метильной группы, которая есть как у вышеупомянутого прекурсора, так и MTMS. Увеличенное количество метильных групп у образцов TESDEMSE относительно BTMSE можно наблюдать на пике Si-C 1300-1240 см<sup>-1</sup>, представленного на вставке. Следует также отметить, что у образца TESDEMSE с мольным соотношением относительно MTMS 60:40 пик Si-C немного выше, чем у образца 45:55, что обусловлено спецификой (co)конденсации и (co)полимеризации прекурсоров с более длинными функциональными группами, а именно этоксигруппами для TESDEMSE вместо метоксигрупп для BTMSE.

Для характеристики пористой структуры полученных пленок использовался метод спектральной эллисометрической порометрии [8]. Для этого использовалась порометрическая приставка к эллисометру на базе 2-х высокоточных расходомеров Horiba D512MG. Размер пор рассчитывали по кривой адсорбции, используя формулу формулу Кельвина для распределения мезопор и Дубинина-Радушкевича для расчета распределения микропор по размеру. Значения модуля Юнга исследуемых пленок были оценены экспериментальных изотерм деформации, вызванной десорбцией. Открытая пористость пленок рассчитывалась по данной формуле:

$$V_{open} = 100\% \cdot \left( \frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right) / \left( \frac{n_{ads}^2 - 1}{n_{ads}^2 + 2} \right) \quad (1)$$

где  $n_{eff}$  – показатель преломления пористой пленки, частично или полностью заполненной молекулами адсорбата,  $n_p$  – показатель преломления пленки до адсорбции (пустые поры),  $n_{ads}$  – показатель преломления жидкого адсорбата (1,377 для изопропилового спирта).

Полученные порометрические данные представлены в таблице 2. Также в данной таблице продемонстрированы данные об диэлектрической проницаемости полученные с помощью ртутного зонда зонд MDC 802B-150 и данные о контактном угле смачивания, полученные при помощи прибора для измерения краевого угла DSA25B (KRÜSS).

Таблица 2. Порометрические параметры, диэлектрическая проницаемость и контактный угол смачивания исследуемых пленок.

Наименование образца	$V_{open}, \%$	$R_{ads},$ нм	$R_{des},$ нм	$\langle R_{ads} \rangle,$ нм	$Y_M,$ ГПа	$k$	WCA, °
100BTMSE	49.7	0.37/4.65	0.37/3.00	2.81	0.5	7.2	30 ± 1.1
60BTMSE	35.5	0.46/1.51	0.45/1.71	1.31	3.8	2.8	53 ± 0.6
45BTMSE	33.3	0.51/1.71	0.43/1.71	1.51	3.2	2.6	67 ± 0.7
100TESDEMSE	35.3	1.9	1.7	1.7	1.4	2.5	83 ± 0.5

### СЕКЦИЯ 3. МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

60TESDEMSE	31.0	1.9	1.7	1.8	1.3	2.4	110 ± 4.4
45TESDEMSE	35.7	4.7	3.0	4.3	0.5	2.2	110 ± 1.5

Из таблицы 2 видно, что образцы BTMSE демонстрируют большее значение модуля Юнга, в отличие от образцов TESDEMSE, что объясняется особенностью молекулярной структуры прекурсоров, а именно, из-за отсутствия у BTMSE концевых метильных групп формируется более прочный кремний-кислородный каркас. Однако значения диэлектрической проницаемости меньше у образцов TESDEMSE, что связано с меньшим количеством адсорбированной воды или же большей гидрофобности. Также о повышенной гидрофобности образцов TESDEMSE можно судить по высоким значениям контактного угла смачивания. У образца 100BTMSE аномально низкое значение модуля Юнга, что можно объяснить большим количеством воды, добавленным во время приготовления пленкообразующего раствора.

Подводя итог, можно отметить, что, заменив в составе пленкообразующих растворов прекурсор BTMSE на прекурсор TESDEMSE возможно достичь большей гидрофобности, что также подтверждается сниженными значениями силанолов, показанных на ИК-спектрах. Следствием этого является более низкие значения диэлектрической проницаемости относительно BTMSE. Однако также снижается значения модуля Юнга, что негативно сказывается на перспективах дальнейшей интеграции в микроэлектронное производство пленок на основе прекурсора TESDEMSE.

#### Список использованных источников:

1. Hatton B. D., Landskron K., Hunks W. J., Bennett M. R., Shukaris D., Perovic D. D., Ozin G. A. Materials chemistry for low-k materials // *Materials Today*. 2006. V. 9. № 3. P. 22–31.
2. Vishnevskiy A.S. et al. Effect of surface hydrophobisation on the properties of a microporous phenylene-bridged organosilicate film // *J. Non-Cryst. Solids*. 2022. V. 576. P. 121258.
3. Nenashev R. et al. Effect of Bridging and Terminal Alkyl Groups on Structural and Mechanical Properties of Porous Organosilicate Films // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6. № 10. P. N182.
4. Ненашев Р.Н. и др. Свойства тонких органоалкиленсилоксановых пленок, полученных золь–гель-методом // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 53. № 4. С. 423.
5. Seregin D.S. et al. Effect of the C-bridge on UV properties of organosilicate films // *Thin Solid Films*. 2019. V. 685. P. 329.
6. Ненашев Р.Н. и др. Влияние условий гидролиза и конденсации метилтриметоксисилана на свойства тонких полиметилсилсесквиоксановых пленок // *Неорган. материалы*. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 679.
7. Vishnevskiy A.S. et al. Effect of water content on the structural properties of porous methyl-modified silicate films // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 273.
8. Воротынцев Д.А., Вишневский А.С. Характеризация микро- и мезопористых пленок с помощью метода адсорбционной эллипсометрической порометрии // *Проблемы разработки перспективных микро- и нанoeлектронных систем (МЭС)*. 2021. Т. 4. С. 140.

УДК 621.793.02

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции ГАЗОВ В ПОРИСТЫХ LOW-K ДИЭЛЕКТРИКАХ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

**Гайдукасов Р.А.**

Московский физико-технический институт (НИУ), аспирант

Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, младший научный сотрудник.

**Мяконьких А.В.**

Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, старший научный сотрудник

***Аннотация.** Продолжающееся масштабирование элементов интегральных схем предъявляет все более высокие требования к реализации систем металлизации, в которых в настоящее время в качестве изолятора используются пористые диэлектрики. Особые сложности возникают при плазменном травлении таких материалов, поскольку пористая структура приводит к значительной деградации (повышению диэлектрической проницаемости). Предложен метод исследования заполнения пор пористого диэлектрика адсорбатом  $C_2F_4Br_2$  в условиях приближенных к условиям травления – в диапазоне давления 5-25 мТорр и криогенных температурах. Метод основан на измерении спектрального коэффициента отражения от образца в широком диапазоне 200-900 нм.*

***Ключевые слова:** нанопористые диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью, спектральная рефлектометрия, плазменное травление*

## INVESTIGATION OF ADSORPTION IN POROUS LOW-K DIELECTRICS USING THE SPECTRAL REFLECTOMETRY

**Gaidukasov R.A.**

Moscow Institute of Physics and Technology (NRU). PhD student

K.A. Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, junior scientist

**Miakonkikh A.V.**

K.A. Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, senior scientist

***Abstract.** The continued scaling of integrated circuit elements imposes increasingly high requirements on the implementation of metallization systems, in which porous dielectrics are currently used as an insulator. Particular difficulties arise in the plasma etching of such materials, since the porous structure leads to significant degradation (an increase in the permittivity). A method is proposed for studying the filling of pores in a porous dielectric with  $C_2F_4Br_2$  adsorbate under conditions close to*

*those of etching, in the pressure range of 5–25 mTorr and at cryogenic temperatures. The method is based on measuring the spectral reflection coefficient from a sample in a wide range of 200-900 nm.*

**Keywords:** *nanoporous low-k dielectrics, spectral reflectometry, plasma etching*

Начиная с топологического размера 45 нм системы металлизации ультрабольших интегральных схем (УБИС) строятся на основе пористого low-k диэлектрика [1] для сокращения динамического расхода энергии, улучшения быстродействия и уменьшения взаимного влияния. Эти диэлектрики предлагается использовать в суб-10 нм технологических маршрутах, поэтому находятся в стадии интенсивного исследования [2]. Одним из важнейших и критических этапов их обработки является плазмохимическое травление: пористые материалы деградируют из-за проникающих в них радикалов [3]. Одним из способов их защиты является метод криогенного плазменного травления. При определенном критическом давлении и низкой температуре в порах происходит конденсация плазмообразующих газов и побочных продуктов, что препятствует проникновению активных радикалов и уменьшает повреждение low-k. Известны такие подходы для различных плазмообразующих газов, склонных к конденсации в порах при низких температурах, в том числе для  $\text{CF}_3\text{Br}$  [4] и  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  [5]. При этом изменение оптических характеристик пленки при конденсации паров в порах положено в основу широко применяемого метода адсорбционной порометрии [6], который позволяет определять степень пористости, распределение пор по размерам и другие характеристики пористых пленок. Недостатком последнего метода является сложность его применения *in situ*, в установках травления, и как правило этот метод применяется на атмосфере при обдувании образца смесями нейтрального газа и адсорбата.

Наиболее простым в реализации и подходящим для применения *in situ* является метод лазерной интерферометрии [7], основанный на измерении коэффициента отражения от образца, покрытого исследуемой пленкой. При толщинах пленок порядка длины волны существует зависимость коэффициента отражения пленки от ее толщины. Для таких систем не нужно наличие специальных портов на реакторах и её можно легко использовать для *in situ* контроля тонких пленок. Недостатком метода является неоднозначный характер зависимости коэффициента от толщины, который требует знания начальной толщины пленки.

В данной работе был разработан метод для определения *in situ* адсорбции плазмообразующего газа в порах нанопористого диэлектрика. Метод схож с методом лазерной интерферометрии, но коэффициент отражения рассчитывается не для одной длины волны, а в большом спектральном диапазоне, что позволяет получать необходимые данные об образце, для успешного вычисления степени заполнения пор. Метод был применён для исследования процесса адсорбции газа в пористом диэлектрике при пониженных температурах и давлениях характерных для плазменного криогенного травления. В качестве рабочего газа используется газ  $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$  (Рис. 1). Исследован интервал температур от 0°C до -120°C, представляющий интерес в рабочем диапазоне давлений. Все процессы проводились в установке плазмохимического травления Plasmalab Dual System 100 производства Oxford Instruments, UK. Использовался спектрометр Ocean Optics HR-4000, измерения проводились в спектральном диапазоне 200-900 нм. Обработка данных проводилась в реальном времени. В качестве образца использовали OSG-пленки (30% открытой пористости и  $k=2,3$ ) толщиной 200 мкм на кремниевой подложке. По данным спектральной эллипсометрии изначальный показатель преломления составил 1.28.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №23-29-00771.

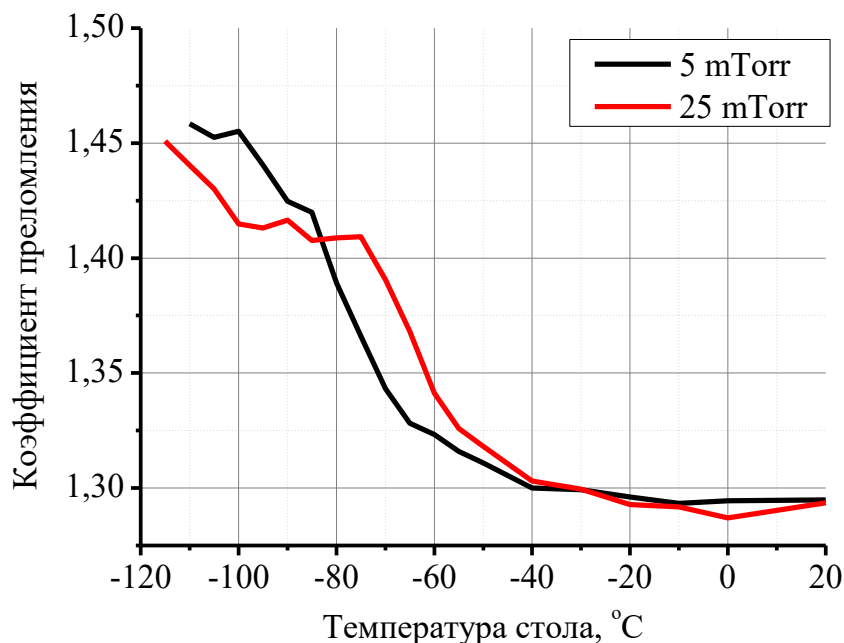


Рис. 1. Адсорбция газа  $C_2F_4Br_2$  в порах исследуемого диэлектрика при давлениях 5 и 25 мТорр.

**Список использованных источников:**

1. Volksen W., Miller R.D. and. Dubois G. Low dielectric constant materials // Chem. Rev. 2010, №.110, pp. 56-110.
2. Shamiryanyan D., Baklanov M.R., Vanhaelemeersch S. and Maex K. Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma // Journal of Vacuum Science & Technology № 20.
3. David J. Michalak, James M. et al. Porosity scaling strategies for low-k films // J. Mater. Res. № 30, 2015.
4. Rezvanov A. et al. Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics, 2017, v. 35(2), p. 021204.
5. A. A. Orlov, A. A. Rezvanov and A. V. Miakonkikh, "Research on the process of lines formation in metallization system for technology nodes 28 nm and below" Nanoindustry, S96-2, pp. 684-687, 2020.
6. Гайдукасов Р.А., Мяконьких А.В., Руденко К.В., Применение метода регуляризации тихонова в задачах эллипсометрической порометрии low-k диэлектриков, Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 4. С. 243-254.
7. Александров Д.В. Разработка методов исследования наноматериалов с использованием лазерных интерферометров и компьютерной обработки // Нелинейный мир. – 2011. – Т. 9. – № 1. – С. 11-12.

УДК 544.653.2

## ИНТЕРПОЗЕРЫ НА ОСНОВЕ ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХ-СЛОЙНЫХ $Al_2O_3$ -МЕМБРАН СО ВСТРОЕННОЙ СИСТЕМОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Шиманович Д.Л.

Старший научный сотрудник, руководитель НИЛ 4.2 «Технология гибридных микросхем»,  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

*Аннотация.* Изучены и оптимизированы технологические приемы и режимы формирования интерпозеров на основе однослойных и двухслойных мембранных алюмооксидных пластин со встроенной внутри диэлектрического объема системой алюминиевых пассивных элементов, коммутационных межсоединений и сквозных переходных элементов, полученных локальным односторонним и двухсторонним сквозным анодированием с использованием дополнительного биполярного анодирования. Изготовлены однослойные и двухслойные интерпозеры размером соответственно  $1,2 \times 1,2$  см и  $1,0 \times 1,0$  см. Показано, что конструктивно-технологически толщина  $Al_2O_3$ -интерпозеров может варьироваться от ~30 до 100 мкм. Продемонстрировано, что толщина имплантированных Al-проводников может составлять от ~5 до ~100 мкм, причем возможна различная глубина их залегания в объеме мембранных  $Al_2O_3$ -пластин.

**Ключевые слова:** алюминий, электрохимическое анодирование, пористый оксид алюминия, мембрана, интерпозер, коммутационные межсоединения

## INTERPOSERS BASED ON SINGLE-LAYER AND DOUBLE-LAYER $Al_2O_3$ MEMBRANES WITH BUILT-IN ALUMINUM METALLIZATION SYSTEM

Shimanovich D.L.

Senior Researcher, Head of Research Laboratory 4.2 «Technology of hybrid microcircuits»,  
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

*Annotation.* The technological methods and regimes of interposers formation based on single-layer and double-layer membrane alumina plates with a system of aluminum passive elements, conductive interconnections and through transition elements built inside the dielectric body, obtained by local one-sided and two-sided through thickness anodizing using additional bipolar anodizing, were studied and optimized. Single-layer and double-layer interposers with dimensions of  $1,2 \times 1,2$  cm and  $1,0 \times 1,0$  cm, respectively, were fabricated. It was shown that the thickness of  $Al_2O_3$  interposers can be changed from ~30 to 100  $\mu m$  in terms of design and technology. It was demonstrated that the thickness of implanted Al conductors can be from ~5  $\mu m$  to ~100  $\mu m$ , and different depths of their location inside  $Al_2O_3$  membrane plates are possible.

**Keywords:** *aluminum, electrochemical anodizing, porous alumina, membrane, interposer, conductive interconnections*

На основании анализа современных мировых разработок, возможностей алюмооксидной технологии [1–3] и предварительных исследований замечено, что пористый анодный оксид алюминия является весьма перспективным материалом для передовых технологий 2.5D и 3D микроэлектронных устройств в части создания промежуточных пластин (интерпозеров) для объемной сборки кристаллов в единую микроэлектронную систему из-за термостойкости  $Al_2O_3$ , его низких электрических потерь, механической твердости, низкой стоимости и т.д. Новым научным и технологическим решением является такое, когда, используя комбинированное сочетание процессов фоторезистивного маскирования, одностороннего или двухстороннего сквозного анодирования, можно одновременно формировать несущие основания (мембранные пластины интерпозеров), межэлементную диэлектрическую среду и систему встроенных Al-межсоединений с двухсторонним выходом на поверхность контактных переходов [4].

Общая реализация технологического подхода формирования интерпозеров на основе однослойных  $Al_2O_3$ -мембран со встроенной Al-металлизацией включала в себя следующие операции: предварительную температурную, механическую подготовку и химическую обработку (очистку) исходной Al-фольги; химическую или электрохимическую полировку Al-фольги; одностороннее фоторезистивное маскирование в местах формирования коммутационных элементов (контактных площадок и проводников); одностороннее электрохимическое анодирование в локально незащищенных местах до полного сквозного прокисления подготовленных пластин Al-фольги; снятия фоторезистивных масок.

Общая реализация технологического подхода формирования интерпозеров на основе двухслойных  $Al_2O_3$ -мембран со встроенными Al-элементами включала в себя следующие операции: предварительную температурную, механическую подготовку и химическую обработку (очистку) исходной Al-фольги; химическую или электрохимическую полировку Al-фольги; двухстороннее фоторезистивное маскирование в местах формирования коммутационных элементов с различной температурой задубливания для контактных площадок и проводников; двухстороннее электрохимическое анодирование в локально незащищенных местах на некоторую глубину; химическое травление сформированного  $Al_2O_3$ ; снятие слабозадублированных фоторезистивных масок (с топологических мест проводников); двухстороннее электрохимическое анодирование в локально незащищенных местах до полного сквозного прокисления пластин Al-фольги; снятие сильнозадублированных фоторезистивных масок (с топологических мест контактных переходов и площадок).

В качестве исходного материала использовалась фольга из Al (99,99 %) различной толщины ~30–100 мкм. После механической вырезки Al-пластин химическое обезжиривание осуществлялось в хромовой смеси  $CrO_3 : H_2SO_4$  (1:100) в течение ~2–3 мин. Термоотжиг Al проводился при  $T \sim 350$  °C в течение 1 ч, а терморихтовка Al-пластин осуществлялась на механическом прессе с усилием сжатия  $\sim 2 \cdot 10^5$  кг/см<sup>2</sup> при  $T \sim 100$  °C. Химическая полировка проводилась в растворе  $H_3PO_4 : HNO_3$  (8:1) при  $T \sim 85$  °C в течение ~3–5 мин.

Нанесение позитивного фоторезиста SPR-2FX осуществлялось центрифугированием (скорость ~2500 об/мин; толщина фоторезистивного слоя ~2–3 мкм). Сушка фоторезиста проводилась при  $T \sim 90$  °C в течение ~15 мин. После этого проводился процесс фотолитографии,

включающий экспонирование (~45 с) фоторезистивного слоя с использованием разработанных фотошаблонов, проявление фоторезистивных масок в 0,9 % КОН в течение ~1 мин и их задубливание при определенных температурах, указанных ниже.

Для формирования сквозных алюмооксидных структур с Al-металлизацией толсто-слоиное анодирование в присутствии фоторезистивных масок необходимо проводить в 3–7 %-ных щавелевокислых ( $H_2C_2O_4$ ) или в 15–20 %-ных сернокислых ( $H_2SO_4$ ) электролитах либо в гальваностатических режимах при плотности тока ~20–30 мА/см<sup>2</sup>, либо в потенциостатических режимах при вариантах постоянного напряжения в диапазоне ~45–65 В и ~15–20 В соответственно для двух типов электролитов с обязательным их охлаждением.

Удаление фоторезистивных масок осуществлялось в смеси диметилформаида и моноэтаноламина (5:1) при T ~80 °С в течение 20–25 мин.

Был проведен сравнительный анализ влияния гальваностатических и потенциостатических режимов электрохимического анодирования Al-фольги на скорость формирования толстослойных мембранных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-структур для интерпозеров. На рис. 1 представлена зависимость толщины анодного оксида от времени электрохимического гальваностатического анодирования (скорость анодирования) при различных технологических режимах формирования мембранных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пластин для интерпозеров. Было показано, что кинетические зависимости имеют практически линейный характер в течение ~3 ч., а углы наклона зависимостей определяются составом и температурой электролитов, значениями плотности тока и напряжения формовки, и при их увеличении происходит рост средней скорости анодирования. Максимальная скорость анодирования (~0,622 мкм/мин) замечена при использовании 7 %-ной H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при j=25 мА/см<sup>2</sup> и T=20–22 °С.

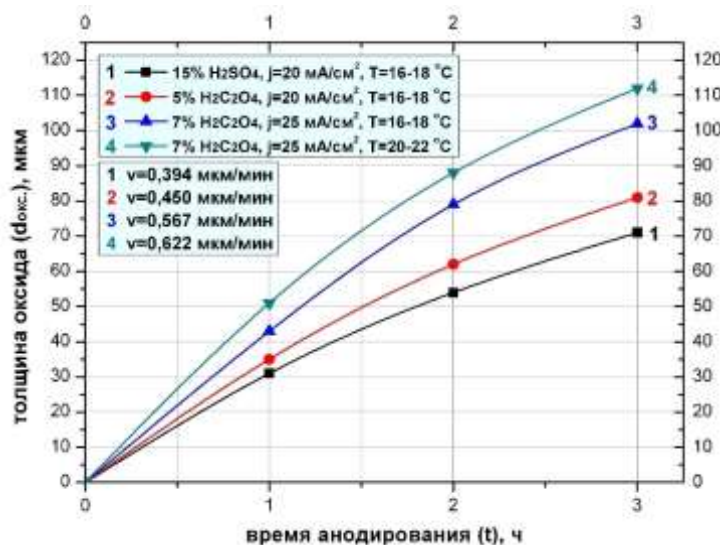


Рис. 1. Зависимость толщины анодного оксида от времени электрохимического анодирования (скорость анодирования) при различных технологических режимах формирования мембранных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пластин для интерпозеров

Одним из технологических вариантов формирования интерпозеров на основе двухслойных мембранных алюмооксидных пластин может быть следующий. Вначале на предвари-



тельно подготовленную и отполированную Al-пластину необходимо нанести в два этапа фоторезистивные маски проводников и контактных площадок по схеме разнотемпературного за-дубливания (соответственно  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Затем открытые места Al необходимо анодировать на заданную толщину в 7 %-ной щавелевой кислоте ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) при температуре  $\sim 16\text{--}18\text{ }^{\circ}\text{C}$  в гальваностатическом режиме при плотности тока  $\sim 25\text{ mA/cm}^2$ . Далее, селективным химическим травлением в растворе  $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$  необходимо удалить выращенный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием микрорельефа. Затем необходимо осуществить вторую стадию анодирования в том же электролите, для чего необходимо снять слабозадублинные фоторезистивные маски с мест формируемых встроенных проводников и провести двухстороннее сквозное анодирование уже всей открытой поверхности оснований. Так как толщина Al в местах, соответствующих будущим зонам межэлементного разделения меньше, то они будут анодироваться полностью до смыкания встречнорастущих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -слоев, а на других участках анодирование будет прекращено с образованием встроенных внутри оксида проводников. Причем, какой величины будет сделан уступ микрорельефа, такой же толщины будут формироваться Al-проводники внутри  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -пластин. Сильнозадублинные фоторезистивные маски, соответствующие контактным площадкам и переходным проводникам, необходимо снимать после завершения анодирования с образованием выхода Al на поверхность конечных структур.

Изготовленные интерпозеры представляли собой пластины однослойных и двухслойных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -мембран размером соответственно  $1,2\times 1,2\text{ см}$  и  $1,0\times 1,0\text{ см}$  со встроенной системой алюминиевых коммутационных межсоединений внутри диэлектрического объема толщиной  $\sim 30\text{--}100\text{ мкм}$ .

Для первого технологического варианта интерпозеров (рис. 2(а)) топологический рисунок металлизации представлял собой набор внешних контактных площадок диаметром  $400\text{ мкм}$  в количестве 48 шт., расположенных по периметру интерпозеров и соединенных лучеобразными Al-проводниками с набором внутренних контактных площадок размером  $100\times 400\text{ мкм}$  в количестве 48 шт., расположенных в центральной части интерпозеров по периметру зоны  $0,4\times 0,4\text{ см}$ . Толщина Al-металлизации определялась толщиной исходной Al-фольги, а топологический рисунок с обеих сторон интерпозеров совпадал и являлся сквозным через всю толщину  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -пластин.

Для второго технологического варианта интерпозеров (рис. 2(б)) количество внешних односторонних контактных площадок (размером  $100\times 100\text{ мкм}$ ) составляло 124 шт., а количество внутренних контактных площадок составляло 121 шт. с вариантами одностороннего и двухстороннего выхода на поверхность. Толщина алюминиевых имплантированных проводников (рис. 2 (в)) могла варьироваться от  $\sim 5\text{ мкм}$  до  $\sim 100\text{ мкм}$ , причем возможна различная глубина их залегания в объеме двухслойных мембранных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -пластин.

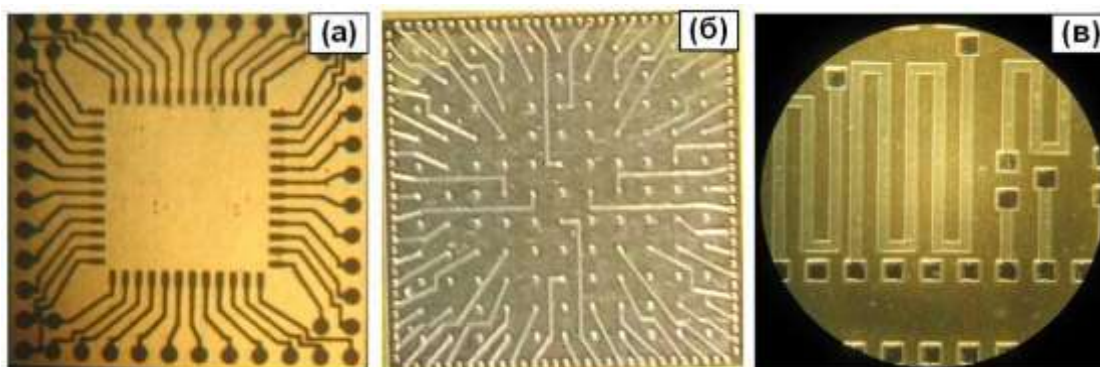


Рис. 2. Фото интерпозеров на основе мембранных  $Al_2O_3$ -структур и встроенной Al-металлизации: (а) – однослойные при одностороннем сквозном анодировании; (б) – двухслойные при двухстороннем сквозном анодировании; (в) – имплантированные проводники и сквозные контактные переходы

Было замечено, что в двухслойных алюмооксидных коммутационных пластинах, полученных двухсторонним сквозным анодированием на стыке между двумя барьерными слоями  $Al_2O_3$  могут оставаться островковые алюминиевые вкрапления (рис. 3) из-за различия в толщине исходных алюминиевых пластин и поверхностных микродефектов. Такие вкрапления Al могут образовывать мостики закорачивания между встроенными проводниками и межсоединениями, приводящими к потере функциональной нагрузки конечных изделий. Было показано, что устранение этих Al-вкраплений можно осуществить дополнительным технологическим приемом на основе биполярного анодирования, обоснование которого представлено на рис. 4. Алюмооксидная коммутационная мембранная пластина устанавливалась в двухкамерной электрохимической ванне в качестве изолирующей перегородки. В катодную камеру заливался электролит анодирования, а в анодную – буферный электролит, и на электроды подавалось напряжение, равное или несколько большее предшествующему при двухстороннем сквозном анодировании. В качестве буферного электролита использовался 25 %-ный раствор сульфата меди. При включении тока и замыкании электрической цепи на одной стороне алюмооксидной пластины напротив Al-включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений в области стыка барьерных слоев  $Al_2O_3$ , а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдался процесс восстановления катионов буферного электролита ( $Cu^{2+}$ ) в виде медных налетов на катодной стороне напротив Al-включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах. Al во вкраплениях анодировался, а в местах без вкраплений, благодаря буферному электролиту, создавалось электрическое сопротивление цепи, равное сопротивлению анодирования, что исключало пробой  $Al_2O_3$ -мембраны. Процесс проводился до полного сквозного анодирования этих Al-вкраплений.

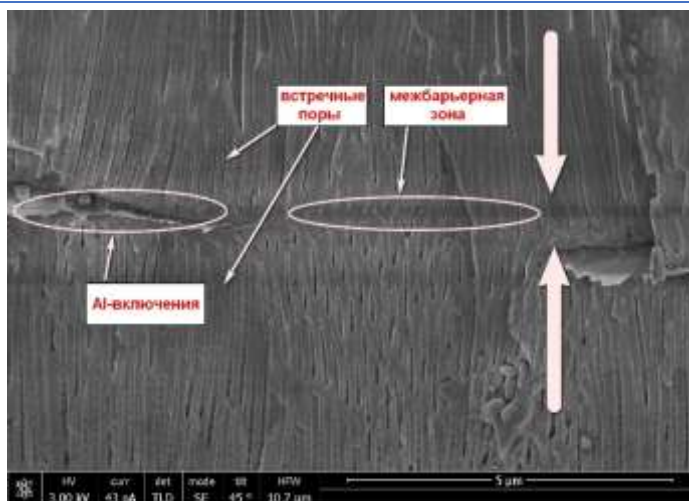


Рис. 3. СЭМ-фото поперечного разреза двухслойной мембранной  $Al_2O_3$ -структуры интерпорозов, сформированных двухсторонним сквозным анодированием, с наличием дефектных Al-включений

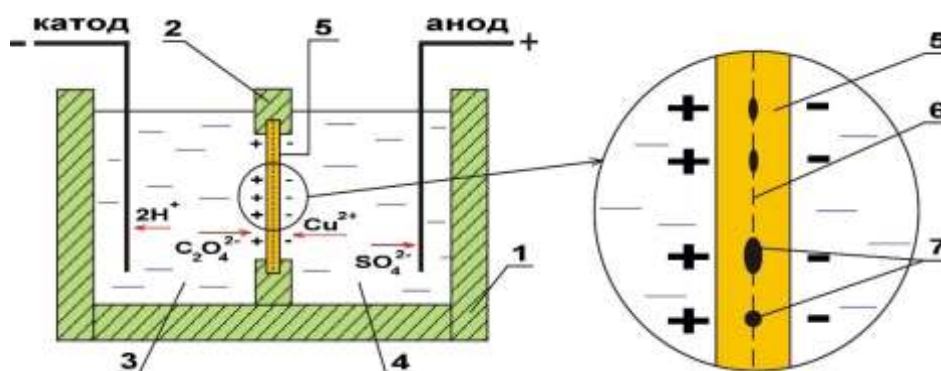


Рис. 4. Схематическое обоснование биполярного анодирования: (1) – двухкамерная электролитическая ванна; (2) – изолирующая перегородка; (3) – электролит анодирования в катодной камере; (4) – буферный электролит в анодной камере; (5) –  $Al_2O_3$ -пластина; (6) – область двух встречных барьерных слоев  $Al_2O_3$ ; (7) – недоокисленные Al-включения

Была проведена сравнительная оценка эффекта применения биполярного анодирования, учитывающая различную продолжительность технологического процесса, которая зависела от величины островковых Al-включений, толщины мембранных пластин и варьировалась от ~10 до ~50 мин. На рис. 5 (а, б) представлены фото  $Al_2O_3$ -пластин до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение ~25 мин для устранения дефектных Al-включений. Процесс осветления конечных алюмооксидных пластин проводился путем химического травления восстановленных медных налетов в азотной кислоте в течение ~2–3 мин.

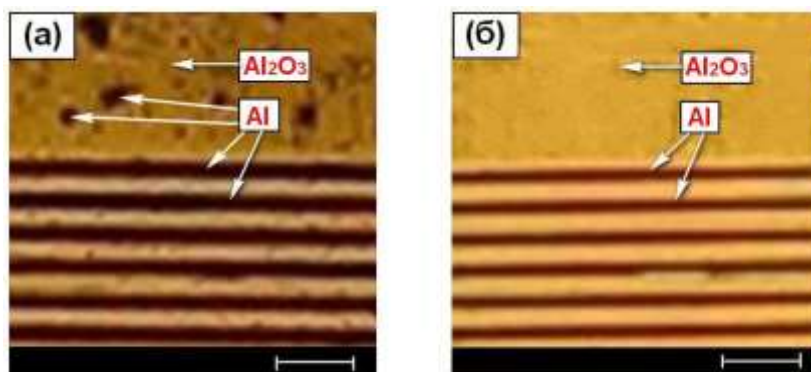


Рис. 5. Фото  $Al_2O_3$ -пластин до (а) и после (б) проведения процесса биполярного анодирования для устранения дефектных Al-включений

Таким образом, были разработаны и оптимизированы технологические приемы и режимы формирования интерпозеров на основе несущих однослойных и двухслойных мембранных  $Al_2O_3$ -оснований (толщиной  $\sim 30\text{--}100$  мкм) со встроенной внутри диэлектрического тела системой токопроводящих алюминиевых межсоединений и пассивных элементов (толщиной  $\sim 5\text{--}100$  мкм), полученных локальным односторонним и двухсторонним сквозным анодированием с использованием дополнительного биполярного анодирования.

Было продемонстрировано, что связанное с этим научное направление является весьма актуальным, если учесть, что исключается применение процессов вакуумного напыления или электрохимического осаждения металлических пленок, а, варьируя технологическими режимами, можно добиваться различной толщины имплантированных Al-элементов и их расположения по глубине в объеме мембранных  $Al_2O_3$ -пластин. Были изготовлены однослойные и двухслойные интерпозеры размером соответственно  $1,2 \times 1,2$  см и  $1,0 \times 1,0$  см. Было показано, что разработанные структуры являются перспективными для использования в качестве интерпозеров с пассивной элементной базой для объемной сборки микроэлектронных систем, 2.5D и 3D-конструкций многокристалльных модулей.

#### Список использованных источников:

1. Шиманович Д.Л. Электрохимический синтез пористых мембран на основе наноструктурированного оксида алюминия // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2014. – Том 5. – № 4. – С. 18–22.
2. Shimanovich D.L., Vorobjova A.I., Tishkevich D.I. [et al.]. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2018. – Vol. 9. – P. 1423–1436.
3. Шиманович Д.Л., Сокол В.А., Чушкова Д.И. Методы электрохимического формирования однослойных и двухслойных мембранных структур на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия // Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2014. – № 2. – С. 19–23.
4. Шиманович Д.Л. Методы создания встроенных алюминиевых коммутационных элементов в объеме свободных анодных  $Al_2O_3$ -оснований // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2013. – Т. 13. – № 3. – С. 186–189.

УДК 004.272.22

## РЕАЛИЗАЦИЯ ФИЗИЧЕСКИ НЕКЛОНИРУЕМОЙ ФУНКЦИИ НА ПЛИС

**Лебедев В.Р.**

студент, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(Slava-lebedev@outlook.com)

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

*Аннотация.* На основе 7-го поколения ПЛИС компании Xilinx реализована физически неклоняруемая функция типа арбитр с использованием языка поведенческого описания Verilog.

*Ключевые слова:* схемы с программируемой логикой; поведенческое писание на Verilog; среда проектирования Vivado Design Suite; среда проектирования Special Development Kit.

## IMPLEMENTATION PHYSICALLY UNCLONABLE FUNCTION IN FPGA

**Lebedev V.R.**

студент, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(Slava-lebedev@outlook.com)

**Pevtsov E.Ph.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

*Abstract.* Based on the 7th generation of Xilinx FPGAs, a physically unclonable arbiter-type function is implemented using the Verilog behavioral description language.

*Keywords:* IC with programmable logic; behavioral description on Verilog; Vivado Design Suite design environment; Special Development Kit environment.

### **Введение и постановка задачи**

Большинство современных центров проектирования работают по схеме fables, что означает, что изготовление СБИС передается на аутсорсинг. Для осуществления контроля после изготовления микросхем, которые производятся на кремниевых фабриках, разработаны специальные протоколы измерения аппаратного обеспечения микросхем для реализации доверенного проектирования. Доверенность - подтвержденное свойство изделия удовлетворять потребности в соответствии с технической документацией и его назначением и при соблюдении требований по верифицируемости, тестопригодности и при условии отсутствия признаков контрафактной продукции, а также недеклалируемых включений, приводящих считыванию информации и/или нарушению функционирования.

Физические неклонлируемые функции (ФНФ) могут использоваться для генерации секретных ключей для обеспечения доверенного проектирования. Примером, развивающим методологию ФНФ для обеспечения безопасности процесса производства и тестирования SoC и возврата контроля разработчикам SoC для предотвращения попадания в цепочку поставок контрафактных, дефектных и/или нестандартных SoC служит метод secure split-test (SST) [1]. В SST каждый чип блокируется во время процесса тестирования. Разработчик SoC - это единственная организация, которая может интерпретировать заблокированные результаты тестирования и разблокировать проходящие чипы. Таким образом, SST может предотвратить пере-производство, а также предотвратить попадание чипсов на рынок. Кроме того, SST устанавливает уникальный ключ для каждого чипа, что значительно повышает безопасность от атак в цепочке поставок.

Таким образом, одним из подходов, реализующих доверенное проектирование, служит применение физически неклонлируемых функций. Микросхемы могут быть идентифицированы с помощью активного измерения, которое представляет собой процесс, с помощью которого части микросхемы могут использоваться для блокировки и разблокировки конструкторским бюро. Цифровые устройства могут быть идентифицированы с помощью активного измерения и ФНФ могут использоваться для генерации секретных ключей.

Цель данной работы — исследование модуля физически неклонлируемой функции, реализованной на ПЛИС. Актуальность темы вытекает из необходимости идентификации и аутентификации цифровых устройств.

Решаемые задачи:

- 1) Проектирование ФНФ на ПЛИС
- 2) Анализ реализации имплементированного модуля

#### **Методика проектирования физически неклонлируемых функций на основе ПЛИС**

Основное свойство (ФНФ) - их неклонлируемость, которая достигается тем, что в процессе изготовления невозможно создать два идентичных цифровых устройства, обладающих одинаковыми характеристиками. Вариации значений характеристик цифровых устройств обусловлены случайными колебаниями различного рода примесей в используемых материалах, геометрией и размерами линий соединений и компонент (транзисторов, сопротивлений) элементов, и другими факторами, влияние

В общем случае ФНФ описываются значениями входных и выходных сигналов. К примеру, пара, состоящая из физического параметра запроса (challenge) и физического ответа (response), называется парой запрос-ответ.

Одним из примеров ФНФ является специальное устройство – арбитр [3,4]. Обязательным условием арбитра является прохождение сигнала через симметричные пути цифрового устройства. Основным фактор, характеризующий ФНФ в данном виде – это различие задержек сигналов на элементах цепи, поскольку влияние на задержки со стороны производителя затруднено и экономически нецелесообразно. На рисунке 1 приведен пример ФНФ типа арбитр, выполненной на мультиплексорах.

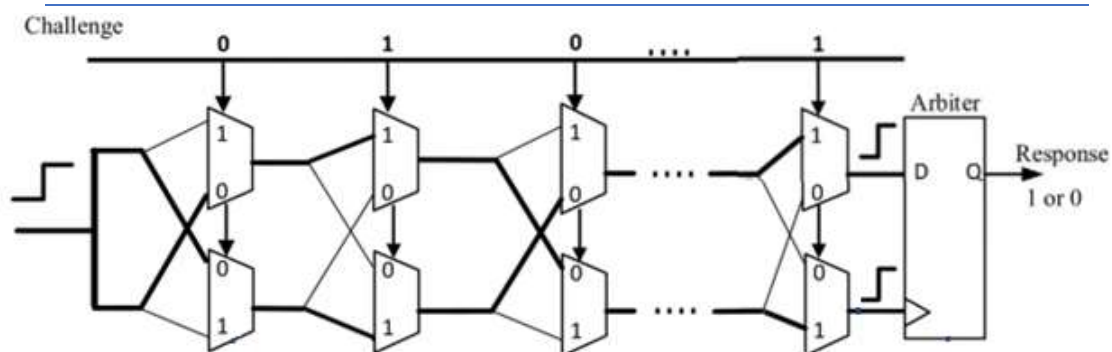


Рисунок 1. ФНФ типа арбитр. Сигнал поступает на информационный и тактирующий вход D-триггера.

Как видно из рисунка 1 ФНФ будет описываться парой запрос-ответ. Запрос (challenge) представляет собой N-битный вектор, который определяет физический путь, по которому пройдет входной импульс (pulse). Ответом (response) будет являть сигнал, который установится на выходе D-триггера в результате прохождения импульса.

Поведенческое описание ФНФ типа арбитр выполнено на языке поведенческого описания Verilog с использованием физических примитивов ПЛИС 7-го поколения компании Xilinx. Основным ресурсом для реализации последовательной и комбинационной логики являются конфигурируемые логические блоки CLB (Configurable Logic Block) [5]. Каждый CLB подключен к матрице коммутаторов для доступа к общей матрице маршрутизации. CLB содержит в себе два модуля типа slice. Slice - это базовая логическая единица, разработанная компанией Xilinx, которая содержит: четыре таблицы истинности, восемь элементов хранения, многофункциональные мультиплексоры и цепь переноса. Это позволяет реализовывать логические, арифметические функции и функцию ПЗУ. Для реализации ФНФ в данном проекте используются аппаратные мультиплексоры. Это позволяет минимизировать путь прохождения сигнала и количество элементов в цепи. На рисунке 2 продемонстрирован путь прохождения сигнала в slice.

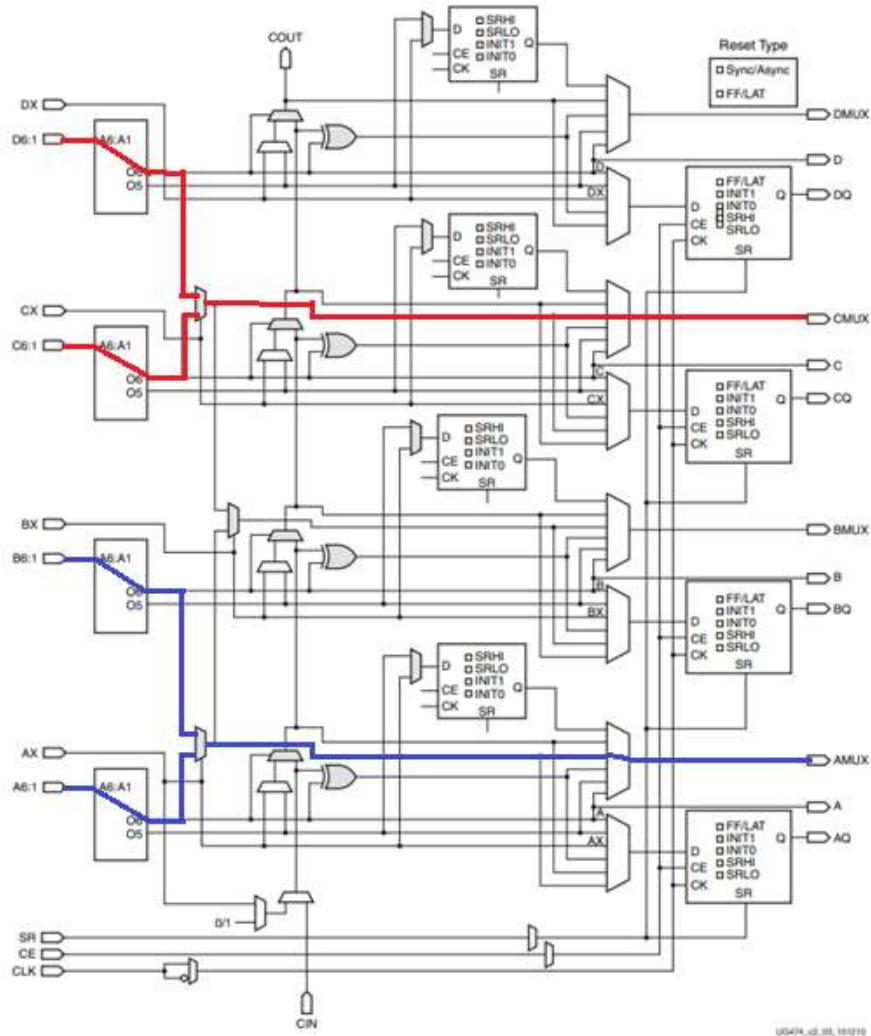


Рисунок 2. Симметричные пути прохождения сигнала в Slice.

При реализации ФНФ в предлагаемой конфигурации, важно обеспечить одновременность прохождения сигналов по цепям, что требует при имплементации реализации симметричного расположения модулей каждого из двух путей, т.е. обеспечения симметричного топологического пути. Для решения этой задачи для указания пути прохождения сигнала через схему путем и задания расположения элементов цепи ФНФ типа арбитр использовался скриптовый язык TCL (Tool Command Language). Результатом работы специально разработанного скрипта описания расположения элементов является файл пользовательских ограничений, который закрепляет пути прохождения сигналов при имплементации. Результат имплементации проекта на ПЛИС с использованием файла пользовательских ограничений, представлен на рисунке 3.





Рисунок 3. Результат имплементации проекта на кристалл ПЛИС. Вверху на выноске показан фрагмент цепочки специального устройства арбитр с фиксированным положением.

Для описания ФНФ типа арбитр необходимо на вход подавать управляющий сигнал (challenge) и импульсный сигнал (pulse), а с выхода снимать отклик системы (response). Для автоматизации процесса формирования управляющего сигнала, входного импульсного сигнала и считывания отклика системы. Структурная схема проекта приведена на рисунке 4.

В данной работе используется встроенная в ПЛИС микропроцессорная система, которая, представляет собой soft-процессор MicroBlaze от компании Xilinx. Код процессорной системы написан на языке высокоуровневого программирования C. Обмен данными между PC и процессорной системой осуществляется с помощью интерфейса UART.



*Рисунок 4. Структурная схема проекта.*

Фрагмент работы процессорной системы приведен на рисунке 5. Указатель T на маркер красного цвета показывает, что при заданном challenge отклик системы изменяется.



*Рисунок 5. Фрагмент работы процессорной системы в режиме отладки.*

Эксперименты показали, что в общем случае отклик системы при заданном управляющем сигнале является вероятностной функцией и свидетельствует о метастабильном состоянии триггера на выходе. Чтобы исключить влияние метастабильного состояния триггера на вход ФНФ подается серия из 32-х импульсов при фиксированном значении управляющего сигнала. Отклик ФНФ записывается в 32-х битный логический вектор. Анализируя полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- 1) Если логический вектор состоит из 32-х логических единиц, то задержка меньше до информационного входа D-триггера, чем до тактирующего.
- 2) Если логический вектор состоит из 32-х логических нулей, то задержка меньше до тактирующего входа D-триггера, чем до информационного.
- 3) Логический вектор содержит комбинацию нулей и единиц. В этом случае имеет место метастабильное состояние D-триггера, когда нарушается время предустановки (время, в течение которого сигнал на входе D должен оставаться стабильным перед приходом фронта тактового сигнала) и время удержания (время, в течение которого сигнал на входе D должен оставаться стабильным после прихода фронта тактового сигнала).

Для наглядного представления результатов все логические вектора откликов были нормированы и используя результаты восьмибитного арбитра ФНФ, была построена карта откликов системы. Карта откликов представлена на рисунке 6.

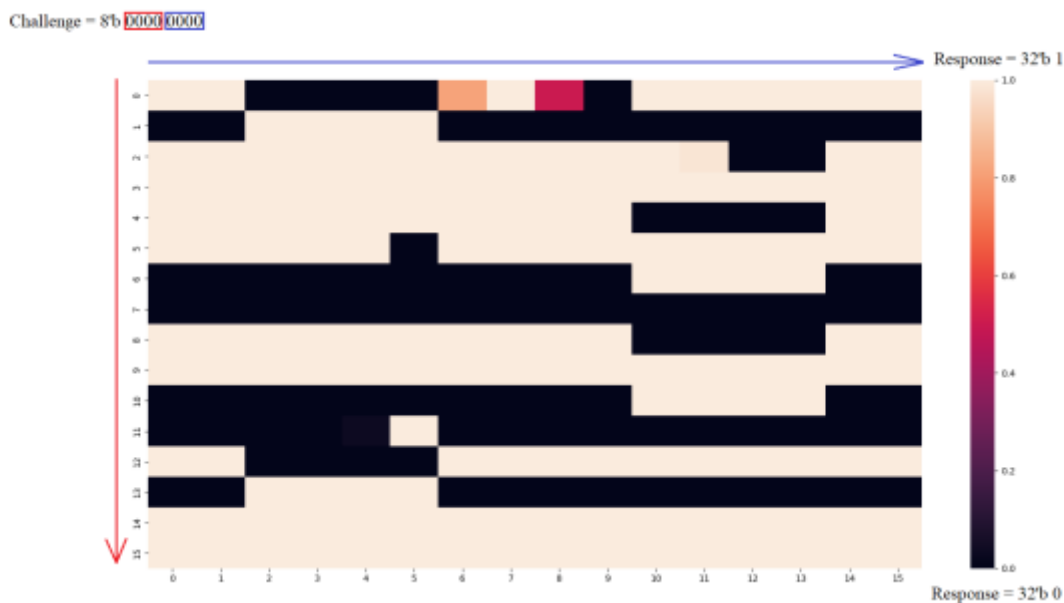


Рисунок 6. Отклик ФНФ типа арбитра.

Как видно из рисунка 6, что управляющий сигнал разделен на две части. Горизонтальная ось представляет собой первые четыре бита, а вертикальная вторые четыре бита управляющего сигнала Challenge. Справа от карты представлена нормированная шкала логического вектора отклика системы Response. Белый цвет на карте означает, что логический вектор Response представляет собой тридцать две логические единицы. Черный цвет представляет собой логический вектор, заполненный логическими нулями. Отличный от белого и черного – метастабильное состояние D-триггера. Идентификатором ФНФ является положение метастабильного состояния.

### Заключение

Разработана методика проектирования ФНФ типа арбитра и на конкретном примере показана работа ФНФ. Получена и построена карта откликов ФНФ. Данная методика позволяет провести анализ специального устройства ФНФ типа арбитра: внутрикристалльный (физическое перемещение цепи арбитра внутри ПЛИС), межкристалльный (загрузка прошивки на разные ПЛИС) и температурный. На основе применения данной методики можно будет сделать вывод об указанных ограничениях, существующих при использовании ПЛИС для построения ФНФ.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (проект №FSFZ-0706-2020-0022) и с применением оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение от 01.09.2021 № 075-15-2021-689, уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010).

### Список использованных источников

1. G.K. Contreras, M.T. Rahman, M. Tehranipoor, Secure split-test for preventing IC piracy by untrusted foundry and assembly, in: 2013 IEEE International Symposium on Defect and Fault Tolerance in VLSI and Nanotechnology Systems (DFTS), pp. 196–203

2. Харрис Д.М., Харрис С.Л. Цифровая схемотехника и архитектура компьютера: учеб. пособие - 2-е изд., перераб. и доп. - USA: Morgan Kaufman, 2013. - 1621 с.
3. Matthias Hiller. Key Derivation with Physical Unclonable Functions. Дис. ... канд. тех. наук. -Технический университет Мюнхена, 2016. - 153 с. – Режим доступа: <https://mediatum.ub.tum.de>(дата обращения 20.01.2023).
4. Charles Herder, Meng-Day (Mandel) Yu, Farinaz Koushanfar, Srinivas Devadas Physical Unclonable Functions and Applications: A Tutorial – Режим доступа: <https://ieeexplore.ieee.org>(дата обращения 20.01.2023).
5. UG474 7 Series FPGAs Configurable Logic Block. – 2016. – 74 с. – Режим доступа: <https://docs.xilinx.com> (дата обращения 20.01.2023).

УДК 535-15

## АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ СИГНАЛА ИК ПРИЕМНИКА

**Пикунов П. А.**

Студент кафедры нанoeлектроники. Институт перспективных технологий и промышленного программирования РТУ МИРЭА

**Карпов С. А.**

Начальник отдела разработки программного обеспечения НПП «Александр»

***Аннотация.** Работа посвящена разработке алгоритма детектирования малоразмерных летательных аппаратов на фоне неба, на удаленности до 5 км и проверки работоспособности математической модели в среде программирования MatLab.*

***Ключевые слова:** детектор неоднородностей, MatLab*

## HARDWARE AND SOFTWARE MODULE FOR DETECTION OF IRREGULARITY OF IR RECEIVER SIGNAL

**Pikunov P. A.\*, Karpov S. A.\*\***

\*Student of the Department of Nanoelectronics. Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

\*\* Head of Software Development Department, NPP "Alexander"

***Annotation.** The work is devoted to the development of an algorithm for detecting small aircraft against the background of the sky, at a distance of up to 5 km and testing the performance of a mathematical model in the MatLab programming environment.*

***Keywords:** heterogeneity detector, MatLab*

### **Введение**

Цифровая обработка видеоизображения приобретает все большее значение в современном мире, так как необходимо увеличивать качество информации, обходя физические ограничения фотоматриц. Эта технология используется в различных областях, таких как развлечения, образование, здравоохранение и оборонной отрасли. Она включает использование программного обеспечения и алгоритмов для обработки видеоданных[1].

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные работы по созданию новых и модернизации имеющихся на вооружении оптико-электронных обзорно-при-

цельных систем, способных вести дневное и ночное наблюдение в верхней полусфере пространства. В процессе осуществления контроля и информационной разведки окружающей обстановки подобные системы не обнаруживают себя демаскирующим излучением, обеспечивая при этом максимальную скрытность своей работы.

Видео, получаемое оптико-электронной системой, обрабатывается на ПЛИС, в том числе осуществляется обнаружения объектов. В данной работе я сосредоточился на реализации алгоритма обнаружения неоднородностей. **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

Предлагаемый мной алгоритм предназначен для обнаружения неоднородностей. Детектирование основано на оценке яркости результатов дифференцирования изображения. В результате дифференцирования кадра, будут выделены очертания кромок объектов. В этом случае они могут быть выделены на фоне протяженных мешающих объектов или внутри протяженных объектов, если яркость объектов наблюдения больше, а границы резче [2].

### **Постановка задачи исследования**

Цель данной работы — реализовать аппаратно-программный модуль обнаружения неоднородности сигнала ИК приемника.

С этой целью в результате выполнения работы разработан и адаптирован алгоритм детектирования объектов, основанный на оценке яркости результатов дифференцирования изображения. Проверена работоспособность математической модели детектора в среде MatLab.

В алгоритме применяется пороговое обнаружение нагретых объектов, основанное на применении Фурье-преобразования и оценке яркости фона вокруг объекта в квадратной рамке и сравнении яркости объекта, находящегося внутри рамки, с фоном[3].

### **Методы исследования и полученные результаты**

Проверка работоспособности математической модели проводилась в среде MatLab. Это среда численных вычислений, используемая для анализа данных, разработки алгоритмов и математического моделирования.

Блок-схема алгоритма представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. Блок-схема алгоритма детектирования объектов

Сначала требуется определить переменные алгоритма, сформировать пороговую маску и ее спектр, установить параметры кадра, входного видеопотока и другие переменные, которые задаются разработчиком. Это делается в блоке 2 «Инициализация». После получения кадра в блоке 3 и перехода к монохромному изображению, вычисляется градиент (блок 4). Исходный кадр и результат дифференцирования представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

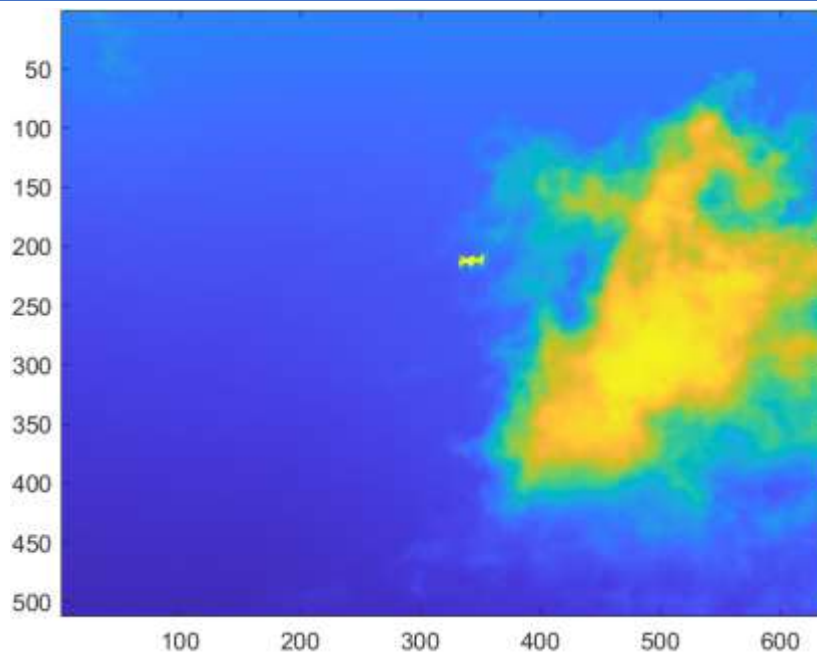


Рисунок 2. Исходное изображение.

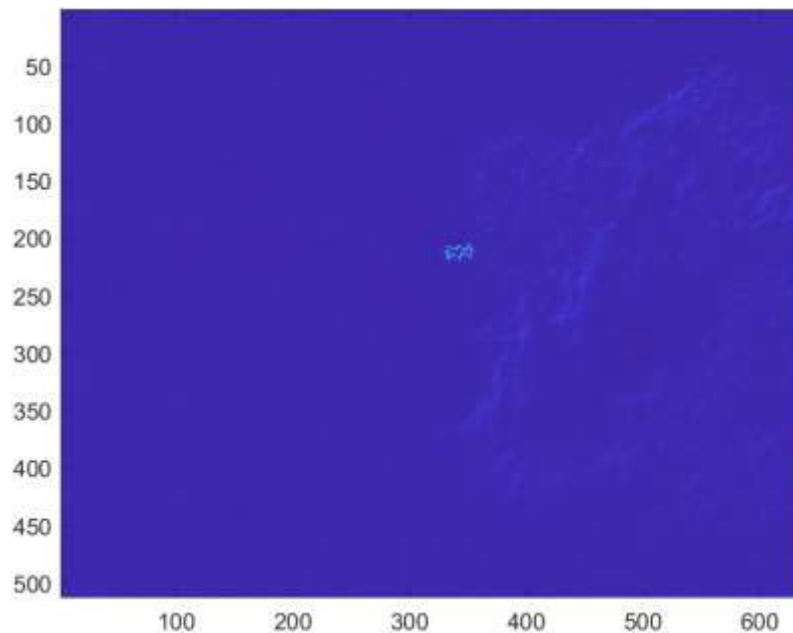


Рисунок 3. Результат дифференцирования кадра.

Затем в блоке 5 осуществляется пороговая детекция.

Пороговое обнаружение объектов в ИК спектре основано на оценке яркости фона вокруг объекта в квадратной рамке заданной ширины и размера, и сравнении яркости объекта, находящегося внутри рамки, с фоном, увеличенным на среднеквадратичное отклонение яркости всего кадра. В результате формируется плавающий порог, зависящий от интенсивности яркостей пикселей, окружающей анализируемую точку кадра.



Оценка яркости квадратной рамки вокруг некоторой точки предусматривает свертку маски рамки с ИК-кадром. Операция свертки реализована в спектральной области с использованием двумерного преобразования Фурье.

Пороговая обработка предусматривает оценку математического ожидания выборки, образованной совокупностью значений яркости пикселей, входящих в пороговую рамку для заданной точки кадра (рисунок 4), вычисление второго начального момента для этой выборки и, затем, оценки дисперсии как разности между вторым начальным моментом и квадратом математического ожидания. Сам плавающий порог образуется суммированием математического ожидания яркостей пикселей пороговых рамок кадра, среднеквадратического отклонения яркостей пикселей пороговых рамок, умноженных на заданный коэффициент порога, и удвоенного среднеквадратичного отклонения яркостей пикселей всего кадра без математического ожидания.

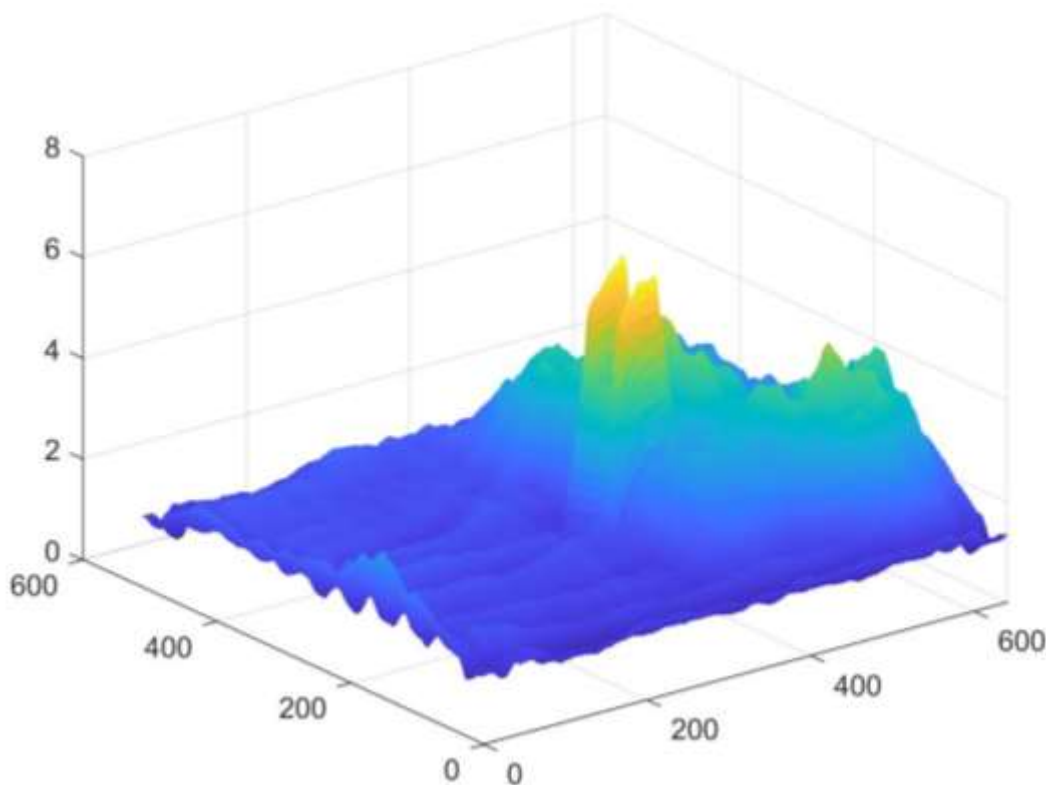


Рисунок 4. Массив значений математического ожидания для пороговых рамок.

Результат пороговой обработки представлен на рисунке 5.

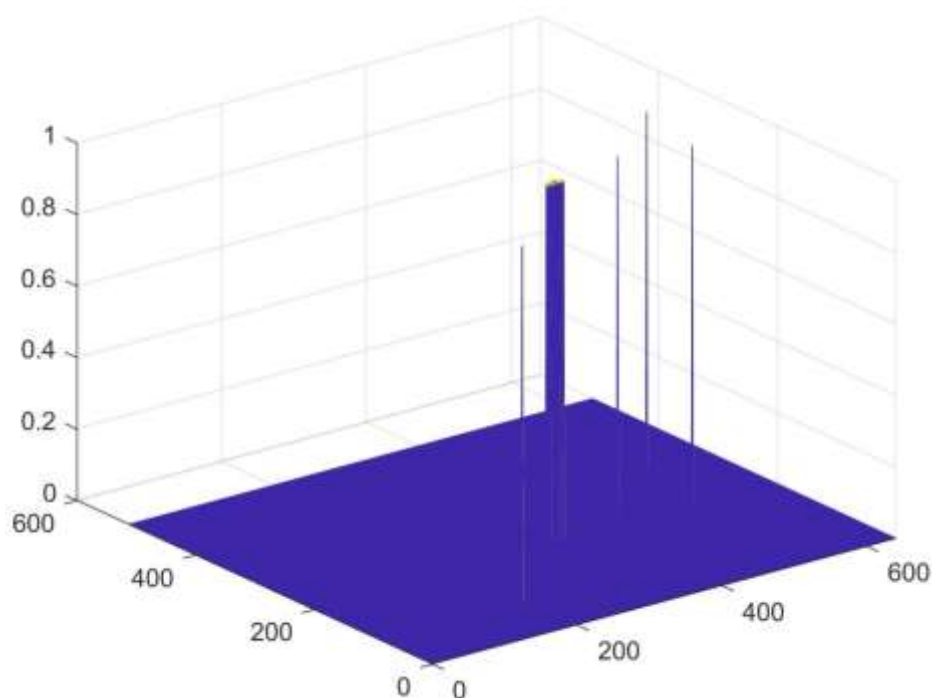


Рисунок 5. Результат пороговой обработки

После пороговой обработки ИК-кадра, он разбивается на малые квадраты, соответствующие минимальным ожидаемым размерам объектов, в которых оцениваются общее количество превышений порога. По результатам подсчетов смежные квадраты объединяются. Затем заполняется массив выходных данных и формируются рамки вокруг обнаруженных объектов, наносимые на исходный ИК-кадр для визуализации результата детектирования объектов (Рис. 6 а, б).



Рисунок 6 (а). Результат детектирования объекта



Рисунок 6 (б). Результат детектирования объекта

### Заключение

Разработан алгоритм аппаратно-программного модуля обнаружения неоднородности сигнала ИК приемника, реализована математическая модель алгоритма в среде разработки MatLab. Оптико-электронная система с реализованным алгоритмом способна детектировать малоразмерные летательные аппараты на фоне неба на расстоянии до 5 км. Данный алгоритм может применяться в устройствах в различных областях, таких как развлечения, образование, здравоохранение и оборонной отрасли.

#### Список использованных источников

1. Оппенгейм А., Шафер Р. Цифровая обработка сигналов. – Litres, 2018.
2. Беляева, А. М. Сравнительный анализ двух алгоритмов повышения резкости / Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики : сборник трудов Международной научной конференции, Воронеж, 07–09 декабря 2020 года / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет». – Воронеж: Научно-исследовательские публикации, 2021. – С. 730-736.
3. Л. Ю. Емалетдинова, М. А. Назаров. Модель нейросетевого распознавания контура объекта с использованием Фурье преобразования / Результаты современных научных исследований и разработок : Сборник статей XVI Всероссийской научно-практической конференции, Пенза, 30 января 2022 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2022. – С. 59-61.

УДК535.37+621. 383.4+546.23.48

## ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЛОЯ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОПРИЕМНИКА

**Чукита В.И.**

доцент кафедры твердотельной электроники и микроэлектроники, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко (MD - 3300, ПМР, Тирасполь, ул. 25 Октября, д.128)

**Воронов А.В.**

к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой твердотельной электроники и микроэлектроники, Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко (MD - 3300, ПМР, Тирасполь, ул. 25 Октября, д.128)

**Фещенко В.С.**

д.т.н., доцент, профессор кафедры метрологии и стандартизации Физико-технологический институт РТУ МИРЭА, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

***Аннотация.** Исследована оптимальная толщина ППЧФ на основе слоев CdSe с высокой чувствительностью. Оптимальная толщина слоя определяется отношением фотоотклика проводимости к ее темновой составляющей и оптической глубине проникновения света, и не зависит от геометрических размеров фотоприемника. Для слоев CdSe оптимальная толщина составляет сотни микрометров, и вариация толщины слоя слабо влияет на работу фотоприемника.*

***Ключевые слова:** позиционно-чувствительный фотоприемник, фоточувствительные слои CdSe, нормированная толщина датчика, глубина проникновения света, фотоотклик, уровни фотовозбуждения*

UDK535.37+621. 383.4+546.23.48

## EFFECT OF THE THICKNESS OF THE PHOTSENSITIVE CdSe LAYER ON THE SENSITIVITY OF THE PHOTODETECTOR

**Chukita V.I.**

Associate Professor of the Department of Solid-State Electronics and Microelectronics, T.G. Shevchenko Pridnestrovian State University (MD - 3300, PMR, Tiraspol, ul. 25 October, 128)

**Voronov A.V.**

Head of the Department of Solid-State Electronics and Microelectronics, Ph.D. Pridnestrovian State University named after T.G. Shevchenko (MD - 3300, PMR, Tiraspol, st. 25 October, 128)

**Feshchenko V.S.**

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Metrology and Standardization Physico-Technological Institute of the RTU MIREA, Vernadsky Ave., 78, Moscow, 119454 Russia

**Annotation.** *The optimal thickness of PPSD based on CdSe layers with high sensitivity was investigated. The optimal thickness of the layer is determined by the ratio of the conductivity photoclip to its dark component and the optical depth of light penetration, and does not depend on the geometric dimensions of the photodetector. For CdSe layers, the optimal thickness is hundreds of micrometers, and the variation in layer thickness has little effect on the operation of the photodetector.*

**Keywords:** *position-sensitive photodetector, photosensitive layers of CdSe, normalized thickness of the sensor, depth of light penetration, photo response, levels of photo excitation.*

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые позиционно-чувствительные фотоприемники (ППЧФ), светопринимаемым элементом, в которых являются однородные фоточувствительные слои селенида кадмия, предназначены для регистрации и преобразования электромагнитного излучения в аналоговый или цифровой электрический сигнал информации о перемещениях светоизлучающих объектов, обнаружения источника излучения, бесконтактного определения расстояния, определения линейных и угловых координат облученной области в режиме реального времени [1–3]. Они способны регистрировать как местоположение источника излучения, так и его интенсивность. Такие фотоприемники широко используются в различных областях науки и техники, где требуется точное определение местоположения источника излучения и его параметров и характеристик излучения [4]. Результаты по исследованию слоев CdSe в качестве материала для ППЧФ изложены в работах [4–6]. Не исследованными являются зависимости чувствительности фотоприемника от толщины слоев. Такие данные важны при разработке ППЧФ.

Толщина фоточувствительного слоя ППЧФ может влиять на разрешающую способность фотоприемника. Менее толстые слои могут обеспечить более высокое пространственное разрешение за счет уменьшения диффузии электронно-дырочных пар возникающих при поглощении света фоточувствительным слоем. Однако, тонкие слои могут быть более чувствительными к шумам и потере сигнала, связанной с рассеянием света в материале. Кроме того, толщина фоточувствительного слоя может влиять на чувствительность ППЧФ. Более толстые слои могут иметь более высокую эффективность поглощения света, что приводит к увеличению выходного сигнала ППЧФ. Однако, толстые слои могут также иметь более высокий темновой токовый шум и меньшую скорость ответа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Позиционно-чувствительный фотоприемник можно рассматривать как электрическую цепь интегрального электрического моста (Рис.1), в четырех плечах которого до освещения находятся пространственно распределенные сопротивления полупроводникового слоя. В простейшем случае рассмотрим одно плечо «мостовой схемы» ППЧФ. Считаем, что на фотоприемник подается напряжение  $U_0$ . Без освещения сопротивление каждого плеча  $R=R_0$  и

$$R_0 = \frac{R_d}{\sigma_0 h L} \quad (1)$$

где  $R_d$  – размеры фотоприемника (радиус диска);  $h$  – толщина полупроводникового слоя диска;  $L$  – некоторый геометрический размер пропорциональный радиусу диска.

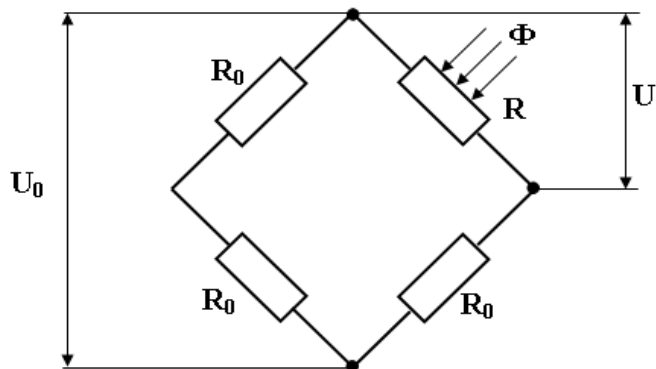


Рис.1. Эквивалентная схема фотоприемника

Считая, что интенсивность света в толщине полупроводника убывает по закону Бугера-Ламберта-Бера с коэффициентом поглощения  $\alpha$ , можно рассчитать эквивалентное сопротивление  $R$

$$\frac{1}{R} = \frac{L}{R_d} \int_0^h (\sigma_0 + \delta\sigma \exp(-\alpha z)) dz = \frac{Lh}{R_d} \sigma_0 + \frac{L}{\alpha R_d} \delta\sigma (1 - \exp(-\alpha h)) \quad (3)$$

где  $\delta\sigma = \sigma_c - \sigma_0$  – изменение  $\sigma$  при локальной оптической засветке полупроводникового слоя фотоприемника, т.е.  $\delta\sigma$  – является дополнительным вкладом к проводимости полупроводникового слоя ППЧФ вызванного фотовозбуждением.

Изменение потенциала на делителе при освещении одного из плеч может быть определено как

$$\Delta U = \frac{U_0}{2} - \frac{U_0}{\frac{R_0}{R} + 1} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \frac{2\sigma_0 h L \alpha}{R_d \delta\sigma (1 - \exp(-\alpha h))}} \quad (4)$$

При разработке ППЧФ больших размеров их темновое сопротивление может достигать десятков, сотен мегаом, что приводит к значительному влиянию теплового шума на измерения. Этот шум возникает из-за флуктуаций температуры окружающей среды и в самом приборе, и может быть сравним по амплитуде с сигналами, генерируемыми самим фотоприемником, что приводит к ошибкам измерения и снижению точности. Количественно величина напряжения тепловых шумов определяется по формуле Найквиста:

$$U_{noise} \approx \sqrt{4k_b T \frac{R_0}{2} \Delta f} \quad (5)$$

где  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура датчика  $\Delta f$  – спектральная полоса частот, в которой проводятся измерения. При оптимизации параметров фотоприемника необходимо максимизировать изменение потенциала делителя к величине теплового шума.

$$\frac{\Delta U}{U_{noise}} = \frac{1}{2\sqrt{2k_b T \frac{R_d}{\sigma_0 h L} \Delta f}} \frac{U_0}{1 + \frac{2\sigma_0 h L \alpha}{R_d \delta \sigma (1 - \exp(-ah))}} \quad (6)$$

Введем обозначения

$$h' = ah; \quad a = \frac{U_0}{2} \sqrt{\frac{\sigma_0 L}{2k_b T \Delta f}}; \quad b = 2 \frac{L}{R_d} \frac{\sigma_0}{\delta \sigma} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta U}{U_{noise}} = a \frac{\sqrt{h'}}{1 + \frac{bh'}{1 - \exp(-h')}} = af(h', b) \quad (8)$$

где  $h'$  – нормированная толщина ППЧФ на глубину проникновения света. Аналитическое нахождение положения максимума от параметра толщины фоточувствительного слоя не представляется возможным. На рисунке 2. а) приведена зависимость  $bf(h', b)$  от нормированной толщины  $h'$  фоточувствительного слоя.

Из рис.2. а) видно, что для больших значений параметра  $b$ , что соответствует низкой чувствительности фотоприемника или низким уровням освещенности, оптимальная толщина фотоприемника составляет величину несколько длин волн поглощения света в полупроводниковом слое ППЧФ. При меньших значениях параметра  $b$ , что соответствует высокой фоточувствительности или высоким уровням освещенности максимум смещается в область более толстых слоев, порядка десятков длин волн поглощения света. Оптимальная толщина может варьироваться в достаточно широких пределах, от  $10a$  до  $100a$ , при этом максимума не наблюдается.

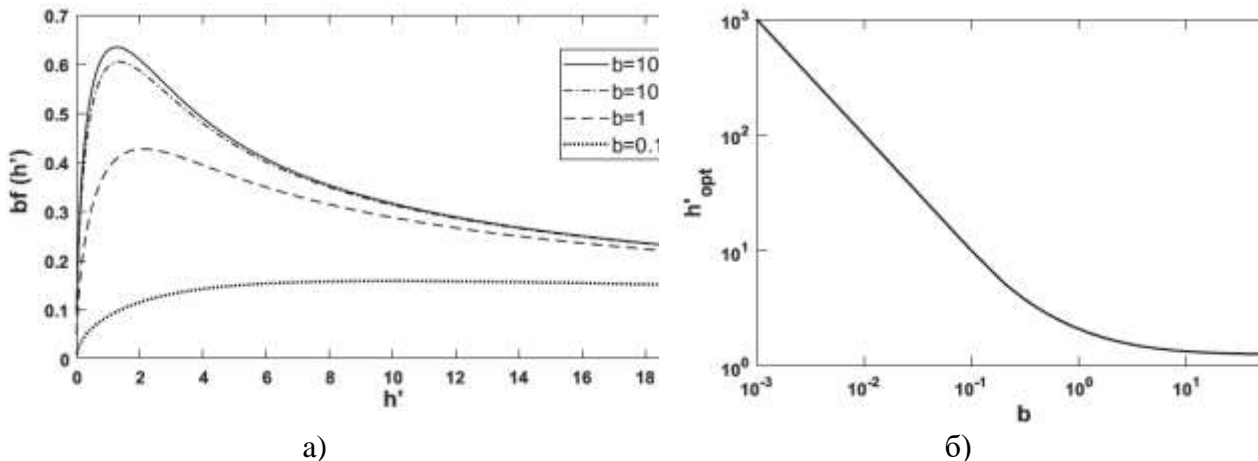


Рис.2. Зависимости  $bf(h', b)$  от нормированной толщины фоточувствительного слоя  $h'$  (а), зависимость нормированного максимума оптимальной толщины  $h'_{opt}$  от параметра  $b$  (б).

На рисунке 2. б) представлена зависимость положения нормированного максимума оптимальной толщины ППЧФ, от параметра  $b$  построенная в логарифмическом масштабе. Из графика оптимальной толщины от параметра  $b$  также следует, что при низкой эффективности фото засветки, толщину фоточувствительного слоя необходимо выбирать достаточно тонкой. При использовании однородных слоев CdSe параметр  $b$  может достигать значений 0,01 и меньше. В этом случае при коэффициенте  $\alpha = 1/5 \mu\text{m}$ , оптимальная толщина может достигать сотен микрометров, причем вариация толщины полупроводникового слоя вблизи максимума не значительно сказывается на параметрах прибора.



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что оптимальная толщина полупроводникового слоя ППЧФ не зависит от геометрических размеров самого фотоприемника, а определяется отношением величины фото-отклика проводимости к ее темновой составляющей, а также от оптической глубины проникновения света. Показано, что у высокочувствительных пленок CdSe их оптимальная толщина должна составлять сотни микрометров. В этом случае вариация толщины полупроводникового слоя слабо сказывается на параметры работы самого ППЧФ.

#### Список использованных источников:

1. Fortunato E., Ferreira I, Giuliani F., et. al. Flexible large area thin film position sensitive detectors// Sensors and Actuators, 2000, V.86, pp. 182-186.
2. Andersson H.A., Bertilsson K, Thungström G, Nilsson H-E. Processing and characterization of a MOS-Type tetra lateral position sensitive detector with indium tin oxide gate contact//IEEE Sensors J, 2008.3 V.8. № 10, pp. 1704-1709.
3. Гурин Н.Т., Новиков С.Г., Корнеев И.В., Штанько А.А., Родионов В.А. Позиционно-чувствительный фотоприемник для фотоэлектрических преобразователей углов поворота // Письма в ЖТФ, 2011, Т. 37, В. 6, с. 57-62.
4. Сенокосов Э.А., Чукита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Экспериментальное и теоретическое исследования характеристик позиционно-чувствительных фотоприемников на основе эпитаксиальных слоев n-CdSe/слюда // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. №.5. С. 689– 694.
5. В.И. Чукита, В.Г. Суринов, В.С. Фещенко, Д.А. Дикусар. Характеристики позиционно-чувствительного фотоприемника на основе полупроводниковых слоев селенида кадмия. // Сборник докладов Российской научно-технической конференции с международным участием «Перспективные материалы и технологии» (РНТК-ФТИ-2022), 11-15 апреля 2022г. –М.: РТУ. МИРЭА 2022, Т.1, стр. 319-326.
6. В.И. Чукита, А.В. Воронов, В.С. Фещенко, А.В. Винковский, Н.В. Косяк. Распределение потенциала на поверхности позиционно чувствительного фотоприемника на основе слоев CdSe. // Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции «Полупроводниковые материалы в современной микро- и нанoeлектронике». г. Махачкала: ДГТУ, 23-24 ноября 2022, с. 102-105.

УДК 621.373.54

## ПРОГРАММИРУЕМЫЙ ДВУХКАНАЛЬНЫЙ ГЕНЕРАТОР ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ДВУПОЛЯРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

**Рогачев В.А.**

студент кафедры нанoeлектроники. Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

**Малето М.И.**

ведущий инженер Центра проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена разработке программируемого двухканального генератора высоковольтных двуполярных импульсов, с возможностью задания сложных временных паттернов и работа с высокоомной нагрузкой*

***Ключевые слова:** генератор, двуполярные импульсы*

## PROGRAMMABLE DUAL-CHANNEL GENERATOR OF HIGH-VOLTAGE BIPOLAR PULSES

**Rogachev V.A.\*, Pevtsov E.F.\*\*\*, Maletov M.I.\*\*\***

\*Student of the Department of Nanoelectronics. Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

\*\* Candidate of Technical Sciences, Director of the structural subdivision of RTU MIREA "Design Center integrated circuits, nanoelectronic devices and microsystems"

\*\*\* Leading engineer of the Center for the design of integrated circuits, devices nanoelectronics and microsystems RTU MIREA

***Annotation.** The work is devoted to the development of a programmable two-channel generator of high-voltage bipolar pulses, with the ability to set complex time patterns and work with a high-resistance load.*

***Keywords:** generator, bipolar pulses*

### **Введение и постановка задачи**

Генераторы импульсов используют во многих радиотехнических устройствах (электронных счетчиках, реле времени), применяют при настройке цифровой техники. Диапазон частот таких генераторов может быть от единиц герц до многих мегагерц[1]. Стандартные ге-

нераторы способны формировать в основном только стандартные формы сигнала (синус, меандр, пила, треугольник[2]). В определённых исследованиях требуется специализированные генераторы для формирования стимулирующих воздействий с определенными временными паттернам. Примерами таких условий могут служить различные биологические исследования, связанные со стимуляцией определённых областей объекта исследования. При таких исследованиях могут потребоваться не только точечное воздействие, но и одновременное воздействие на несколько участков. В такие случаи возникают сложности со синхронизацией воздействий на объект.

Целью проведённой исследовательской работы является моделирование, и разработка макета генератора способного обеспечить формирование двух независимых каналов последовательностей двуполярных импульсов с определенными временными характеристиками и уровнями напряжения.

### Генератор биполярных импульсов напряжения

Функциональная схема формирователя биполярных импульсов напряжения представлена на рис.1. На выходе цифро-аналогового преобразователя формируется ступенчатое напряжение в диапазоне от 0 до 5 Вольт. Операционный усилитель, установленный по выходу ЦАП, осуществляет смещение однополярного сигнала, что позволяет получить биполярные импульсы напряжения амплитудой 2,5 Вольта. Так как нагрузка может иметь сопротивление до 100 кОм, то для обеспечения требуемого значения тока необходимо использовать выходной высоковольтный усилитель, который может увеличить амплитуду выходного сигнала до 90-100 Вольт.

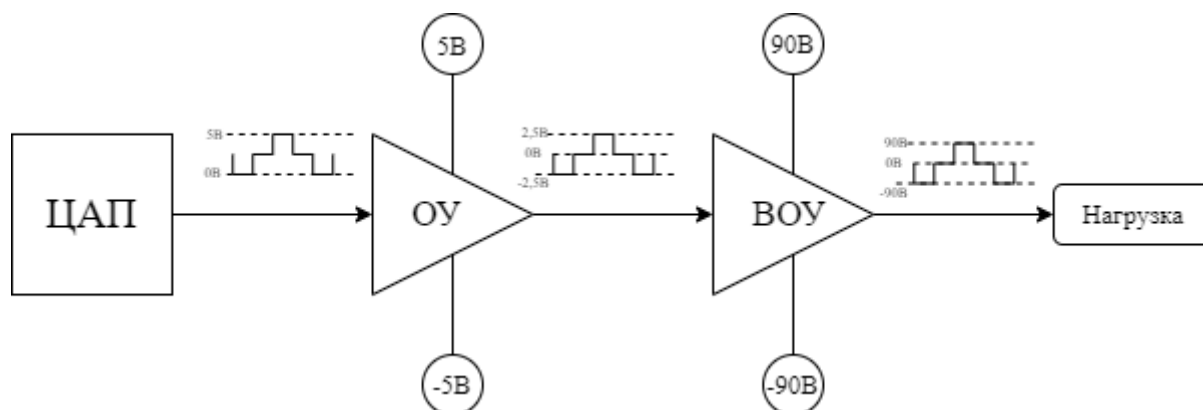


Рисунок. 1. Функциональная схема генератора биполярных импульсов напряжения  
(ЦАП – Цифро-аналоговый преобразователь; ОУ – Операционный усилитель;  
ВОУ – Высоковольтный операционный усилитель)

Для оценки работоспособности модели в САПР LTspice XVII создана принципиальная схема формирователя биполярных импульсов (рис.2).

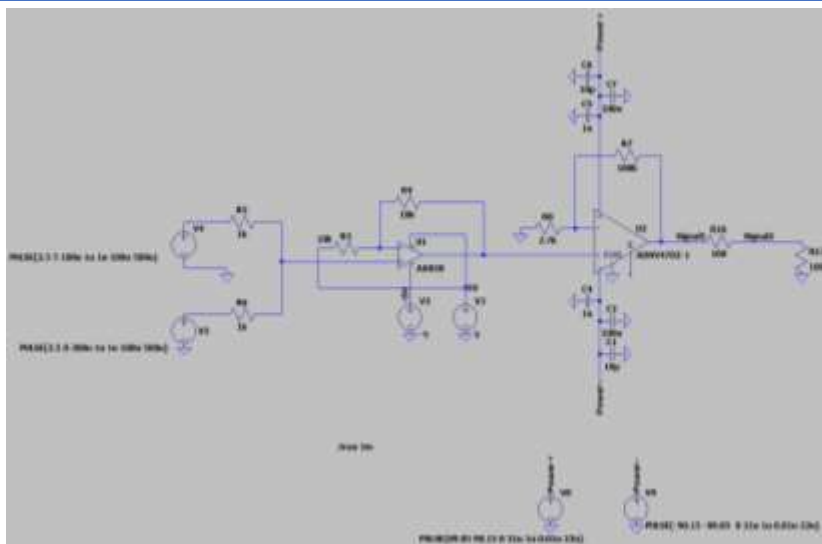


Рисунок.2. Модель формирователя биполярных импульсов напряжения

Источники напряжения «V4» и «V5» представляют из себя схему замещения ЦАП и формируют сигнал в диапазоне напряжений от 0 до 5 Вольт. В качестве нагрузки использован резистор номиналом 100 кОм, так как нагрузочная ёмкость достаточно мала, что ей можно пренебречь, а проходная ёмкость не оказывает существенного влияния на сигнал. Результаты моделирования представлены на рис.3. Увеличение длительностей фронтов нарастания и спада выходного сигнала относительно входного обусловлено переходными процессами и скоростью переключения высоковольтного усилителя. Для компенсации длительностей импульсов в нагрузке возможно применение коррекции длительности и формы импульса входного сигнала. Также предусмотрена возможность применения буферного усилителя перед высоковольтным усилителем.

Результаты моделирования формирователя двуполярных импульсов напряжения приведены при активной нагрузке с номинальным сопротивлением 100 кОм приведены на рис.4.



Рисунок.4. Результаты моделирования формирователя двуполярных импульсов напряжения (*a* – ток в нагрузке; *б* – напряжение на нагрузке; *в* – входное напряжение высоковольтного усилителя)

### Алгоритм и программа управления работой стимулятора

Управление генератором осуществляется через микроконтроллер (МК). На рис.5 представлена функциональная схема генератора.



Рисунок.5. Функциональная схема генератора

Микроконтроллер получает данные от интерфейса пользователя и формирует массив данных для формирования импульсов. После этого происходит настройка внешней периферии МК (UART, SPI, TIMER, GPIO). Далее программа ждет разрешения работы симулятора по нажатию программной или аппаратной кнопки разрешения стимуляции.

После того как пришли разрешающие сигналы, начинается процесс формирования импульсов. Для этого передается 16-битный код на ЦАП по интерфейсу SPI который устанавливает уровень входного напряжения в интервале от -2,5В до 2,5В (0x0000 до 0xFFFF и нулевым уровнем 0x8000). Далее задаются параметры таймера, которые позволяют удерживать необходимый уровень напряжения заданное время. Параллельно ведется подсчет числа пар импульсов, которые предварительно задаются по формуле  $(4 * n + 1)$ , где n число пар).

Изменение уровней происходит по прерыванию таймера, которое формируется, если число пар достигает установленного значения. Блок-схема алгоритма работы представлена на рис.6.



Рисунок 6. Блок-схема алгоритма программы управления работой стимулятора

### Результаты тестирования макета стимулятора

Для проверки работоспособности макета стимулятора собран измерительный стенд, функциональная схема которого приведена на рис.7. Измерения выходных параметров макета стимулятора выполнялись цифровым осциллографом Infinium MS08104A.

### СЕКЦИЯ 3. МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

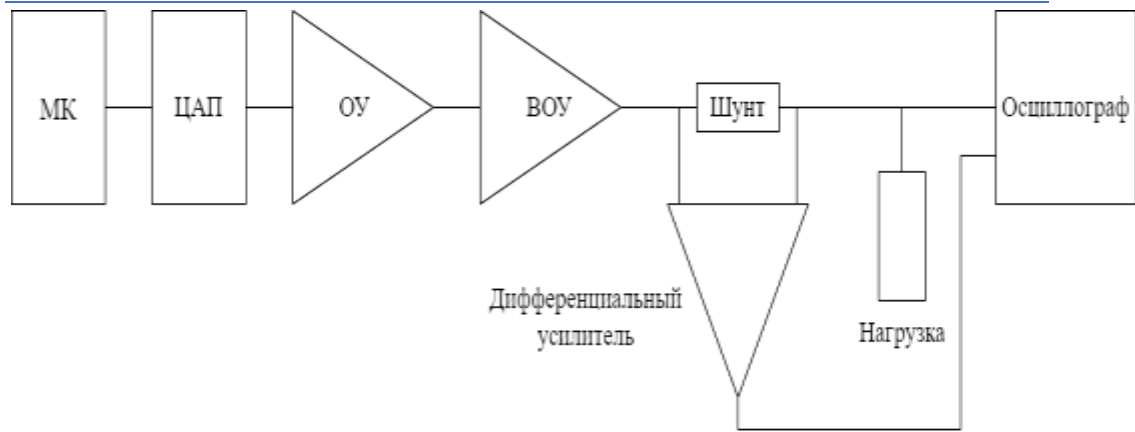


Рис. 7. Функциональная схема стенда контроля технических характеристик макета стимулятора

Тестирование работы стимулятора выполнено на одном канале при номинальных значениях активной нагрузки 10 и 100 кОм. Результаты тестирования отражены на рис. 8. и рис.9.

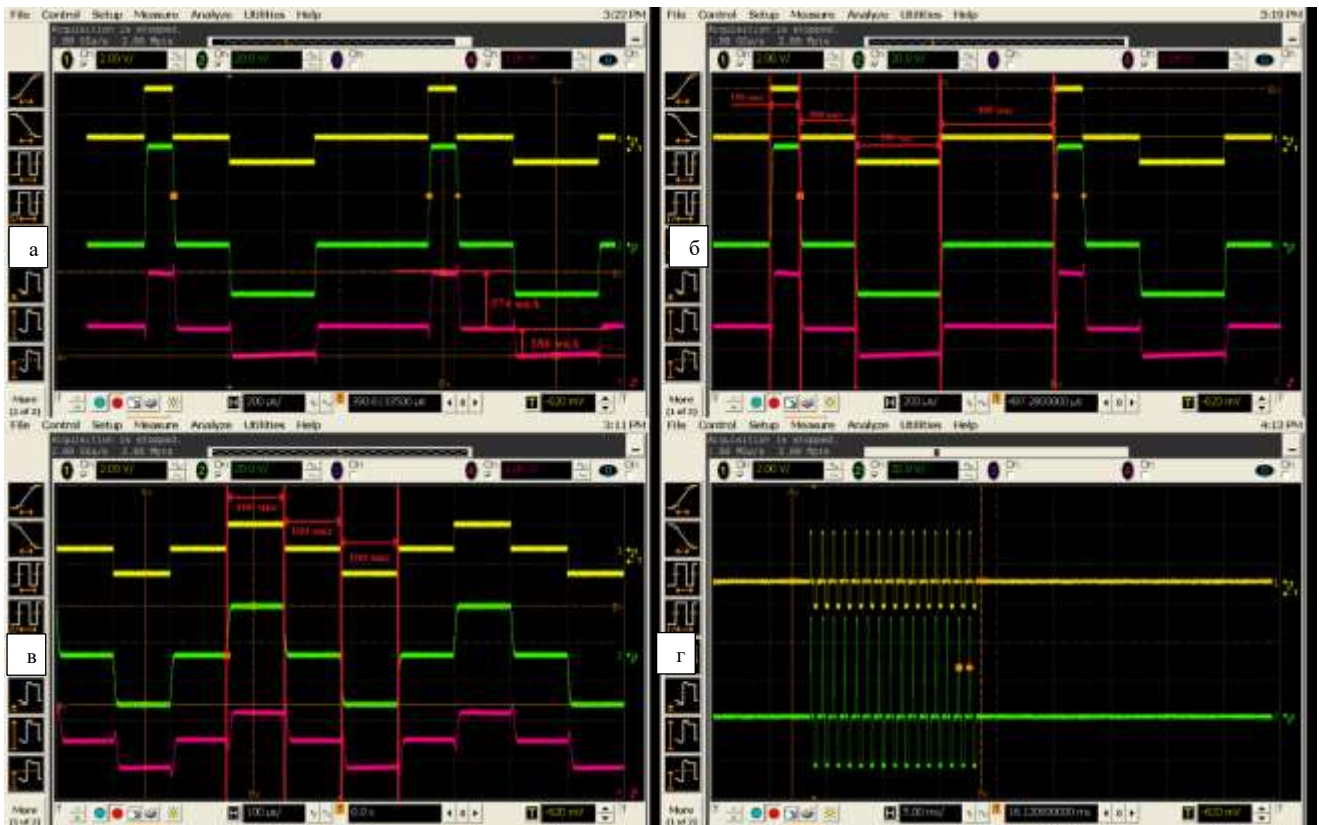


Рис. 8 Результаты тестирования. а-Измерения тока в нагрузке, б-измерения тока в нагрузке при формировании импульсов разной амплитуды и длительности, в-временная диаграмма тока в нагрузке, г-временная диаграмма тока в нагрузке при формировании пачки импульсов

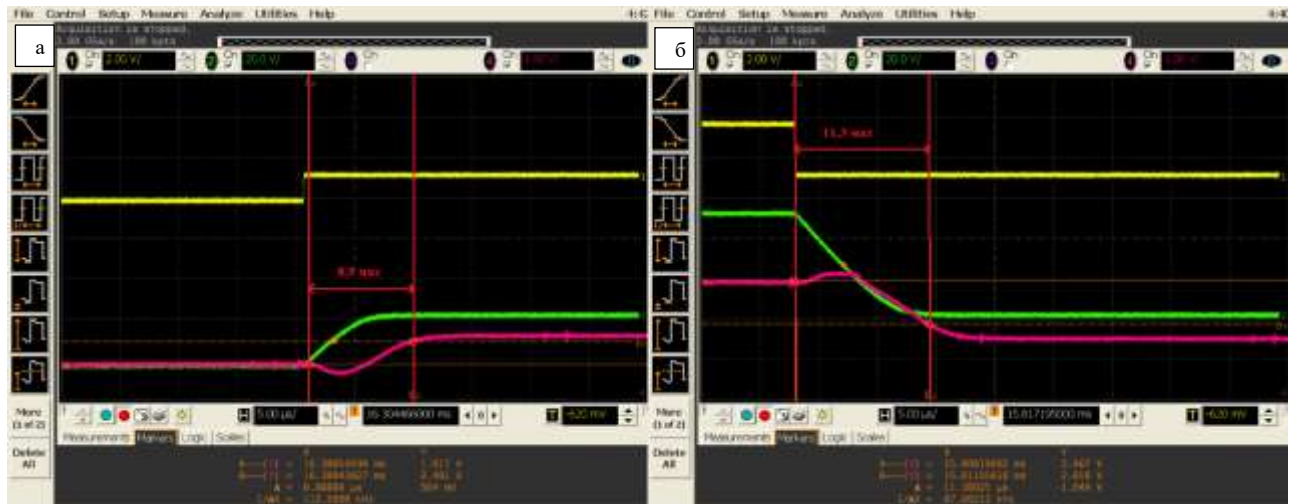


Рис. 9. Результаты тестирования переходных характеристик. а-измерения временных параметров фронта нарастания тока в нагрузке 100 кОм, б-измерения временных параметров фронта спада тока в нагрузке 100 кОм

#### Закключение

Результаты тестирования макета генератора показали, что данное устройство способно работать на высокоомную нагрузку, причем достигая напряжения до 100В и током в 1мА. Разработанный алгоритм позволяет формирования специальные временные паттерны на двух независимых каналах.

#### Список использованных источников:

1. Сайт: Паяльник URL: <https://cxem.net/beginner/beginner100.php> (дата обращения: 25.03.23г.).
2. Сайт: Википедия- измерительный генератор URL: <https://ru.wikipedia.org/> (дата обращения: 25.03.23г.).



УДК 621.382.2/3

## ПРОЕКТ ИС ОПЕРАЦИОННОГО УСИЛИТЕЛЯ

**Шумов А.Д.**

студент, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(shumov\_sasha@bk.ru)

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

### *Аннотация*

*В стиле полузаказного проектирования приведен пример проектирования топологии СФ модуля операционного усилителя, изготавливаемых по технологии HCMOS8D 0.18мкм ПАО “Микрон” и предназначенного для применения в АЦП в матричных приемниках излучения [1].*

**Ключевые слова:** топология операционного усилителя; маршрут полузаказного проектирования; системы автоматизированного проектирования СБИС; логический синтез; физический синтез; верификация проекта.

## PROJECT IC OPERATIONAL AMPLIFIER

**Shumov A.D.**

студент, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(shumov\_sasha@bk.ru)

**Pevtsov E.Ph.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

### *Abstract*

*In the style of semi-order design, an example of the design of the topology of the complex-functional module of an operational amplifier manufactured using the HCMOS8D 0.18microns technology of PJSC “Micron” and intended for use in ADC in matrix radiation receivers is given.*

**Keywords:** operational amplifier topology; semi-order design route; VLSI computer-aided design systems; logical synthesis; physical synthesis; project verification.

### **Введение**

Целью топологического проектирования является создание комплекта исходной информации, необходимой для производства кристалла на фабрике. В обобщенном виде маршрут проектирования, в котором используются инструменты САПР Cadence, приведен на рис.

1. Весь поток проектирования можно условно разделить на 3 этапа: разработка принципиальной схемы, физический синтез, аналоговое моделирование [1].

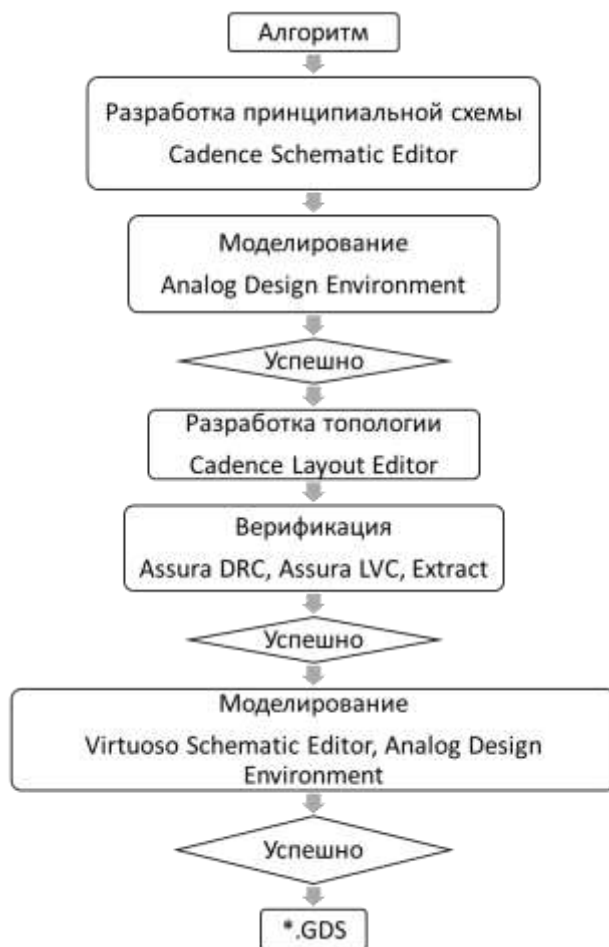


Рис. 1 Типовой маршрут проектирования СФ-блока операционного усилителя

#### Проектирование топологии операционного усилителя

В рамках данной работы рассматривается типовая схема двухкаскадного операционного усилителя с девятью транзисторами [2]. Характеристики и параметры примененных транзисторов, необходимых для проектирования и моделирования схемы, составляют главную часть библиотеки проектирования, и разработка электрической схемы происходит в базе этой технологической библиотеки. Пакеты САПР Cadence используют поведенческие модели Spectre Circuit Simulator, являются классом Spice моделей и поддерживают функции симуляции работы по постоянному напряжению, моделирования АЧХ, переходных процессов шумов и других характеристик.

При проектировании операционного усилителя использовался пакет Virtuoso Schematic Editor (см. рис.2).

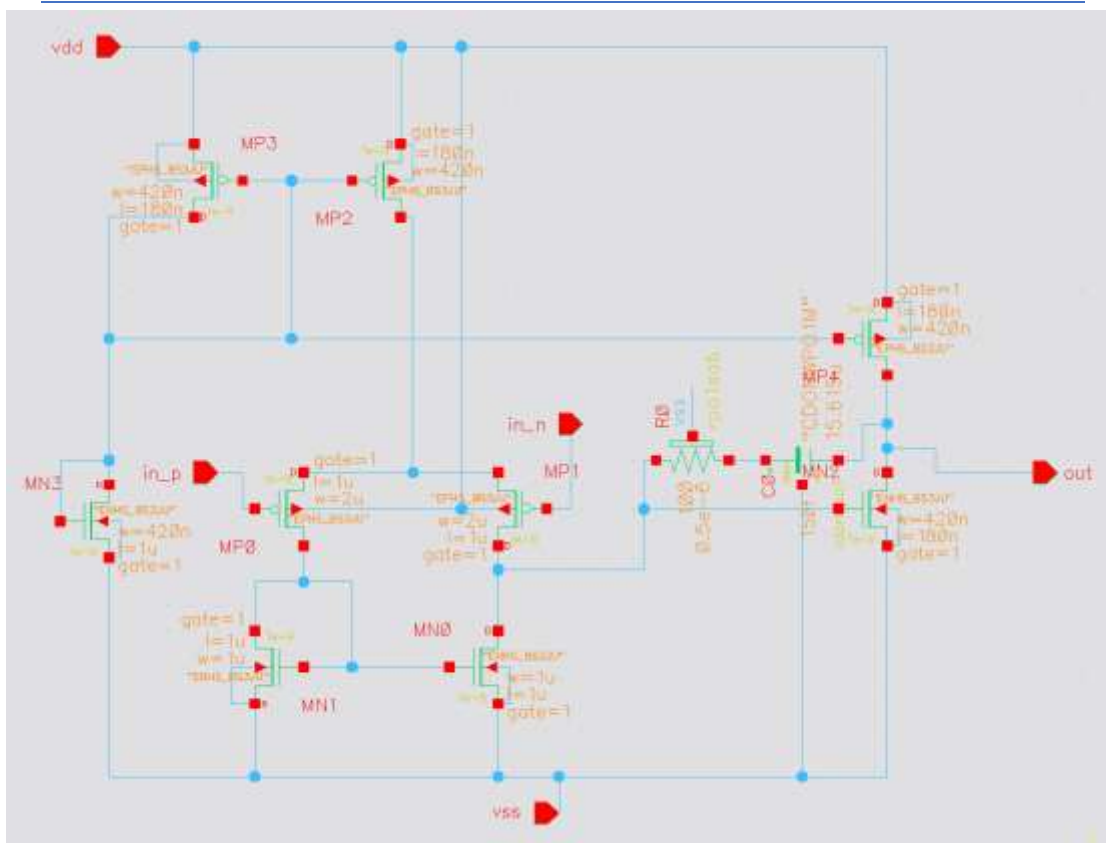


Рис. 2. Электрическая схема операционного усилителя в базе библиотечных элементов Cadence Virtuoso

Размещение составляющих элементов схемы операционного усилителя выполнено в ручном режиме с учетом соблюдения топологических норм проектирования. Разработка чертежа топологии включала размещение элементов на поверхности подложки, создание рисунка межсоединений и оценку качества топологии с целью оптимизации для минимизации площади, суммарной длины разводки и числа пересечений.

#### Моделирование ИС операционного усилителя

Моделирование работы проектируемой схемы выполнено с учетом паразитных параметров топологии. Результаты экстракции топологии вместе с пассивными и активными элементами схемы включают в себя паразитные емкости и сопротивления элементов схемы и линий межсоединений, которые учитываются соответствующими инструментами моделирования. Весь комплекс верификации топологии ИС выполнен средствами САПР Mentor Graphics Calibre. Calibre включает в себя средства проверки правил проектирования Design rule checks (DRC), позволяет осуществить сравнение разработанной топологии со списком цепей или принципиальной схемой Layout Versus Schematic (LVS), произвести экстракцию паразитных параметров из топологии и осуществить последующее моделирование с учетом экстрагируемых параметров.

С учётом паразитных ёмкостей и сопротивления коэффициент усиления данного усилителя равен 64 дБ, частота среза равна 140,6 kHz (рисунок 3). В результате моделирования были определены и другие параметры разработанной схемы, в частности: потребляемая мощность, нагрузочная способность, коэффициент ослабления синфазного сигнала, скорость нарастания, входной ток смещения, напряжение смещения нуля и другие.

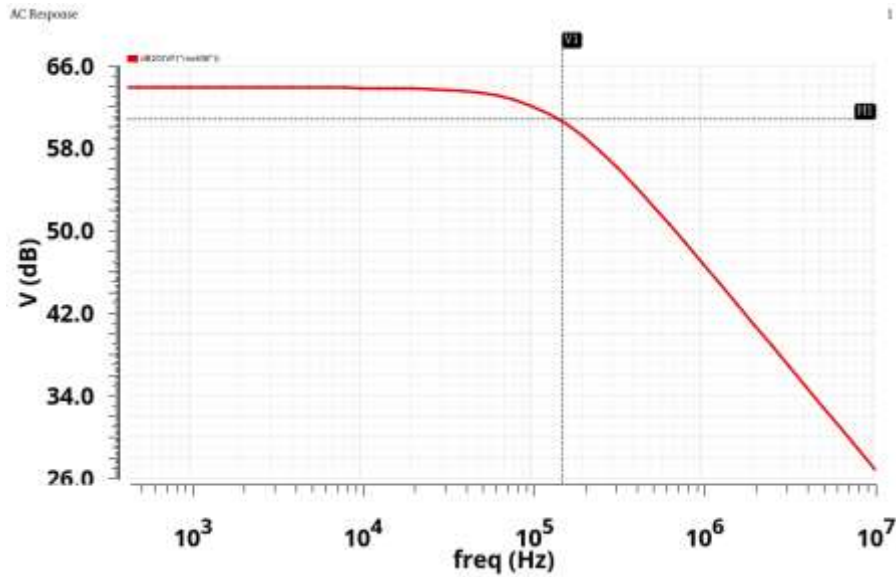


Рис. 3. АЧХ операционного усилителя

Операционный усилитель был проанализирован по 4 углам с разными режимами работы транзисторов (рисунок 4). Моделирование показало, что характеристики схемы могут сильно меняться, если мы будем питать ИС напряжением меньше положенного или использовать более медленные элементы. Также был использован похожий метод – анализ Монте-Карло.

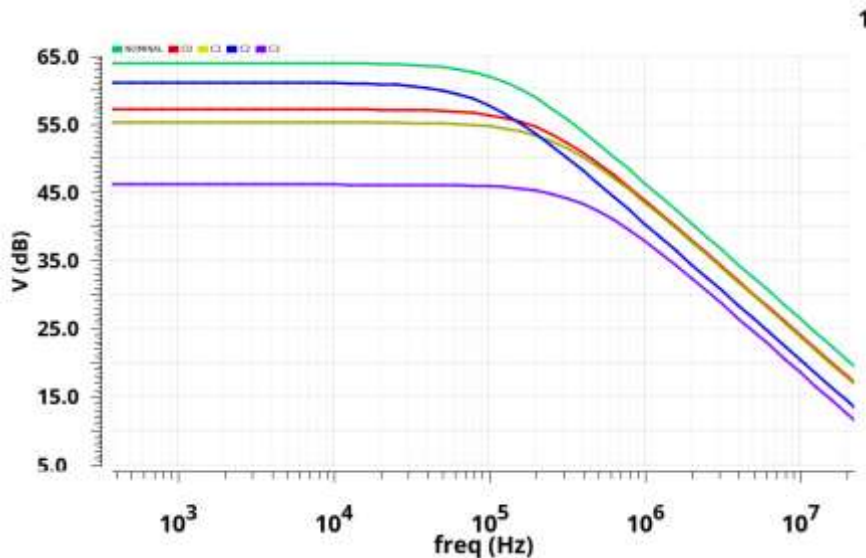


Рис. 4. Результаты моделирования схемы по углам

### Заключение

Предложена типовая методика проектирования узла операционного усилителя. На основе библиотеки с топологическими нормами 180 нм выполнен проект интегральной схемы, обладающей следующими характеристиками: напряжение питания 1.8 В; технологические нормы проектирования 0,18 мкм; усиление 64 дБ; коэффициент ослабления синфазного сигнала 62 дБ; потребляемая мощность 170 мкВт; скорость нарастания 0,1 В/мкс; напряжение смещения нуля 95 мкВ; входной ток смещения 138 фА.

Новизна в данной работе заключается в использовании современной технологической библиотеки DK\_HCMOS8D, с топологической нормой 0,18 мкм, использование анализа по углам и анализа Монте-Карло при моделировании ИС.

#### **Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (проект №FSFZ-0706-2020-0022) и с применением оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение от 01.09.2021 № 075-15-2021-689, уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010).

#### **Литература**

1. Formal Verification An Essential Toolkit for Modern VLSI Design Authors: Erik Seligman, Tom Schubert and M. V. Achutha, Kiran Kumar, 2015, Pages 225-259 [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128007273000083>. Дата обращения 23.06.2022
2. Эннс В.И., Кобзев Ю.М. Проектирование аналоговых КМОП-микросхем. Краткий справочник разработчика. // М.: Горячая линия – Телеком. 2015 – 454 с.

УДК 621.337.2

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРА В САПР OPEN-LANE

**Аряшев С.С.**

**Рошин Д.А.**

студенты, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

**Аннотация** На основе САПР с открытым исходным кодом и открытых библиотек спроектирован микропроцессор picorv32.

**Ключевые слова:** САПР, открытый исходный код, opensource, openROAD, OpenLane, СБИС, микропроцессор picorv32, RTL, YOSYS, Magic, Klayout.

## DESIGNING A MICROPROCESSOR IN CAD OPENLANE

**Aryashev S.S., Roshchin D.A.**

студенты, кафедра нанoeлектроники,  
Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Pevtsov E.Ph.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

**Abstract.** Based on open source CAD and open libraries, the picorv32 microprocessor was designed.

**Keywords:** CAD, open source, opensource, openROAD, OpenLane, VLSI, picorv32 microprocessor, RTL, YOSYS, Magic, Klayout.

### Введение и постановка задачи

В настоящее время практически в любом устройстве используются интегральные электронные схемы, создание которых невозможно без специальных систем автоматизированного проектирования (САПР). Передовые позиции на рынке этих САПР для СБИС занимают компании Synopsys, Cadence Design Systems и Siemens [1-3].

Но в этой сфере есть свои проблемы:

1. Сложность и стоимость коммерческих САПР для СБИС. Для малых компаний, желающих специализироваться в области проектирования СБИС, эти САПР неподъемно дороги и слишком сложны для быстрого внедрения в разработки (более 1000 команд).

2. Зависимость от производителей. В 2022 все разработчики САПР прекратили сотрудничество с отечественными центрами проектирования и закрыли доступ к обновлению лицензий.

Цель данной работы – продемонстрировать возможности проектирования микропроцессора на основе архитектуры RISC-V с использованием САПР с открытым исходным кодом.

Для этого в данной работе решаются задачи получения проектных решений в процессе проектирования микропроцессора riscv32 и оптимизации маршрута проектирования.

### САПР на основе открытого исходного кода

В США в 2017 г. открыта программа DAPRA Electronics Resurgence Initiative (ERI) [4], одним из компонентов которой стало создание и финансирование комплекса программ с открытым кодом, объединённых оболочкой верхнего уровня, предназначенных для проектирования интегральных схем. В 2020 г. функциональность данного маршрута проектирования подтверждена проектом системы на кристалле на основе технологии с топологическими нормами 12 нм. Одним из результатов данной программы является САПР OpenLANE.

OpenLANE – САПР с открытым исходным кодом, предназначенная для получения физического топологического представления моделей аппаратуры на основе RTL-моделей, написанных на языке Verilog. OpenLANE использует технологическую библиотеку SkyWater, поддерживающую технологическую норму 130нм. Архитектура OpenLANE представлена на рисунке 1. OpenLANE использует различные сторонние инструменты, которые могут распространяться под своими собственными лицензиями [1].

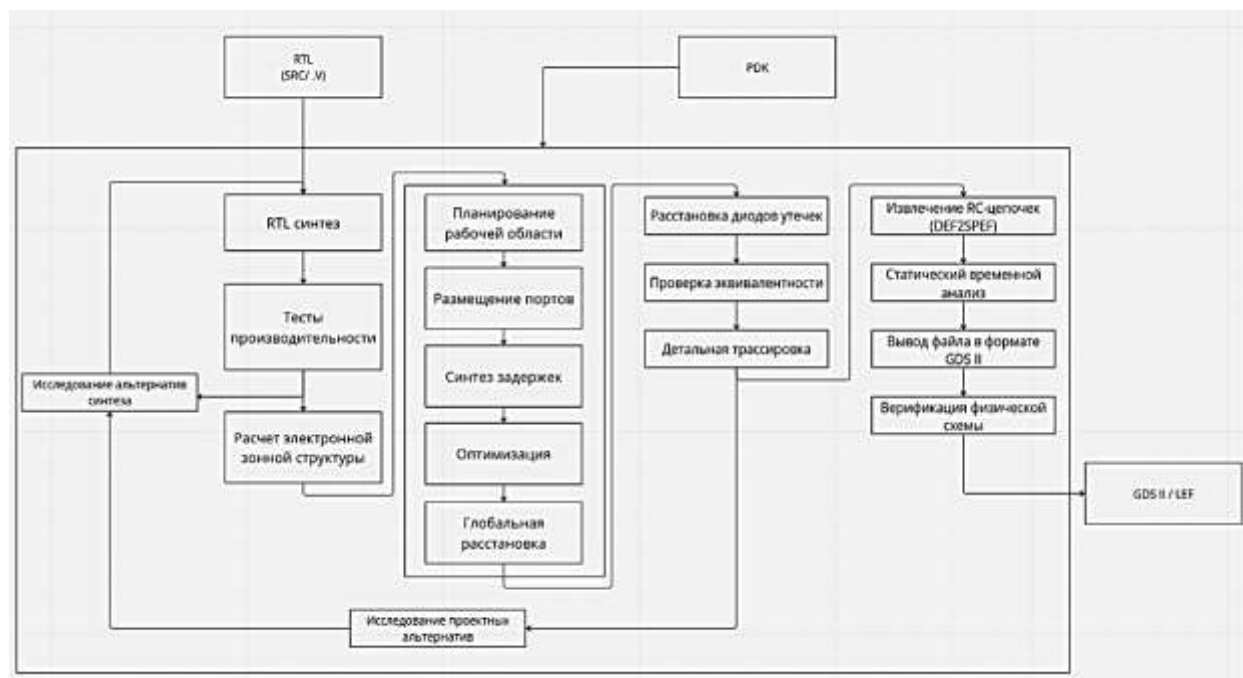


Рис. 1. Архитектура OpenLane.

Процесс проектирования аппаратуры в САПР OpenLANE включает в себя следующие этапы [1]:

- (1) логический синтез списка соединений технологических логических элементов из RTL-модели (logic synthesis)
- (2) размещение логических элементов на схеме и трассировка соединений между ними (place and route)
- (3) синтез физического топологического представления (physical layout generation).

Входной информацией для первого этапа является RTL-модель аппаратуры, написанная на языке Verilog или VHDL. Логический синтез начинается с синтаксического анализа RTL-модели и составления внутреннего представления, которое затем оптимизируется и преобразуется с помощью технологической библиотеки в список соединений (netlist) логических элементов (gates) или, иначе, ячеек (cells) [2]. На втором этапе элементы (ячейки) списка соединений отображаются на ресурсы ПЛИС или размещаются на будущей СБИС. Одновременно происходит трассировка соединений между элементами: сначала общая (global), затем – детальная (detail). На третьем этапе осуществляется генерация физического топологического представления аппаратуры [3].

### Логический синтез

Для проведения логического синтеза наиболее часто используют последовательность САПР: yosys[4] для высокоуровневого синтеза и ABC[5] для логической оптимизации и синтеза с использованием подключаемых библиотек стандартных ячеек).

Оба САПР представлены в составе OpenLane и способны выполнять команды скриптового языка TCL (Tool Command Language). Для выполнения синтеза логического нетлиста – списка электрических соединений логических элементов схемы – необходимо загрузить в САПР RTL-описание и библиотеки стандартных элементов. В данной работе используется открытая библиотека SKYwater130.

Инструменты yosys и ABC представляют исходную RTL модель, как набор логических элементов и связь между ними. Список использующихся элементов для riscv32 на основе библиотеки SKYwater130 представлен на рисунке 2.



```

yosys> stat
3. Printing statistics.
=== picorv32 ===
Number of wires:          1355
Number of wire bits:     13528
Number of public wires:   230
Number of public wire bits: 2578
Number of memories:      1
Number of memory bits:   1024
Number of processes:     47
Number of cells:         711
  $add                    25
  $and                     12
  $assert                  23
  $assume                   2
  $eq                      161
  $ge                       1
  $initstate                1
  $logic_and               226
  $logic_not               76
  $logic_or                74
  $lt                       2
  $memrd                    2
  $mux                     29
  $ne                      16
  $not                      4
  $or                       8
  $pos                      4
  $reduce_and              6
  $reduce_bool             4
  $reduce_or               20
  $shl                     5
  $shr                      2
  $sshr                     3
  $sub                      4
  $xor                      1
    
```

Рис. 2. Список элементов в составе микропроцессора.

Результат работы yosys и ABC – файл, описывающий элементы и их соединения. Данный файл насчитывает 62 тысячи строк. Этапе логического синтеза завершен и можно переходить к следующему этапу маршрута проектирования.

### Размещение логических элементов

На сегодняшний день только OpenROAD, OpenLane и сборки на их основе могут служить альтернативой использованию коммерческих САПР топологического проектирования, таких как Innovus [1]. После инициализации проекта и необходимых технологических библиотек в OpenROAD создается план размещения элементов с дальнейшей трассировкой соединений. Для получения плана размещения элементов создается TCL скрипт, который пошагово выполняет следующие задачи:

- 1) построение проектируемого блока и областей для размещения стандартных ячеек и координат для размещения макроблоков (памятей и СФ-блоков);
- 2) размещения портов ввода-вывода;
- 3) размещения стандартных ячеек;
- 4) создания сетки земли-питания и подключение к ней элементов микропроцессора.
- 5) металлизации
- 6) размещения регистров

- 7) размещения ячеек с логическими 0 и 1
- 8) оптимизация ячеек
- 9) глобальной трассировки соединений

Результатом второго этапа является файл с размещенными логическими элементами и их трассировки.

### Синтез физического топологического представления.

Magic VLSI – САПР целью которого является преобразование файлов из формата DEF в файлы GDSII [1]. Инструмент Magic принимает файлы в формате DEF, TLEF, библиотеки стандартных ячеек для преобразования в GDSII. Для визуального отображения, полученного GDSII файла, используется инструмент Klauout (рисунок 3).

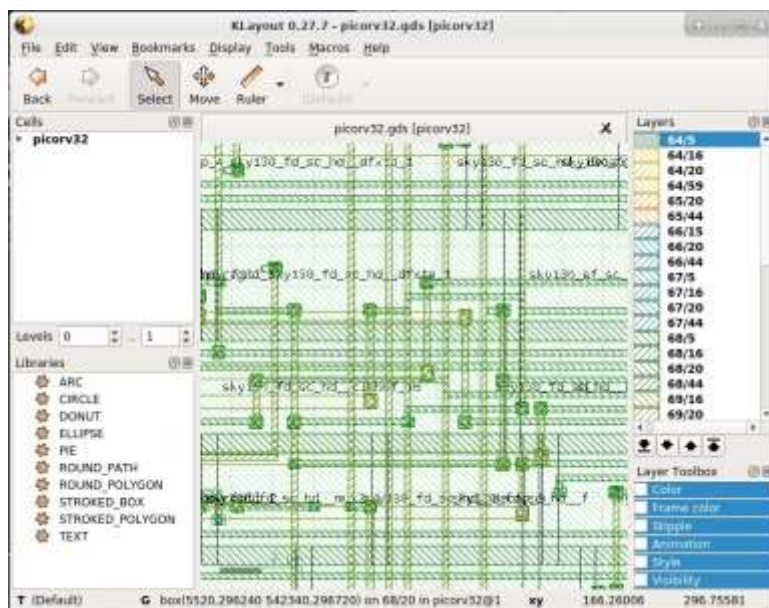


Рис. 3. Представления Gds-файла picorv32 в Klauout.

### Заключение

Получены проектные решения маршрута проектирования для микроконтроллера с топологической нормой 180нм в САПР на основе открытого исходного кода. Данная работа доказывает, что для проектирования небольших микропроцессоров не обязательно приобретать лицензии на коммерческие САПР. В САПР OpenLANE можно выполнить основные этапы проектирования: логический синтез, размещение логических элементов и физический синтез.

Разработаны скрипты описания маршрута, включающие в себя логический синтез и топологическое проектирование, для быстрого воспроизведения полученных ранее результатов. Реализованы были на двух языках – python, для дальнейшей интеграции со сторонним ПО, и bash-скриптах. Так же были написаны скрипты загрузки всех необходимых частей САПР и предварительной настройки окружения для работы с проектами по заданным параметрам.

### Литература:

### **СЕКЦИЯ 3. МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА**

1. Graphic Design System User's Operating Manual First Edition. / Сайт компании Bitsavers URL:[http://www.bitsavers.org/pdf/calma/GDS\\_II\\_Users\\_Operating\\_Manual\\_Nov78.pdf](http://www.bitsavers.org/pdf/calma/GDS_II_Users_Operating_Manual_Nov78.pdf), (дата обращения 10.03.2023).
2. L. Lavagno, G. Martin, L. Scheffer. Electronic Design Automation for Integrated Circuits Handbook - 2 Volume Set. CRC Press, 2006, 1152 p.
3. Программное обеспечение GNU General Public License. / Сайт компании: Free Software Foundation URL:<https://www.gnu.org/licenses/gpl-3.0.ru.html> (дата обращения 15.02.2023)
4. Программное обеспечение Yosys Open SYnthesis Suite. / Сайт компании YosysHQ GmbH URL:<https://www.yosyshq.com/>
5. Программное обеспечение ABC: A System for Sequential Synthesis and Verification, / Сайт компании: <http://www.eecs.berkeley.edu/~alanmi/abc>

УДК 004.272.22

## РЕАЛИЗАЦИЯ В ПЛИС ПРОЦЕССОРА С АРХИТЕКТУРОЙ RISC

**Ковалко М.И.**

студент, кафедра нанoeлектроники,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(optixmik@gmail.com)

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

**Аннотация.** На языке System Verilog разработано поведенческое описание прототипа процессора RISC V с одноканальной архитектурой. Работоспособность модулей процессора подтверждена с помощью симуляции работы тестовой программы, написанной на языке RISC V assembler и использования логического анализатора в САПР Vivado.

**Ключевые слова:** RISC V процессор; схемы с программируемой логикой; поведенческое описание на System Verilog; среда проектирования Vivado Design Suite.

## IMPLEMENTATION IN FPGA OF A PROCESSOR WITH RISC ARCHITECTURE

**Kovalko M.I.**

студент, кафедра нанoeлектроники,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(optixmik@gmail.com)

**Pevtsov E.Ph.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

**Annotation.** A behavioral description of a RISC V processor prototype with a single-stroke architecture has been developed in the SystemVerilog language. The operability of the processor modules was confirmed by simulating the operation of a test program written in RISC V assembler and using a logic analyzer in EDA Vivado.

**Keywords:** RISC V processor; circuits with programmable logic; behavioral description on System Verilog; Vivado Design Suite design environment.

### Введение

Основными процессорными архитектурами во всем мире являются ARM и x86. RISC V и ARM придерживаются одного принципа проектирования архитектуры – RISC (reduced

instructions set computer), в противовес CISC (complex instructions set computer) которую использует x86 [1]. RISC имеет большой набор инструкций, но сокращенного размера, за счет этого увеличивается производительность процессора, RISC-V архитектура, которая относится к типу RISC имеет кардинальное отличие от других в виде Open-source технологии, благодаря которой любой пользователь может создавать свои процессорные решения без покупок прав на использование этой архитектуры.

Чтобы проверить правильность работы и функционирования разработанных узлов и модулей СБИС процессора на этапе получения законченных проектных решений на стадии RTL (уровень регистровых передач) и перед этапом проектирования топологии обычно применяется прототипирование на ПЛИС (программируемая логическая интегральная схема). При этом в ПЛИС загружается ядро процессора поведенческое описание которого представляет собой описание микроархитектуры на языке SystemVerilog..

#### **Постановка задачи**

Цель данной работы — демонстрация применения ПЛИС и среды проектирования Vivado Design Suite для прототипирования и отладки работы процессора с микроархитектурой RISC-V. Актуальность темы вытекает из очевидной необходимости проверки правильности функционирования разработанных узлов и модулей СБИС процессора на этапе получения законченных проектных решений на уровне front-end перед этапом проектирования топологии.

#### **Типовой маршрут проектирования и полученные результаты**

Типовой маршрут проектирования прототипа процессора с архитектурой RISC V, детальное описание которого приведено в книге [2], приведен на рисунке 1.

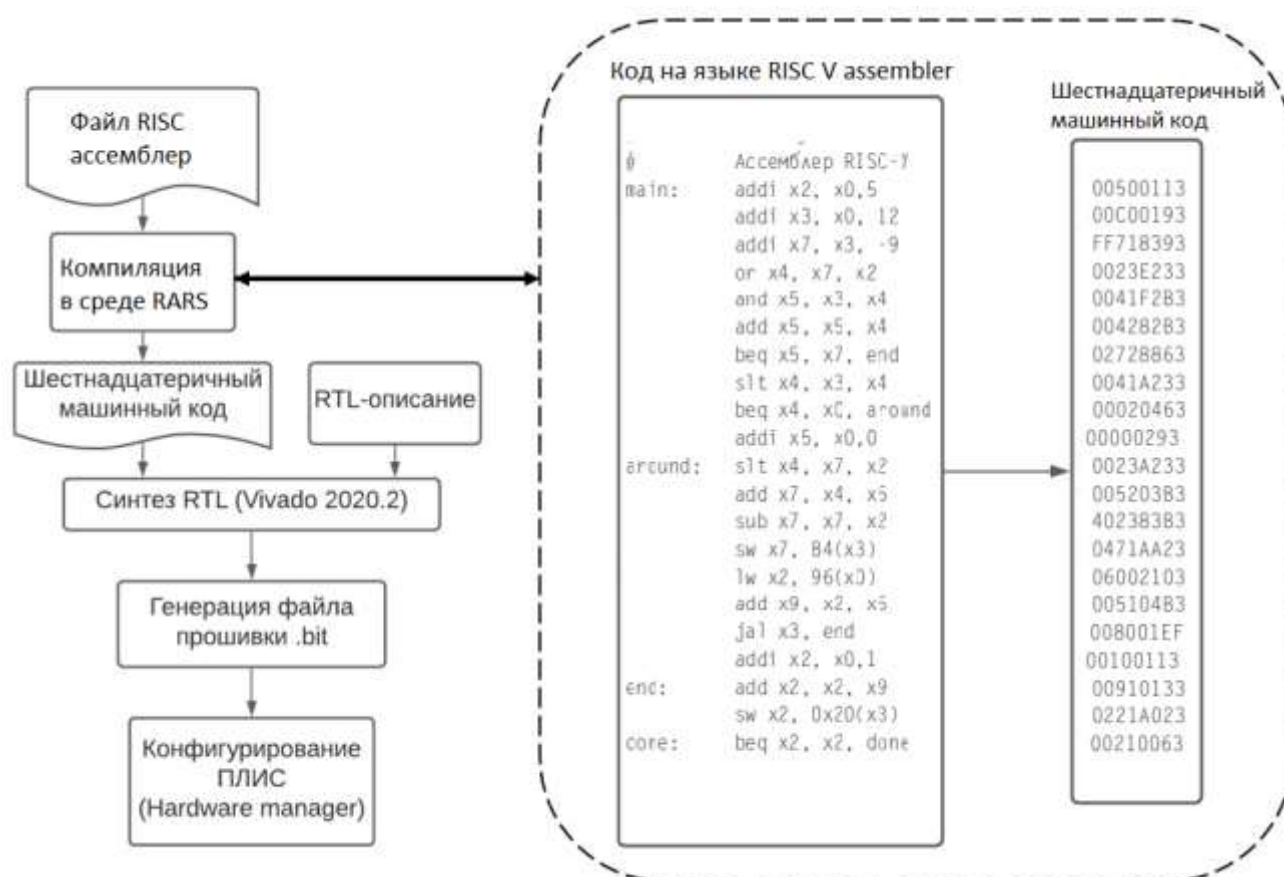


Рисунок 1. Основные этапы маршрута проектирования ядра процессора RISC V

На ранних этапах разработки анализируется функциональная схема процессора и на уровне регистровых передач с помощью языка описания цифровой аппаратуры SystemVerilog создаются коды поведенческих описаний всех его блоков, объединённые в иерархический проект верхнего уровня.

Полученные проектные решения модулей и проекта в целом необходимо проверить на прототипе, имплементировав их в программируемую логическую интегральную схему и разработав тестовую программу, которая должна загружаться в память процессора.

В данном проекте реализован процессор с ограниченным набором команд, состоящий из 21 инструкций, описания которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Микрокоманды процессора, реализованного в данном проекте

#	Инструкция	Описание	Пример	#	Инструкция	Описание	Пример
1	lw	Чтение из памяти	lw x2, 55(x0)	12	sra	Арифметический сдвиг вправо	Sra x2,x1,1
2	sw	Загрузка в память	sw x1, 55(x0)	13	Jal	Переход на событие	Jal x1, label

### СЕКЦИЯ 3. МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

3	Lb	Чтение байта из памяти	Lb x1,57(x0)	14	Jalr	Переход на событие с возвратом	Jalr, x2,label, 0
4	sb	Загрузка байта в память	Sb x1,56(x0)	15	Beq	Переход, если равно	Beq x1,x2,label
5	add	Сложение	Add x3,x1,x2	16	Bne	Переход, если не равно	Bne x1,x2,label
6	sub	Разность	Sub x3,x1,x2	17	Blt	Переход, если меньше	Blt x1,x2,label
7	addi	Сложение с const	Addi x3,x1,20	18	bge	Переход, если больше или равно	Bge x1,2,label
8	Lui	Загрузить старшую половину константы в регистр	Lui x1,9999999	19	And	Логическое И	And x3,x1,x2
9	slt	Установить в rd 1, если rs1<rs2	Slt rd,rs1,rs2	20	Or	Логическое ИЛИ	Or x3,x1,x2
10	sll	Логический сдвиг влево	Sll x2,x1,1	21	Xor	Исключающее ИЛИ	Xor x3,x1,x2
11	srl	Логический сдвиг вправо	Srl x2,x1,1				

Для описания процессорных блоков используется язык описания цифровой аппаратуры SystemVerilog. Часть кода для иллюстрации приведен на рис 2.

```

24  output logic Zero,output logic[31:0]PC,input logic [31:0] Instr,output logic [31:0]ALUResult,Write^
25
26  logic [31:0] PCNext,PCPlus4,PCTarget;
27  logic [31:0] ImmExt;
28  logic [31:0] SrcA,SrcB;
29  logic [31:0] Result;
30  logic [31:0] Target;
31  //logic PC
32  flopr # (32) pcreg(clk,reset,PCNext,PC);
33  adder pcadd4(PC,32'd4,PCPlus4);
34  adder pcaddbranch(PC,ImmExt,PCTarget);
35  mux2 # (32) jalRmux(PCTarget,ALUResult,jalSrc,Target);
36  mux2 # (32) pcsmux(PCPlus4, Target, PCSrc,PCNext);
37  //logic of registr file
38  regfile rf (clk,RegWrite,Instr[19:15],Instr[24:20],Instr[11:7],Result,SrcA,WriteData);
    
```

Рисунок 2. Фрагмент кода datapath

Для проверки работоспособности прототипа процессора использовались встроенные в среду Vivado инструменты симуляции работы устройства. Тест работы процессора состоял в проверке работы программы, вычисляющей десять первых членов числовой последовательности, в которой первые два числа равны 0 и 1, а каждое последующее число равно сумме двух предыдущих чисел (числа Фибоначчи): 0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55. Программа на языке assembler, загружаемая в процессор, и содержащая 10 из 21 инструкции из таблицы 1 приведена на рисунке 3.

```
1  addi x1,x0,0
2  addi x2,x0,1
3  addi x7,x0,10
4  addi x3,x0,1
5  run:
6  bne x3,x7, go
7  jal x0,end
8  go:
9  add x4,x2,x1
10 sub x1,x1,x1
11 addi x1,x2,0
12 sub x2,x2,x2
13 addi x2,x4,0
14 addi x3,x3,1
15 jal x0, run
16 end:
```

Рисунок 2. Фрагмент программы тестирования процессора

Другие 11 инструкций, были так же проверены аналогичным способом.

Как показано на рисунке, 3 в случае правильной работы процессора в результате выполнения этой программы в регистре под номером 4 должно содержаться десятое число 55.



Init Value	Register	Decimal	Hex	Binary
0	x0 (zero)	0	0x00000000	0b00000000000000000000000000000000
0	x1 (ra)	34	0x00000022	0b0000000000000000000000000000100010
0	x2 (sp)	55	0x00000037	0b0000000000000000000000000000110111
0	x3 (gp)	10	0x0000000a	0b000000000000000000000000000001010
0	x4 (tp)	55	0x00000037	0b0000000000000000000000000000110111
0	x5 (t0)	0	0x00000000	0b00000000000000000000000000000000
0	x6 (t1)	0	0x00000000	0b00000000000000000000000000000000
0	x7 (t2)	10	0x0000000a	0b000000000000000000000000000001010
0	x8 (s0/fp)	0	0x00000000	0b00000000000000000000000000000000

Рисунок 3. Регистры, заполненные в результате выполнения программы

Фрагмент симуляции работы процессора приведен на рисунке 5. Второй стрелкой показано начало работы после получения сигнала сброса. Далее, начиная с адреса 0x00000000 начинает выполняться программа.

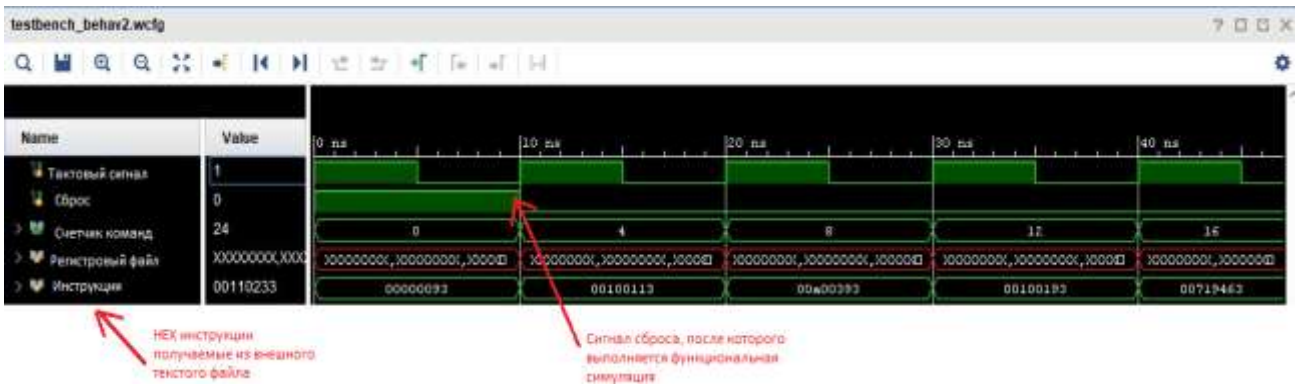


Рисунок 5. Фрагмент симуляции работы начала процессора

Выполняя первую инструкцию в первый регистр заполняется значение 0, как нулевой член ряда Фибоначчи (см. рисунок 6), а во второй первый член ряда Фибоначчи, т.е. число 1.

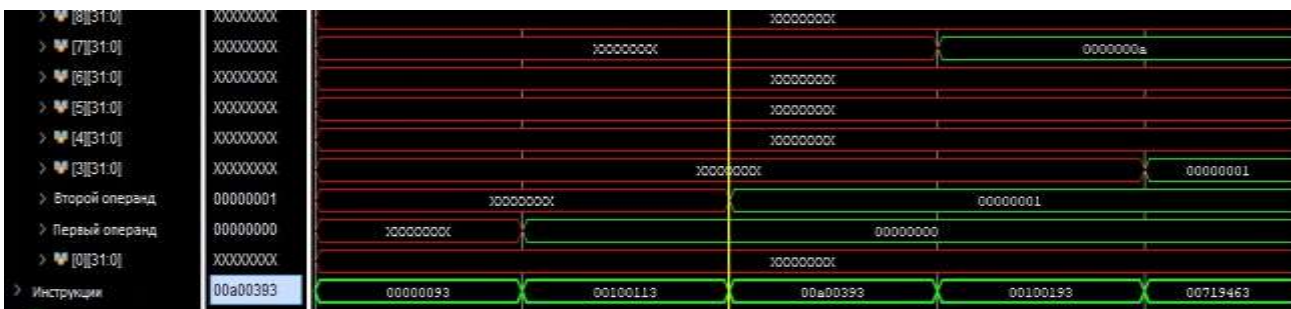


Рисунок 6. Фрагмент симуляции вычисления ряда Фибоначчи

Как видно из копии диаграммы функциональной симуляции на рисунке 7, конечный результат десятого члена ряда Фибоначчи равен 55, что позволяет сделать вывод о корректном выполнении процессором заданных инструкций.

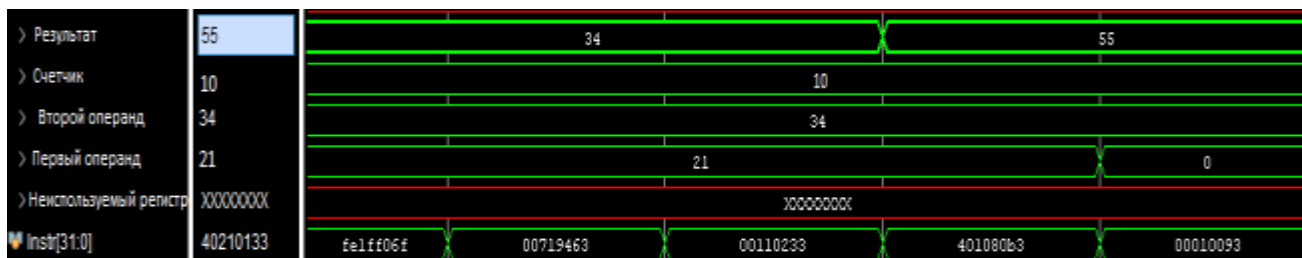


Рисунок 7. Фрагмент симуляции конечного результата

### Прототипирование на ПЛИС

Следующим этапом проектирования после проверки проектных решения на уровне RTL мы является загрузка процессорного ядра на ПЛИС. Для в данном проекте используются стандартные IP-блоками из библиотеки Vivado, а именно - блоки VIO и DP\_ILA. Первый из которых служит для виртуального подключения сигнала reset, второй - для визуализации необходимых сигналов внутри дизайна.

Интерфейс Vivado для подключения блока VIO показан на рисунке 8. При этом состояние сигнала в процессе отладки можно менять, не подключая его к отладочной плате. В частности, чтобы начать выполнение программы надо перевести reset из состояния 1 в состояние 0.

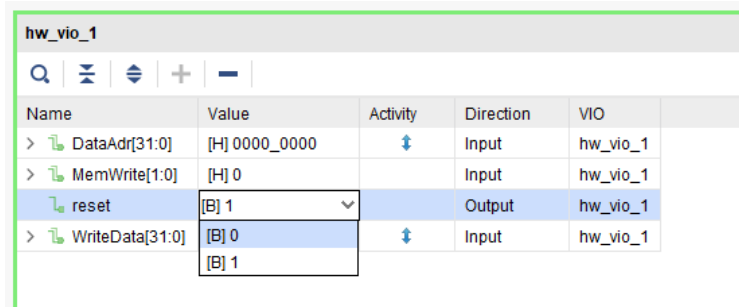


Рисунок 8. Функционал IP блока VIO

При реализации проекта на отладочной плате artix7-35tcs324-1L к проекту подключается только тактовый сигнал CLK. Конечный вид работающего ядра на этапе RTL проектирования вместе с подключенными IP блоками имеет вид, приведенный на рисунке 9.



Рисунок 9. Итоговая RTL схема ядра процессора RISC-V

Для мониторинга изменения состояния сигналов в реальном времени непосредственно на ПЛИС используется GUI ILU. Пример приведен на рисунке 10. Здесь представлены сигналы, которые мы подключены к проекту из внутренних блоков к ILU блоку на RTL этапе, непосредственно задав триггер на число 55, которое должно вычислить ядро с заданными инструкциями Фибоначчи на рисунке отмечен момент формирования этого результата. Как видно из рисунка 10, процессорное ядро корректно выполнило инструкции и дало верный результат. Прототипирование завершено успешно.



Рисунок 10. Окно GUI ILU

### Заключение

Разработан маршрут проектирования прототипа процессора RISC V, и на конкретном примере показано, как одноклассовая микроархитектура процессора RISC V может быть создана и протестирована без использования дорогостоящих технологий с помощью САПР и ресурсов ПЛИС. Разработанный маршрут позволяет проводить прототипирование процессо-

ров семейства с архитектурой RISC V, что позволяет провести полную верификацию оригинальных архитектурных разработок и выявлять их преимущества или недостатки. Проект также может использоваться в образовательных целях.

#### **Список использованных источников**

1. Таненбаум.Э. Архитектура Компьютера / Э. Таненбаум, Т.Остин [перевел с англ Е.Матвеев] – 6-е изд – 2014. – 811с
2. Сара Л. Харрис, Дэвид Харрис Цифровая схемотехника и архитектура компьютера: RISC-V / пер. с англ. В. С. Яценкова, А. Ю. Романова; под ред. А. Ю. Романова. – М.: ДМК Пресс, 2021. – 810 с

УДК 544.72

## **ЗОЛИ С НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА С УПРАВЛЯЕМЫМИ РАЗМЕРАМИ ЧАСТИЦ. ПОЛУЧЕНИЕ. СВОЙСТВА. ПЕРСПЕКТИВЫ.**

**Гайнанова А. А.**

к.х.н., младший научный сотрудник лаборатории материаловедения функциональных объектов с разной размерностью, Институт перспективных технологий и индустриального программирования, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

**Ярошенко М.А.**

Магистрант 1-го курса Университета ИТМО, Научно-образовательный центр математики

**Лобанова Н. А.**

К.х.н., доц. кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений имени. Медведева С.С., Института тонких химических технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

**Терехова Р. П.**

к.м.н., зав. лаб. профилактики и лечения бактериальных инфекций ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр хирургии им. А.В. Вишневского» Минздрава России

***Аннотация.** Работа посвящена разработке оптимальных условий синтеза органических и водных золь с функциональной основой наноразмерного диоксида титана с гидродинамическими диаметрами  $d < 10$  нм. Установлено, что полученные золи обладают высокими бактерицидными свойствами в отношении Грам-отрицательных (*E. coli* и *P. aeruginosa*) и Грам-положительной (*S. aureus*) бактерий (в темноте), причем наибольшие диаметры задержки зоны роста бактерий достигнуты на гидрозолях.*

**Ключевые слова:** золи, диоксид титана, гидродинамические диаметры, антимикробные свойства

## **THE SOLES BASED ON THE NANOSCALE TITANIUM DIOXIDE WITH THE CONTROLLABLE PARTICLES SIZE. PREPARA- TION. PROPERTY. PERSPECTIVES**

**A. A. Gainanova**

PhD, Young Researcher of the Laboratory of Material Science of functional objects with different dimensions, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**M. A. Yaroshenko**

The 1st year master student at ITMO University, Research and Education Center for Mathematics

**N. A. Lobanova**

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

PhD, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds named after. Medvedev S.S., Institute of the fine chemical technology, RTU MIREA

**R. P. Terekhova**

PhD, Head of the Laboratory for the Prevention and Treatment of Bacterial Infections, The National Medical Research Center of Surgery named after A. Vishnevsky

**Annotation.** *The present research is devoted to the development of the optimal conditions of organic and water sols synthesis with functional titania nanoparticles with hydrodynamic diameter  $d < 10$  nm. It was established that prepared sols exhibit high bactericidal property against Gram-negative (*E. coli* and *P. aeruginosa*) and Gram-positive (*S. aureus*) bacteria in the dark. The highest inhibition growth zone was achieved in the hydrosols.*

**Keywords:** *sol, titanium dioxide, hydrodynamic diameters, antimicrobial property*

Наноразмерные диоксиды титана – перспективные объекты исследования, благодаря сочетанию свойств, обусловленных размерными эффектами. Получение наноразмерного диоксида титана в виде коллоидного раствора (золя) с размерами наночастиц  $< 10$  нм позволяет наносить (распылять) диоксид титана тонкой пленкой или слоем на различные поверхности без дополнительной термической обработки (см., например [1]). Такие пленки проявляют те же функциональные свойства, что и порошкообразный наноразмерный  $\text{TiO}_2$ : фотокаталитические (УФ- и видимое излучение) [2, 3], антимикробные (при воздействии света) [1], гидрофильные [1] и т.д.

Наночастицы диоксидов титана в золях  $< 10$  нм (как правило, 3-5 нм) со временем агрегируют и выпадают в осадок из-за высокой поверхностной энергии наночастиц, что приводит к ухудшению или к исчезновению эксплуатационных свойств.

Функциональные возможности золь с наночастицами диоксида титана в первую очередь определяются их свойствами, которые зависят от размерного фактора, в частности, наночастицы с размерами  $\sim 4-5$  нм и  $\sim 3-10$  нм могут использоваться в биологии и наномедицине, соответственно. Поэтому возникает необходимость синтеза золь с оптимальными для применения характеристиками, которыми можно управлять. К таким методам можно отнести гидролиз прекурсоров, который прост в применении и позволяет получать золи с контролируемыми размерами частиц за счет варьирования температуры, длительности гидролиза, химического состава реагентов и их концентрации и не требующий введения поверхностно-активных веществ [4].

Основная характеристика золь с наноразмерным диоксидом титана – стабильность, которая оценивалась длительностью сохранения состояния равномерного распределения частиц во всем объеме дисперсионной среды, исключая выпадение осадка. Это и послужило мотивацией данного исследования.

**Синтезирован ряд** золь с диоксидом титана на органической и водной основах с использованием прекурсоров изопропоксида титана  $\text{Ti}((\text{CH}_3)_2\text{CH-O})_4$  (TiIPO), тетрабутоксид титана  $\text{Ti}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-O})_4$  (TiBut) и сульфата титанила  $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (TiOS) при варьировании температуры ( $t$ , °C) и длительности гидролиза, концентрации азотной кислоты и ионов  $\text{Ti}^{4+}$  ( $C$ , моль/л) ( $\tau$ , мин) (рис. 1).

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**



Рис. 1. Синтез золь с наноразмерным диоксидом титана.

Гидродинамические диаметры частиц  $\text{TiO}_2$  ( $d$ , нм) в золях определяли методом **динамического рассеяния света (ДРС)** на фотонном анализаторе частиц Zetasizer NanoZS фирмы «Malvern» (Великобритания). Распределение гидродинамических диаметров диоксидов титана ( $d$ , нм) выбирали по числу частиц, поскольку зачастую данное распределение используют для реализации практических целей, в том числе, и для биологических исследований [5]. **Антимикробные свойства** золь с  $\text{TiO}_2$  изучены методов «колодцев» в темноте в отношении Грам-отрицательных (*E. coli* и *P. aeruginosa*) и Грам-положительной (*S. aureus*) бактерий. Тест-бактерию засекали «газоном» в чашки Петри на агар Мюллера–Хинтона. С помощью тонкостенного цилиндра (диаметром 6-8 мм) на поверхности агара делали лунки, в которые вносили тестируемые образцы в порошкообразном виде (с добавлением 2-3 капель физиологического раствора – водного раствора NaCl). Далее чашки Петри помещали в термостат при 37°C на 24 ч. Оценка чувствительности микроорганизмов осуществлена по зоне задержки роста бактерий (величина  $D$ , мм) вокруг лунки с помощью линейки.

**Золи на органической основе** (прекурсор изопропоксид титана –  $\text{TiIPO}$ , тетрабутоксид титана –  $\text{TiBut}$ ) характеризуются широким распределением по размеру частиц с гидродинамическим диаметром  $d=2-2000$  нм (рис. 2а, б). Причем явной зависимости диаметра  $d$  от температуры и длительности гидролиза золь не наблюдается.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

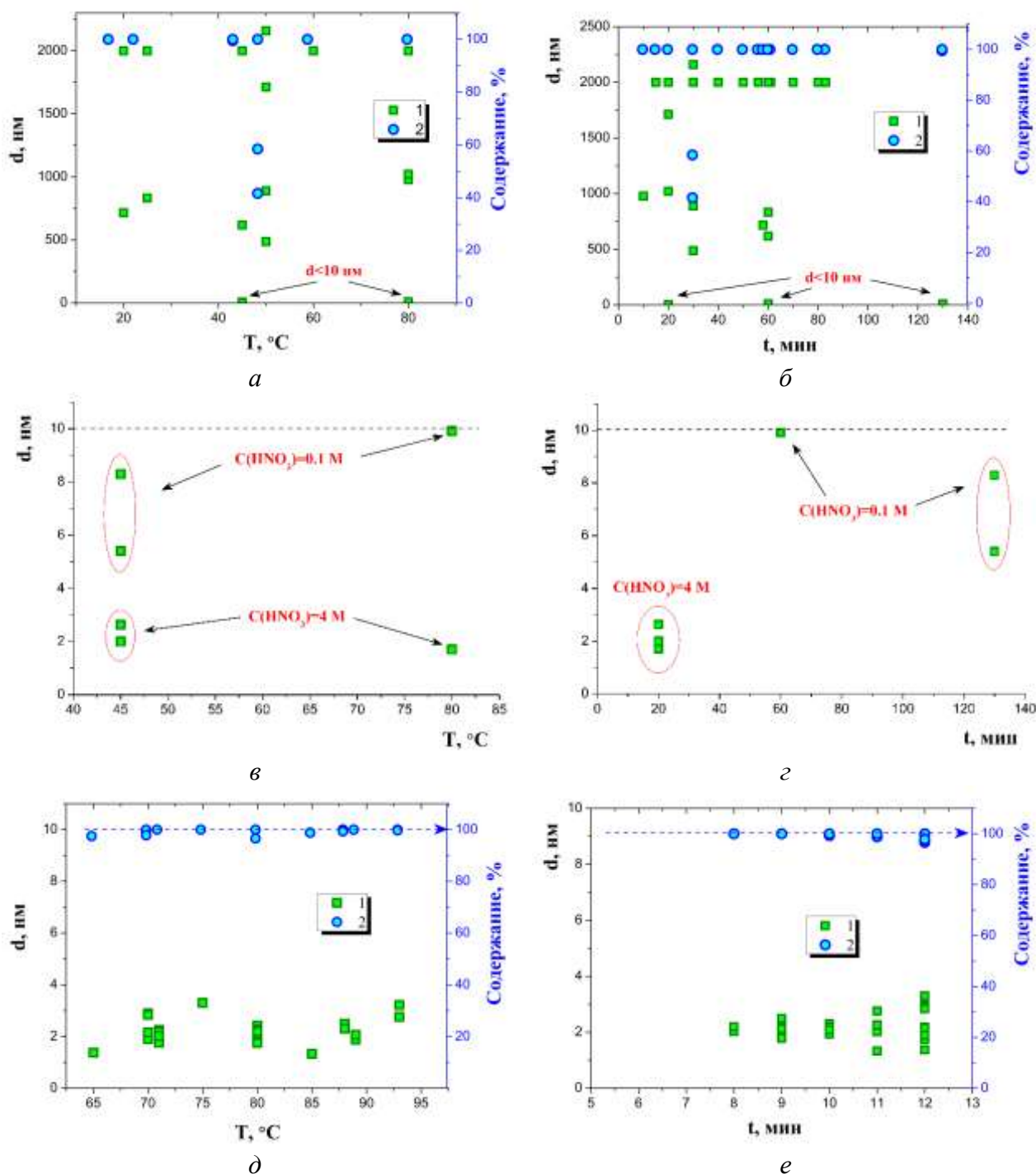


Рис. 2. Корреляции гидродинамических диаметров ( $d$ , нм) наночастиц диоксида титана в золях, синтезированных из титан-органических прекурсоров (TiVit, TiPO), с температурой гидролиза ( $t$ , °C) (а, в) и длительностью гидролиза ( $t$ , мин) (б, г), и в золях, синтезированных из сульфата титанила (TiOS) от температуры (д) и длительности гидролиза (е): 1 – гидродинамические диаметры диоксида титана, 2 – содержание (по числу).



## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН- ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

Из сопоставления диаметров наночастиц диоксида титана со значениями  $d < 10$  нм, которые определяют функциональные свойства золей (рис. 2в, з), с условиями их получения, следует, что величина  $d$ , нм в наибольшей степени определяется концентрацией стабилизирующей кислоты  $C(\text{HNO}_3)$ : чем она выше, тем меньше диаметры  $d$ , нм. Таким образом, варьирование концентрацией  $C(\text{HNO}_3)$  в органическом золе позволяет получать золи с заданными размерами наночастиц диоксида титана.

**Золи на водной основе** (прекурсор  $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O} - \text{TiOS}$ ), в отличие от органических золей, характеризуются мономодальностью и значительно меньшими диаметрами  $d$ , нм (рис. 2д, е), что связано с меньшей реакционной активностью сульфата титанила, по сравнению с органическими соединениями титана. В целом рост температуры и длительности гидролиза золей приводит к небольшому росту наночастиц (рис. 2д, е).

Для сравнения **антимикробных свойств золей с  $\text{TiO}_2$**  отобраны органические и гидрозоли с диаметрами  $d < 10$  нм (табл. 1).

Оба золя с диоксидом титана - органический (золь 1) и гидрозоль (золь 2) в темноте демонстрировали высокие антимикробные свойства, с диаметром задержки зоны роста  $D > 25$  мм по классификации [6] (табл. 1).

Таблица 2. Диаметр задержки зоны роста бактерий ( $D$ , мм) на золях с  $\text{TiO}_2$

Золи	$d$ , нм	$D$ , мм		
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>
<b>Золь 1</b> ( $\text{TiPO}$ , среда – изопропанол, $C(\text{HNO}_3) = 4$ М)	9.92	41(±2)	38(±2)	40(±2)
<b>Золь 2</b> ( $\text{TiOS}$ , среда – $\text{H}_2\text{O}$ )	2.42	60(±2)	80(±2)	61(±2)

На органическом золе 1 диаметр  $D$ , мм одинаков в отношении всех тестируемых бактерий (с учетом погрешности метода), а в случае с водным золем 2 наибольшая антимикробная активность достигнута в ингибировании роста Грам-положительной бактерии *Staphylococcus aureus* (табл. 2). Отметим, что гидрозоль 2 более активен в отношении всех тестируемых бактерий, по сравнению с золем 1, что обусловлено меньшими размерами наночастиц диоксида титана в золе 2 (табл. 1).

Таким образом, золи с наноразмерным диоксидом титана, полученные гидролизом сульфата титанила характеризуются меньшими размерами наночастиц с большей антимикробной активностью, по сравнению с органическими золями.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Министерства науки и высшего образования РФ №0706-2020-0026.

### Список использованных источников:

1. X. Wang, X. Hou, W. Luan, D. Li, K. Yao. The Antibacterial and Hydrophilic Properties of Silver-Doped  $\text{TiO}_2$  Thin Films Using Sol-Gel Method // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 8241–8246. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.05.028
2. L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang. Low-temperature synthesis of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  thin film from aqueous anatase precursor sols // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2006.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

– V. 38. – Is. 1. – P. 47–53. doi:10.1007/s10971-006-6009-y

3. W.-X. Liu, P. Jiang, W.-N. Shao, J. Zhang, W.-B. Cao. A novel approach for the synthesis of visible-light-active nanocrystalline N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic hydrosol // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 33. – P. 45–48. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.04.012

4. Л.В. Сафьянова, О.И. Тимаева, Г.М. Кузьмичева, Н.А. Лобанова, Р.Г. Чумаков, Е.В. Храмов, Р.П. Терехова, Н.В. Садовская. Стабилизированные наночастицы диоксида титана: получение, физико-химические, фотокаталитические и антимикробные свойства // *Российские нанотехнологии*. – 2019. – Т. 14. – № 5-6. – С. 24-35.

5. В.Е. Эскин. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука. – 1986. – 286 с

6. Блатун Л. А. Банецион® (порошок, мазь) – перспективы использования в комплексном хирургическом лечении гнойно-некротических поражений нижних конечностей у больных с синдромом диабетической стопы // *Раны и раневые инфекции. Журнал им. Проф. Б.М. Костюченко*. – 2015. – Т. 2. – № 3. – С. 36-44.

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

**ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СТРУК-  
ТУРА КРИСТАЛЛОВ 4,7-ДИ-ПАРА-БИФЕНИЛ-БЕНЗОТИАДИ-  
АЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

**Сорокин Т.А.**

аспирант, младший научный сотрудник,

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской  
академии наук

**Постников В.А.**

к.х.н., старший научный сотрудник,

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской  
академии наук

**Сорокина Н.И.**

д.х.н., ведущий научный сотрудник,

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»

**Юрасик Г.А.**

младший научный сотрудник,

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской  
академии наук

**Лясникова М. С.**

младший научный сотрудник,

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской  
академии наук

**Кулишов А.А.**

младший научный сотрудник,

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской  
академии наук

**Борщев О.В.**

д.х.н., ведущий научный сотрудник,

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской акаде-  
мии наук

**Скоротецкий М.С.**

к.х.н., научный сотрудник,

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской акаде-  
мии наук

**Свидченко Е.А.**  
научный сотрудник

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской акаде-  
мии наук

**Сури́н Н.М.**  
к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской акаде-  
мии наук

***Аннотация.** В работе представлены результаты исследования фазового поведения, спек-  
трально-флуоресцентных характеристик растворов, роста и структуры кристаллов 4,7-ди-  
пара-бифенил-бензотиадиазола и его новых производных с боковыми метильными и концевыми  
триметилсилильными заместителями.*

***Ключевые слова:** 4,7-ди-пара-бифенил-бензотиадиазол, рост кристаллов из растворов, кри-  
сталлическая структура, рентгеноструктурный анализ, ДСК и ТГА, флуоресцентные свой-  
ства.*

**PHASE BEHAVIOR, GROWTH FEATURES AND CRYSTAL  
STRUCTURE OF 4,7-DI-PARA-BIPHENYL-BENZOTHIADIA-  
ZOLE AND ITS DERIVATIVES**

**Sorokin T.A**

junior researcher,

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”  
Russian Academy of Sciences

**Postnikov V.A.**

PhD in Chemical sciences, senior researcher,

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”  
Russian Academy of Sciences

**Sorokina N.I.**

Grand PhD in Chemical sciences, leading researcher,

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”  
Russian Academy of Sciences

**Yurasik G.A**

junior researcher,

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”

Russian Academy of Sciences

**Lyasnikova M. S.**

junior researcher,

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”

Russian Academy of Sciences

**Kulishov A.A.**

junior researcher,

Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics”

Russian Academy of Sciences

**Borshchev O. B.**

Grand PhD in Chemical sciences, leading researcher,

Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

**Skorotetcky M. S.**

PhD in Chemical sciences, researcher,

Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

**Svidchenko E. A.**

researcher,

Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

**Surin N. M.**

PhD in Physical and Mathematical sciences, leading researcher,

Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences

**Annotation.** *The paper presents the results of a study of the phase behavior, spectral-fluorescent characteristics of solutions, growth and crystal structure of 4,7-di-para-biphenyl-benzothiadiazole and its new derivatives with lateral methyl and terminal trimethylsilyl substituents.*

**Key words:** *4,7-di-para-biphenyl-benzothiadiazole, crystal growth from solutions, crystal structure, X-ray diffraction analysis, DSC and TGA, fluorescent properties.*

Органические кристаллы на основе сопряженных молекул, состоящих из групп бензотиадиазола и фенилена представляют большой интерес для фотоники, поскольку являются эффективными люминофорами, характеризующимися большим стоксовым сдвигом, коротким временем высвечивания и высоким квантовым выходом флуоресценции [1]. Данные соединения ещё практически не исследованы относительно роста, структуры и свойств кристаллов, но, несомненно, имеют высокий потенциал как светоизлучающие материалы для оптоэлектронных приложений. Недавно были представлены результаты по исследованию роста, структуры и оптико-флуоресцентных свойств кристаллов на основе коротких молекул дифенил-

## **СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН- ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.**

бензотиадиазола и ряда его производных [1].

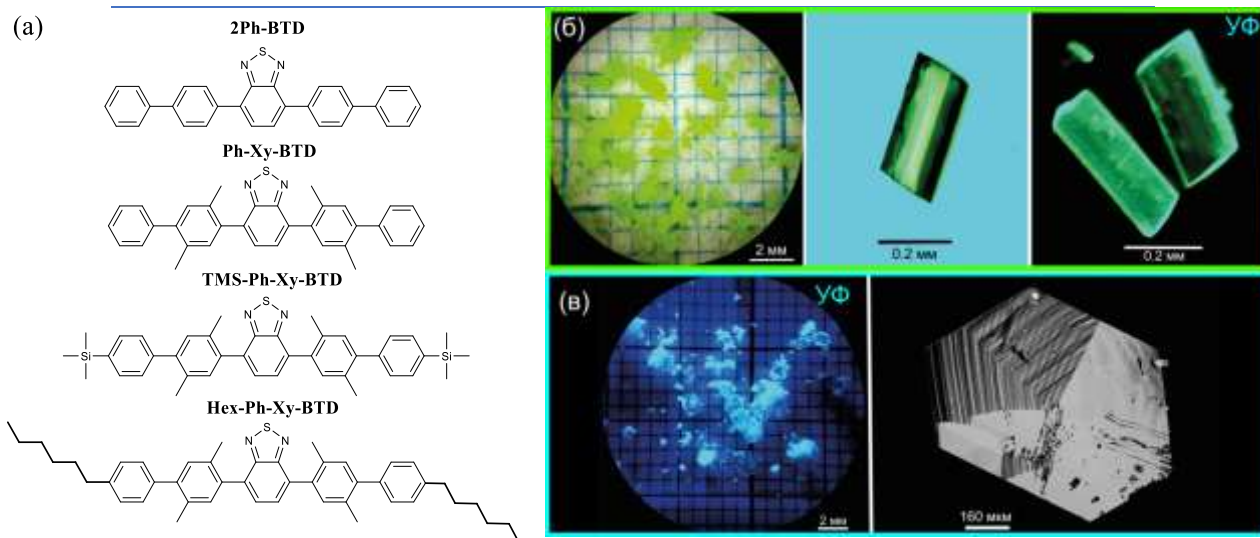
Настоящая работа посвящена исследованиям параметров фазового поведения и термостабильности, растворимости, роста и структуры кристаллов, а также спектрально-флуоресцентных свойств растворов на основе 4,7-ди(*пара*-бифенил)-4-ил)бензотиадиазола (**2Ph-VTD**) и его новых производных с различными группами заместителей: 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (**Ph-Xy-VTD**), 4,7-бис(2,5-диметил-4'-(триметилсилил)-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (**TMS-Ph-Xy-VTD**) и 4,7-бис(4'-гексил-2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазола (**Hex-Ph-Xy-VTD**) (рис. 1а). Для 2Ph-VTD ранее были исследованы параметры плавления, термическая стабильность и оптико-флуоресцентные свойства [2–4], однако рост, структура и свойства кристаллов до этого ещё не изучались.

Синтез, очистка, наработка и охарактеризация соединений выполнены в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Методом ДСК и ТГА определены параметры фазовых переходов и установлена высокая термостабильность исследуемых соединения даже для расплавленного состояния вплоть до 300 °С. Концентрацию насыщенных растворов исследуемых соединений в *n*-гексане при 25 °С измеряли спектрофотометрически.

При выращивании из растворов были получены монокристаллы соединений 2Ph-VTD и Hex-Ph-Xy-VTD (рис. 1б,в), а для остальных соединений из раствора формируются либо бесформенные поликристаллические агрегаты (Ph-Xy-VTD), либо мелкодисперсный кристаллический осадок (TMS-Ph-Xy-VTD). Структура монокристаллических образцов 2Ph-VTD и Hex-Ph-Xy-VTD исследована при температурах 293 и 85 К на рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy-DW, HyPix-Arc 150' (Rigaku Oxford Diffraction).

Спектры поглощения молекулярных растворов в растворителях измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC (Япония). Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре АЛС-1М (разработка ИСПМ РАН) в режиме счета фотонов на последовательных интервалах времени и импульсном спектрофотометре-спектрофлуориметре ФЛУОРАН-2 (разработка ВНИИОФИ). Квантовый выход фотолюминесценции растворов определяли путем сравнения с известным квантовым выходом стандартов по методу измерения флуоресценции оптически разбавленных растворов. Кинетики затухания люминесценции измеряли с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счётом фотонов FluTime 300 (PicoQuant, Германия) в растворах *n*-гексана. Показано, что исследуемые соединения проявляют высокую стабильность к фотодеградации в растворах и кристаллах.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**



*Рис. 1. Химические структурные формулы и аббревиатуры исследуемых соединений (а); кристаллы 2Ph-BTD (б) и Hex-Ph-Xy-BTD (в).*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00255.*

**Список использованных источников:**

1. Постников, В. А. Сорокин Т.А., Кулишов, А. А. Лясникова, М. С. Сорокина Н.И., Юрасик Г.А., Борщев, О. В. Скоротецкий, М. С. Свидченко Е.А., Сурин Н.М. Новые люминесцентные материалы на основе дифенил-бензотиадиазола и его производных // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 7. С. 129–131.
2. Zhang X., Yamaguchi R., Moriyama K., Kadowaki M., Kobayashi T., Ishi-i T., Thiemann T., Mataka S. Highly dichroic benzo-2,1,3-thiadiazole dyes containing five linearly  $\pi$ -conjugated aromatic residues, with fluorescent emission ranging from green to red, in a liquid crystal guest-host system // J. Mater. Chem. 2006. V. 16, № 8. P. 736–740.
3. Aldakov D., Palacios M.A., Anzenbacher P. Benzothiadiazoles and dipyrrolyl quinoxalines with extended conjugated chromophores-fluorophores and anion sensors // Chem. Mater. 2005. V. 17, № 21. P. 5238–5241.
4. Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O. V., Surin N.M., Svidchenko E.A., Fedorov Y. V., Pisarev S.A., Ponomarenko S.A. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electron-withdrawing core on their absorption-luminescent properties // Dye. Pigment. Elsevier. 2018. V. 155. P. 284–291.

УДК 549.67:546.02

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАЛИТОВ HZSM-5 (ТИП MFI) НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ N<sub>2</sub>O**

**Доморошина Е.Н.**

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией матери-  
аловедения функциональных объектов с разной размерностью, институт перспективных тех-  
нологий и индустриального программирования, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский техноло-  
гический университет»

**Павлов И.С.**

Младший научный сотрудник, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

**Васильев А.Л.**

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией электронной микроскопии, Институт  
кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

**Кустов А.Л.**

Кандидат химических наук, доцент, Московский государственный университет им. М.В. Ло-  
моносова

**Пирютко Л.В.**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт катализа им. Г.К. Борес-  
кова СО РАН

e-mail.: elena\_domoroshchina@mail.ru

***Аннотация.** Данная работа посвящена комплексному исследованию состава и строения всех  
уровней организации алюмосиликалитов HZSM-5 дифракционными и комплементарными ме-  
тодами, систематизации экспериментальных данных и установлению корреляций получен-  
ных характеристик с каталитической активностью в реакции разложения N<sub>2</sub>O.*

***Ключевые слова:** HZSM-5, кристаллическая структура, микроструктура, электронография,  
каталитическая активность*

## **INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF HZSM-5 ALUMINOSILICALITES (MFI TYPE) ON THEIR CATA- LYTIC PROPERTIES IN THE N<sub>2</sub>O DECOMPOSITION REAC- TION**



**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

**Domoroshchina E.N.**

PhD, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Materials Science of Functional Objects with Different Dimensions, Center "Multiscale Material Design", Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Pavlov I.S.**

Junior Researcher, A.V. Shubnikov Institute of Crystallography

**Vasilyev A.L.**

PhD, Head of the Laboratory of Electron Microscopy, A.V. Shubnikov Institute of Crystallography

**Kustov A.L.**

PhD, Associate Professor, M.V. Lomonosov Moscow State University

**Pirutko L.V.**

PhD, Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

**Annotation.** *This work is devoted to a comprehensive study of HZSM-5 aluminosilicalites composition and structure of all levels of organization by diffraction and complementary methods, systematization of experimental data and establishment the correlations of the obtained characteristics with catalytic activity in  $N_2O$  decomposition reaction.*

**Keywords:** *HZSM-5, crystal structure, microstructure, electron diffraction, catalytic activity*

Закись азота ( $N_2O$ ) – парниковый газ, количество которого в атмосфере Земли неуклонно растет, что приводит к истощению озонового слоя планеты. В настоящее время наиболее эффективным методом утилизации  $N_2O$  считается прямое каталитическое разложение на кислород и азот [1]. Для этой цели подходящими кандидатами являются катализаторы на основе алюмосиликалитов HZSM-5 благодаря их относительно низкой стоимости и высокой активности. Каталитическая активность HZSM-5 общего состава  $H_x[Al^{3+}_xSi^{4+}_{12-x}O_{24}] \times wH_2O$  (пр. гр. *Pnma* или *P2<sub>1</sub>/n*,  $z=8$ ; структурный тип MFI; Si/Al от 8 до  $\infty$ ) в кислотно-катализируемых реакциях зависит от содержания воды и других атомарных образований в пустотах каркаса, содержания ионов  $Al^{3+}$  (Si/Al), объемного и поверхностного составов, соотношения размеров полостей и каналов цеолита и молекул реагентов, от микроструктурных характеристик (степень кристалличности, удельная поверхность, общий объем пор и их распределение по размерам) [2].

**Цель работы** – систематизация экспериментальных данных о составе и строении алюмосиликалитов HZSM-5, установленных комплексом методов и нахождение корреляций найденных характеристик с каталитической активностью в реакции разложения  $N_2O$ .

Для изучения состава образцов и основных фаз, элементного состава и состава поверхности и строения (кристаллическая структура, микроструктура) HZSM-5 применялись методы рентгенографии, электронографии (просвечивающая растровая электронная микроскопия - ПРЭМ с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора - ВКТД), нейтронографии, ИК-Фурье спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP), энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН- ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

(РФЭС). Кислотные свойства алюмосиликатитов изучены методами температурно-программируемой десорбции (ТПД) и ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT).

### Результаты и обсуждение

#### *Кристаллическая структура.*

По данным рентгенографии HZSM-5(12), кроме основной фазы цеолита типа MFI с пр. гр. *Pnma* ( $z=8$ ;  $a\sim 20.14\text{\AA}$ ,  $b\sim 19.94\text{\AA}$ ,  $c\sim 13.44\text{\AA}$ ), содержит примесь цеолита MOR ( $\sim 7\%$ ) [2], а образцы HZSM-5(25, 40, 300) - однофазные, что не исключает присутствия в них аморфных фаз с очень малыми областями ближнего порядка, не регистрируемых рентгеновским методом. Результаты расчета эксперимента с синхротронных источников (ESRF и КИСИ) показали, что при увеличении Si/Al от 12 до 300 в составе алюмосиликатитов HZSM-5 наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, содержания каркасной воды, размера колец из тетраэдров, переход от орторомбической симметрии (пр. гр. *Pnma*) с Si/Al < 40) к моноклинной (пр. гр. *P2<sub>1</sub>/n*) (Si/Al  $\geq$  40) [3].

На основании данных нейтронографии (ИБР-2) [4] методом Ритвельда был уточнен состав HZSM-5 с исходными Si/Al=12, 25, 40 (Табл. 1).

*Таблица 1. Заселенность ( $\rho$ , SOF) тетраэдрических позиций ионами  $Al^{3+}$  в структуре алюмосиликатитов HZSM-5 (без стандартных отклонений) [2]*

<b>T позиция</b>												
<b>Si/Al (исходный)</b>	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>	<i>T4</i>	<i>T5</i>	<i>T6</i>	<i>T7</i>	<i>T8</i>	<i>T9</i>	<i>T10</i>	<i>T11</i>	<i>T12</i>
12	-	0.18	0.08	0.28	-	-	0.25	-	-	-	-	-
25	0.02	-	0.12	0.30	-	0.06	-	-	-	0.02	-	-
40	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-
40C	-	-	-	0.09	-	0.03	-	-	-	0.05	0.11	-

Установлено, что наиболее заселенные ионами  $Al^{3+}$  позиции в структуре HZSM-5 - **T2, T3, T4, T6, T7, T11**, при этом содержание Al в общих для HZSM-5(12, 25, 40) позициях (T3, T4, T6) увеличивается с увеличением Si/Al (Табл. 1). Образцы с одним и тем же силикатным модулем (Si/Al=40), полученные с разными условиями синтеза (разные источники кремния - Ludox HS-30 colloidal silica и  $nSiO_2 \cdot mH_2O$  и разные темплаты - *n*-бутанол и  $C_8H_{20}BrN$ , соответственно для HZSM-5(40) и HZSM-5(40)C), различаются распределением ионов  $Al^{3+}$  по T-позициям структуры (Табл. 1).

#### *Микроструктура. Элементный состав. Фазовый состав.*

По данным БЭТ и ВЖН, значения всех микроструктурных характеристик HZSM-5 (Табл. 2) увеличиваются в ряду HZSM-5(12) < HZSM-5(25) < HZSM-5(40) и далее уменьшаются для HZSM-5(300). HZSM-5(40)C имеет такое же значение общего объема пор ( $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г), большее значение объема микропор ( $V_{\mu}$ , см<sup>3</sup>/г), но меньшие значения удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ , м<sup>2</sup>/г) и внешней поверхности ( $S_{ext}$ , м<sup>2</sup>/г) по сравнению с HZSM-5(40) (Табл. 2).

*Таблица 2. Микроструктурные характеристики и элементный состав (ICP AES) алюмосиликатитов HZSM-5(12, 25, 40, 40C, 300)*

<b>Параметр</b>	<b>HZSM-5(12)</b>	<b>HZSM-5(25)</b>	<b>HZSM-5(40)</b>	<b>HZSM-5(40)C</b>	<b>HZSM-5(300)</b>
$V_{\mu}$ (см <sup>3</sup> /г)	0.14	0.15	0.16	0.18	0.17

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

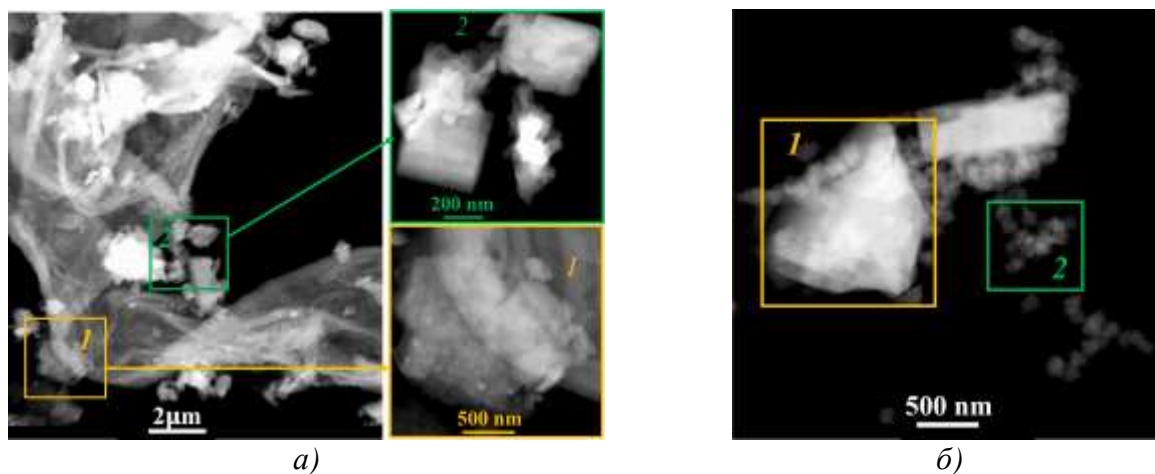
$V_{\Sigma}$ (см <sup>3</sup> /г)	0.21	0.25	0.26	0.26	0.22
$S_{\text{БЕТ}}$ (м <sup>2</sup> /г)	336	354	429	421	414
$S_{\text{ext}}$ (м <sup>2</sup> /г)	20-33	29	68	16-24	24
Al, вес. %	3.2	1.9	0.9	1.1	0.14-0.16
Na, вес. %	0.04	0.01	0.03	0.03	0.06
Fe, вес. %	0.02	0.07	0.02	0.03	0.02

В образце HZSM-5(25) по данным элементного анализа (ICP AES, табл. 2) присутствует максимальное содержание Fe (наиболее распространенная примесь, вводимая на стадии синтеза цеолита) [5]) и минимальное содержание остаточного Na. Исследование HZSM-5(12, 25, 40) методом ВКД ПЭМ (рис. 1) совместно с EDX (табл. 3) позволило установить, что в составе HZSM-5(25), кроме основных атомов алюминия, кремния и кислорода присутствуют частицы оксидов железа, что может приводить к отличию исходного и реального состава.

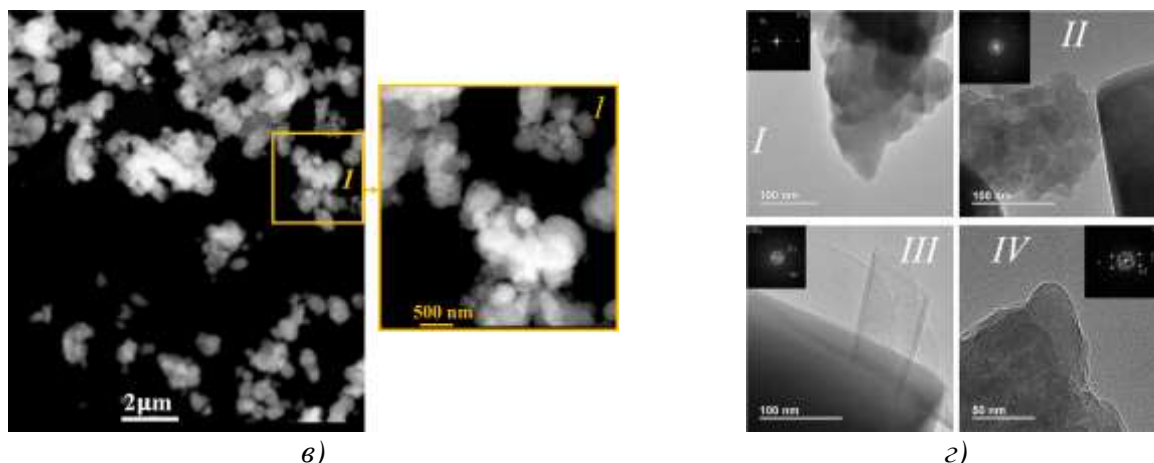
В образце **HZSM-5(12)** имеются участки с бóльшим (область 1 на рис. 1а) и меньшим (область 2 на рис. 1а) содержанием Al. При этом область 1 состоит из неограниченных частиц (рис. 1а), а в области 2 присутствуют как неограниченные (размером  $\leq 200$  нм), так и ограниченные (размером  $\leq 500$  нм) частицы. Разное содержание Al в областях 1 и 2 подтверждено результатами количественного EDX (табл. 3). ПЭМ изображение неограниченных частиц области 2 образца HZSM-5(12) в высоком разрешении (ВРПЭМ) представлено на рис. 1г-I. На вставке изображен двумерный спектр Фурье области образца  $\sim 100$  нм, который согласуется со структурой типа MFI [6], наблюдаемой вдоль кристаллографического направления [123].

В образце **HZSM-5(25)** (рис. 1б) можно выделить крупные ограниченные частицы ( $\leq 5$  мкм; область 1 на рис. 1б) и множество частиц размером  $\leq 100$  нм с отсутствующей огранкой (область 2 на рис. 1б). При этом неограниченные частицы (область 2) практически не содержат Al, в отличие от ограниченных частиц (область 1), что подтверждается результатами EDX (табл. 3). Двумерный спектр Фурье (вставка к рис. 1г-III) соответствует структуре типа MFI [6], наблюдаемой вдоль кристаллографического направления  $[\bar{1}\bar{4}3]$ . Структуру фазы в неограниченных частицах, которая не соответствует фазам типа MFI [6], не удалось определить.

Образец **HZSM-5(40)** состоит из частиц по форме, близких к сферической (рис. 1в). ВРПЭМ изображение частиц представлено на рис. 1г-IV. Спектр Фурье на вставке к рис. 1г-IV соответствует направлению [111] структуры типа MFI [6].



**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**



*Рис.1. ВКТД ПРЭМ изображения HZSM-5 с Si/Al=12 (а), 25 (б), 40 (в). Рамками обозначены области, с которых собирался спектр для количественного EDX анализа, представленного в Табл. 3. ВРПЭМ изображения неограниченных частиц HZSM-5(12) (г-I), неограниченных (г-II) и ограниченных (г-III) частиц HZSM-5(25), неограниченных частиц HZSM-5(40) (г-IV). На вставках к рис. г-I-IV представлены двумерные спектры Фурье отдельных частиц.*

*Таблица 3. Количественный EDX анализ образцов HZSM-5(12, 25, 40)*

Элемент	HZSM-5(12)		HZSM-5(25)		HZSM-5(40)
	Область 1 (рис. 1а), ат.%	Область 2 (рис. 1а), ат.%	Область 1 (рис. 1б), ат.%	Область 2 (рис. 1б), ат.%	Область 1 (рис. 1в), ат.%
O	71.50	55.90	58.82	66.40	62.82
Al	14.36	3.76	2.43	0.66	1.40
Si	14.12	40.33	38.74	32.93	35.77

По данным РФЭС, ИК-Фурье спектроскопии, ДСК, рентгенографии [2,3] в образце HZSM-5(12) наибольшее содержание групп Si(Al)O, физически адсорбированной воды и «цеолитной воды» с группами OH в пустотах каркаса, в то время как в HZSM-5(25) самое большое содержание мостиковых гидроксидов Si-OH-Al(Fe) и концевых силанольных групп Si-OH.

Активность и селективность катализаторов типа MFI тесно связаны с силой и концентрацией кислотных центров на их поверхности. Кислотность твердого тела – общее название, относящееся к силе кислотных центров и их количеству на поверхности твердого тела, а также к природе кислотных центров (бренстедовская – БКЦ или льюисовская - ЛКЦ кислота). По данным ТПД концентрация слабых, средних и сильных кислотных центров уменьшается с увеличением отношения Si/Al в ряду HZSM-5(12) > HZSM-5(25) > HZSM-5(40) [2]. Применение метода DRIFT для изучения кислотных центров Льюиса (ионы Al<sup>3+</sup>) [7] и Бренстеда (мостиковые гидроксиды [Si-OH-Al]) образцов HZSM-5(12, 25, 40, 300) позволило установить, что больше всего ЛКЦ обнаружено на поверхности HZSM-5(12) (полоса поглощения ~2315-2321 см<sup>-1</sup>, рис. 2а).

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

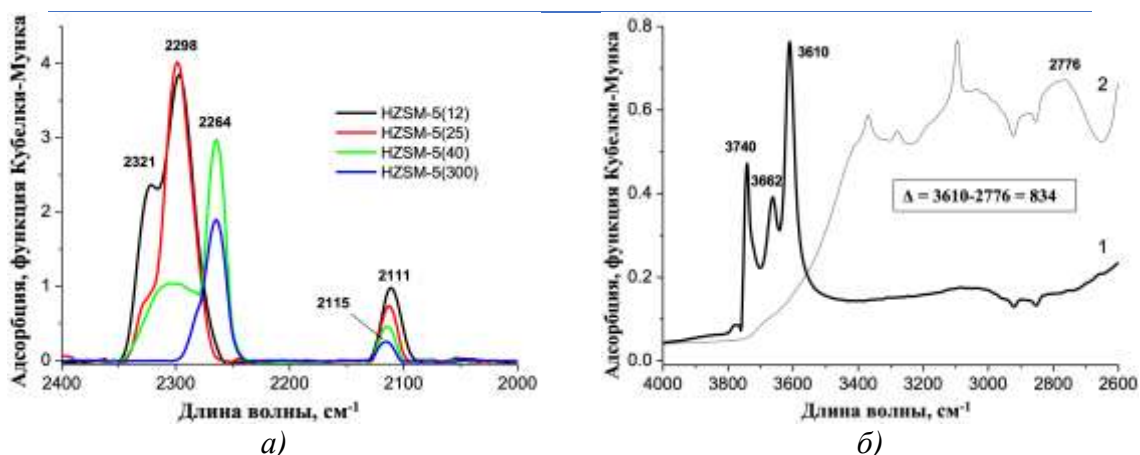


Рис 2. DRIFT- $CD_3CN$  спектры гидроксильрованных образцов HZSM-5 с отношением  $Si/Al = 12, 25, 40$  и  $300$  (а); DRIFT-OH спектры цеолита HZSM-5(12): 1 – после вакуумной обработки при  $400^\circ C$ ; 2 - после адсорбции  $CD_3CN$ .

Сила БКЦ, определенная по величине сдвига ( $\Delta$ ) на DRIFT-OH спектрах цеолитов до и после адсорбции  $CD_3CN$  (рис. 2б) уменьшается в ряду **HZSM-5(25)** ( $\Delta 849 \text{ см}^{-1}$ ) > HZSM-5(40) ( $\Delta 847 \text{ см}^{-1}$ ) > HZSM-5(40)C ( $\Delta 844 \text{ см}^{-1}$ ) > HZSM-5(12) ( $\Delta 834 \text{ см}^{-1}$ ), что согласуется с данными ИК-Фурье спектроскопии [2]. На поверхности HZSM-5(300) ЛКЦ и БКЦ отсутствуют.

Скорость реакции разложения  $N_2O$  в температурном диапазоне  $400^\circ C - 650^\circ C$  увеличивается в ряду HZSM-5(300) < HZSM-5(40)C  $\leq$  HZSM-5(40)  $\leq$  HZSM-5(12) < **HZSM-5(25)** (рис. 3), причем большей каталитической активности **HZSM-5(25)** способствует присутствующей в нем оксид железа, который сам проявляет каталитические свойства [8].

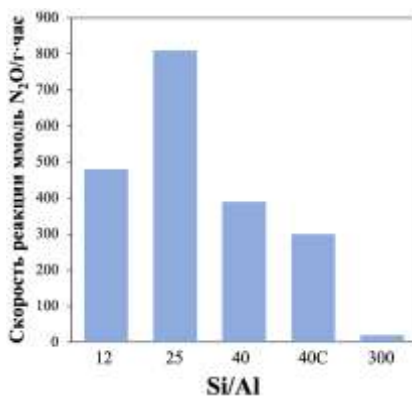


Рис 3. Скорость реакции каталитического разложения  $N_2O$  на образцах HZSM-5(12, 25, 40, 40C, 300).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проекта Министерства науки и высшего образования РФ №0706-2020-0026.

**Список использованных источников**

1. M. Konsolakis. Recent Advances on Nitrous Oxide ( $N_2O$ ) Decomposition over Non-Noble-Metal Oxide Catalysts: Catalytic Performance, Mechanistic Considerations, and Surface Chemistry Aspects // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5(11). – P. 6397–6421.
2. E. Domoroshchina, G. Kravchenko, G. Kuz'micheva, E. Markova, A. Zhukova, L. Pirutko, E. Khrarov, A. Dorokhov, A. Koroleva. The Role of the Compositions of HZSM-5 Zeolites

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

modified with Nanosized Anatase in Propane and Ethanol Conversion // *Catalysis Today*. – 2022. – V. 397-399. – P. 511-525.

3. Е.Н. Доморошина, Д.А. Тарханова, Г.М. Кузьмичева, Р.Д. Светогоров. Применение рентгеновской и нейтронной дифракции для изучения катализаторов HZSM-5 (тип MFI) // Сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием «Перспективные материалы и технологии». - 2022. - С. 337-344.

4. E.N. Domoroshchina, R.D. Svetogorov, G.M. Kuz'micheva, et al. Al and Ti location in the MFI orthorhombic HZSM-5 framework. DFT calculation and neutron diffraction experiment // *J Mater Sci*. – 2023. – V. 58. – P. 3934–3946.

5. N. Nikolopoulos, R.G. Geitenbeek, G.T. Whiting, B.M. Weckhuysen. Unravelling the effect of impurities on the methanol-to-olefins process in waste-derived zeolites ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 396. – P. 136–147.

6. M.M.J. Treacy, J.B. Higgins. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Fifth (5th) Revised Edition // Elsevier. – 2007. – 586 p.

7. X. Zhao, J. Xu, F. Deng. Solid-state NMR for metal-containing zeolites: From active sites to reaction mechanism // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2020. – V. 14. – P. 159-187.

8. L. Zhao, Z.-R. Lin, X. Ma, Y.-H. Dong. Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 352. – P. 343–351.

УДК 691.175.2; 543.442

## **ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА В ЭПОКСИАМИННЫХ МАТРИЦАХ**

**Жаворонок Е.С.**

Доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии и промышленной фармации  
института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

**Журбенко А.С.**

Студент 2 курса магистратуры кафедры Биотехнологии и промышленной фармации инсти-  
тута тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

**Сенчихин И.Н.**

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией физикохимии коллоидных систем  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

e-mail: [zhavoronok@mirea.ru](mailto:zhavoronok@mirea.ru)

***Аннотация.** В работе представлены результаты рентгенографического изучения состава и микро-  
структурных характеристик наночастиц на основе серебра в трехмерных эпоксиаминных полимер-  
ных матрицах с различным соотношением олигомеров, использованных для синтеза матрицы. Обсуж-  
дено строение наночастиц с использованием данных УФ-видимой спектрофотометрии и его связь с  
соотношением компонентов для синтеза полимерной матрицы.*

***Ключевые слова:** эпоксидный олигомер, аминный отвердитель, эпоксиаминная матрица,  
рентгеновская дифрактометрия, УФ-видимая спектрофотометрия, поверхностный плаз-  
монный резонанс, оксид серебра, размер частиц, структура «ядро – оболочка»*

## **CHARACTERISATION OF SILVER-BASED NANOPARTICLES IN EPOXYAMINE MATRIXES**

**Zhavoronok E.S.**

D. Sc., Professor of the Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy  
of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA

**Zhurbenko A.S.**

2nd year master's student of the Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy  
of the M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA

**Senchikhin I.N.**

## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

PhD, Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Colloidal Systems  
FGBUN A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
Russian Academy of Sciences (IFCE RAS)

**Annotation.** *The composition of silver-based nanoparticles in three-dimensional epoxyamine polymer matrices with different ratios of oligomers used for the synthesis of the matrix was determined by X-ray diffractometry. The structure of nanoparticles and its relation to the ratio of components for the synthesis of a polymer matrix are discussed with UV-visible spectrophotometry data.*

**Keywords:** *epoxy resin, amine curing agent, epoxyamine matrix, X-ray diffraction, UV-visible spectrophotometry, surface plasmon resonance, silver oxide, particle size, core-shell structure*

Создание новых металлополимерных нанокомпозитов с выраженной биоцидной активностью по отношению к патогенным микроорганизмам для предприятий медицинского и пищевого профиля представляет собой актуальную научно-практическую задачу [1, 2]. Одно из перспективных направлений – синтез серебросодержащих наночастиц в эпоксиаминных матрицах [3]. Наночастицы на основе серебра обладают доказанным бактерицидным и бактериостатическим эффектами и, благодаря своей развитой поверхности, могут быть использованы в качестве эффективных биоцидных модификаторов [4, 5]. С другой стороны, считая эпоксиаминная матрица обладает высокими механическими характеристиками, хемостойкостью и хорошей адгезией к различным субстратам [6]. В то же время, она является носителем наночастиц и предотвращает их быстрое удаление из пленки, обеспечивая тем самым пролонгированный биоцидный эффект.

Поскольку один из механизмов антимикробного действия соединений серебра предполагает их взаимодействие с клеточными стенками микроорганизмов [7], то чем выше формальный заряд ионов серебра в соединении, тем более выраженного антимикробного действия следует ожидать. Кроме того, на биоцидные свойства образцов оказывает значительное влияние размер наночастиц. Таким образом, для направленного регулирования биологической активности композитов необходимо установить условия получения наночастиц определенного размера, содержащих ионы серебра с высоким формальным зарядом. Такую информацию могут предоставить методы рентгеновской дифрактометрии, являющиеся надежными и информативными для изучения наноразмерных объектов. Дополнительным методом исследования могут служить методы электронной спектроскопии, дополняющие информацию о составе конденсированных сред.

**Цель работы** – определение структурных характеристик наночастиц на основе серебра в эпоксиаминной матрице методами рентгенографии и установление их связи с составом эпоксиаминной матрицы.

Эпоксиаминную матрицу формировали из смеси жидких эпоксидных олигомеров ЭД-20 и Л703, а также аминного отвердителя J230 в результате термического отверждения по механизму полиприсоединения. При этом из жидкой вязкотекучей смеси образуется твердая прозрачная пленка с превосходными механическими характеристиками. Для получения в такой матрице наночастиц серебра в исходную смесь олигомеров вводили прекурсор – нитрат серебра (х.ч.), растворенный в ацетонитриле (0.25 мас.% на сухие компоненты). Прекурсор добавляли через 1 час после начала термического отверждения в еще жидкую смесь олигомеров.



#### СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

Для исследований изготовлены три образца (С1, С2, С3) с различным соотношением компонентов:

С1: ЭД-20: Л703: J230=0.500: 0.500: 0.496 мас.ч. (стехиометрическое содержание J230)

С2: ЭД-20: Л703: J230=0.500: 0.500: 0.794 мас.ч. (60% избыток J230)

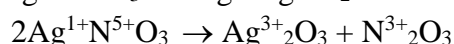
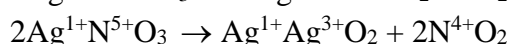
С3: ЭД-20: Л703: J230=0.500: 0.500: 0.893 мас.ч. (80% избыток J230)

Отверждение вели по схеме: 1 час при 60 С – ввод прекурсора – 133 мин при 90 С. Образцы имели вид оптически прозрачных пластин диаметром 4 см и толщиной 2 мм. Цвет образцов варьировался от слабо-розового (С1) до желтоватого (С2 и С3).

Исследования полученных образцов проведены методом рентгеновской дифрактометрии на приборе Empyrean (Panalytical B.V.) ( $\text{CuK}\alpha_1=1.5405\text{\AA}$ , гибридный монохроматор, дифрагированный пучок, непрерывный режим съемки с вращением 1 град/мин: интервал  $2\Theta$  от 10 до 80°, время сканирования 300 с, шаг сканирования 0.033°; горизонтальное положение образца диаметром 2 см и толщиной 2 мм, вырезанного из исходной пластины).

Помимо рентгенографии привлечен метод УФ-видимой-спектрофотометрии на приборе Evolution 300 (Thermo Electron Corp., США) в диапазоне длин волн 190-900 нм. УФ-видимые спектры снимали для образцов с наночастицами относительно эпоксиаминных матриц без наночастиц того же состава (исходную смесь олигомеров делили на две равные части, в одну из которых вводили прекурсор). Образцы представляли собой прямоугольные пластины 3.5×1.0 см. Отверждение образцов для УФ-видимой спектрофотометрии вели в одинаковых условиях, получая две пленки для каждого состава эпоксиаминной матрицы (нагруженную наночастицами и ненагруженную, без прекурсора). Пленки каждого состава имели одинаковую толщину 2 мм, которая измерена штангенциркулем.

Изначально мы предположили следующие вероятные пути образования при нормальных условиях наночастиц, содержащих серебро,:



Экспериментальные исследования методом рентгеновской дифрактометрии (рис.1) показали, что эпоксиаминная матрица является аморфной – об этом свидетельствует диффузное гало в диапазоне  $2\Theta$  от 10 до 30°. В то же время, в области  $2\Theta$  от 25 до 50° на рентгенограмме имеют место брэгговские пики, относящиеся к наноразмерной фазе.

Рентгенофазовый качественный анализ (обработку дифрактограмм проводили с помощью программы DifWin) показал, что характерные дифракционные пики для  $\text{Ag}^0$  ( $d=2.36\text{\AA}$ ,  $2.04\text{\AA}$ ,  $1.44\text{\AA}$ ;  $d=2.24\text{\AA}$ ,  $2.50\text{\AA}$ ,  $2.43\text{\AA}$ ) отсутствуют. Однако некоторые экспериментальные отражения могут быть отнесены в первом приближении к оксидам  $\text{AgO}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , согласно представленным реакциям, а также  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  (табл.1).

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

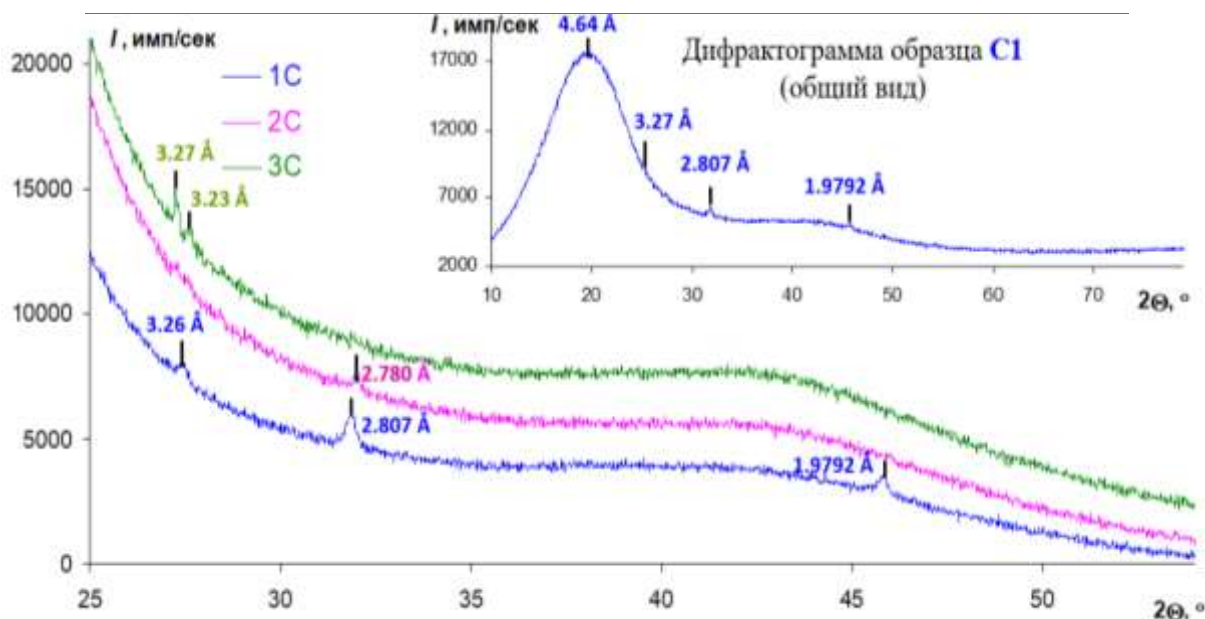


Рис.1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм образцов 1С, 2С и 3С.  
На врезке приведен пример полной дифрактограммы для образца С1

Таблица 1. Рентгенофазовый качественный анализ образцов С1-С3

Эксперимент		Наиболее близкая фаза (PDF2)					
$d, \text{Å}$	$I, \%$	Состав	Пр. группа	Параметры ячейки	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$hkl$
<b>Образец С1</b>							
2.807	100	Ag <sup>2.67+</sup> <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (84-1261)	P2 <sub>1</sub> /c	$a=3.578 \text{ Å}$ , $b=9.207 \text{ Å}$ , $c=5.677 \text{ Å}$ $\beta=106.13$	2.67	100	031
1.9792	58				1.984	1	131
3.26	35				3.22	67	110
<b>Образец С2</b>							
2.780	100	Ag <sup>1+</sup> Ag <sup>3+</sup> O <sub>2</sub> (76-1489)	F43m	$a=4.816 \text{ Å}$	2.78	100	111
					2.408	33	200
					1.70	32	220
<b>Образец С3</b>							
3.27	100	Ag <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (77-1829)	Fdd2	$a=12.86 \text{ Å}$ , $b=10.49 \text{ Å}$ , $c=3.663 \text{ Å}$	3.34	100	111
3.23	50				2.74	90	420
					2.48	54	131

## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН- ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

Однозначно определить состав полученных оксидов серебра по рентгеновским данным не удалось из-за отсутствия трех наиболее сильных по интенсивности отражений, необходимых для идентификации соединения. Тем не менее, рентгенофазовый анализ по одному 100% отражению не исключает присутствие фаз  $Ag_3O_4$ ,  $AgO$  и  $Ag_2O_3$  соответственно в образцах С1, С2 и С3. Наблюдается общая тенденция увеличения формального заряда ионов серебра при переходе от образца С1 к образцу С3, то есть при увеличении содержания компонента J230 в исходной смеси олигомеров при получении полимерной матрицы. Следует предположить наличие некоторого взаимодействия между J230 и прекурсором  $AgNO_3$  в реакционной смеси, которое влияет на редокс-процесс в системе с ионами серебра.

Отклонение для одной и той же фазы экспериментальных межплоскостных расстояний от теоретических, приведенных в базе PDF, можно объяснить либо пробоподготовкой данных образцов для рентгеновских измерений, либо особенностью наноразмерных объектов, отличающих их от объемных, в частности, дефектностью. Необходимо отметить, что специфические свойства нанобъектов могут быть причиной отсутствия ряда отражений на дифракционной картине.

Размер средних областей когерентного рассеяния (табл. 2) рассчитан по формуле Селякова–Шеррера (в приближении отсутствия микронапряжений):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где  $D$ , Å – средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) или средний размер области с ближним порядком (для аморфных объектов);  $K = 0.9$ ;  $\lambda = 1.5405$  Å;  $\beta$  – интегральная ширина пика;  $\theta$  – угол дифракции.

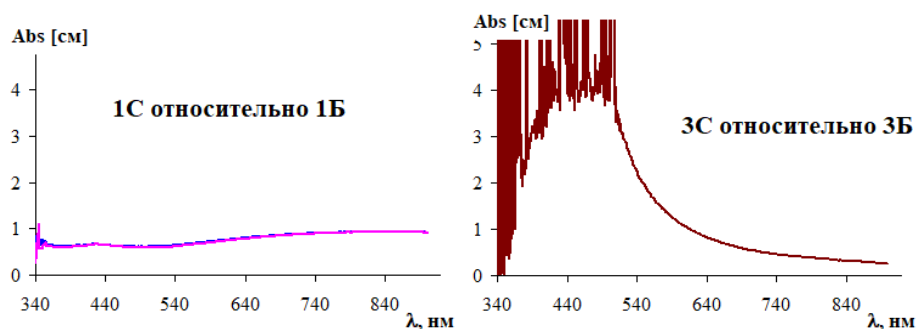
Из расчета (табл. 2) следует, что размеры областей когерентного рассеяния отличаются в разы. В то же время, по данным УФ-видимой спектроскопии эпоксиаминных пленок с наночастицами (рис.2) для образцов С2 и С3 наблюдается поверхностный плазмонный резонанс с максимумом пика в районе 420-440 нм, что характерно для наночастиц металлического серебра  $Ag^0$ , которые не были зафиксированы рентгеновским методом.

Таблица 2. Рентгенометрические данные образцов С1-С3

$2\theta, ^\circ$	$I_{max}, \%$	$I_{int}, \%$	$d, \text{Å}$	$D, \text{нм}$
<b>Образец С1</b>				
31.877	100	100	2.807	29
45.847	58	40	1.9792	43
27.398	35	22	3.26	45
<b>Образец С2</b>				
31.963	100	100	2.780	304
<b>Образец С3</b>				
27.244	100	100	3.27	135

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

27.595	50	55	3.23	133
--------	----	----	------	-----



*Рис.2. Фрагменты УФ-видимых спектров эпоксиаминных пленок с наночастицами на основе серебра, снятые относительно ненагруженных эпоксиаминных пленок: образцы 1С (а) и 3С (б)*

Возможным объяснением этого факта может быть или образование наночастиц оксидов серебра типа «ядро – оболочка», в которых роль оболочки выполняет оксид серебра, который мы фиксируем на рентгенограммах, а роль ядра – металлическое серебро, или рентгеноаморфность частиц серебра с размерами  $<2$  нм, которые могут быть обнаружены с использованием излучения электронов.

**Список использованных источников**

1. A.D. Pomogailo, A.S. Rosenberg, I.E. Uflyand, Metal Nanoparticles in the Polymer, Chemistry, Moscow, 2000, p. 672.
2. A.I. Gusev, Nanomaterials, Nanostructures, and Nanotechnologies, Fizmatlit, Moscow, 2005, p. 410.
3. Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G.V. Lisichkin, Russ. Chem. Rev. 77 (2008) 233.
4. I.N. Senchikhin, O.Ya. Uryupina, E.S. Zhavoronok, V.V. Vysotskii, V.I. Roldughin, Colloid J. 78 (2016) 505.
5. I.N. Senchikhin, E.S. Zhavoronok, O.Ya. Uryupina, A.V. Shabatin, R.R. Khasanova, E.S. Belyaev, V.I. Roldughin, Colloid J. 80 (2018) 55.
6. E.S. Zhavoronok, A.V. Panov, A.E. Chalykh, E.F. Kolesnikova, Plast.Massy (Plastics) 6 (2009).
7. M.A. Polinarski, A.L.B. Beal, F.E.B. Silva, J. Bernardi-Wenzel, G.R.M. Burin, G.I.B. de Muniz, H.J. Alves, Particle & Particle Systems Characterization. 8, 4 (2021) 2100009.

УДК 548.3

## **РОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ИОНОВ-АКТИВАТОРОВ $RE^{3+} = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm, Yb$ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ $SrMoO_4$ В ПРОЯВЛЕНИИ СВОЕОБРАЗИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ**

**Каурова И.А.**

к.х.н., в.н.с., Научно образовательный центр «Многомасштабное конструирование материалов», РТУ МИРЭА

**Кузьмичева Г.М.**

д.х.н., профессор кафедры Цифровых и аддитивных технологий Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Ивлева Л.И.**

д.т.н., профессор, заведующая лабораторией нелинейно-оптических материалов, Научный центр лазерных материалов и технологий, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

**Рыбаков В.Б.**

к.х.н., с.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

***Аннотация.** Работа посвящена комплексному изучению кристаллической структуры кристаллов молибдата стронция  $SrMoO_4$  (SMO), активированных редко-земельными ионами  $RE^{3+} = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm, Yb$ , введенными в исходную шихту в процессе получения кристаллов методом Чохральского в виде  $RE^{3+}Nb^{5+}O_4$  ( $RE^{3+} = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm$ ) и  $Yb_2O_3$  сверх стехиометрии SMO, с обобщением поведения ионов  $RE^{3+}$  в монокристаллической матрице  $Sr^{2+}Mo^{6+}O_4$ . Установлены реальные составы кристаллов с учетом дефектности всех позиций структуры SMO, а также структурное положение легирующих ионов. Показано, что составы полученных кристаллов отличаются от составов исходной шихты. Выявлена и обсуждена связь между концентрацией и природой легирующей примеси, реальным составом кристаллов и структурными характеристиками материала.*

***Ключевые слова:** лазерный кристалл, легирование, рентгеновская дифракция, кристаллическая структура, точечные дефекты*

## **THE ROLE OF THE CONCENTRATION AND METHOD OF INTRODUCTION OF ACTIVATOR IONS $RE^{3+} = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm,$**

## **Yb INTO A SrMoO<sub>4</sub> MONOCRYSTAL MATRIX IN THE MANI- FESTATION OF THE SPECIFICITY OF THE REAL STRUCTURE**

**Kaurova I. A.**

Ph.D., Leading Researcher, Scientific and educational center "Multi-scale design of materials",  
RTU MIREA

**Kuz'micheva G. M.**

Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Digital and Additive Technologies,  
Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**Ivleva L. I.**

Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Nonlinear Optical Materials, Scientific  
Center for Laser Materials and Technologies, Prokhorov General Physics Institute of the Russian  
Academy of Sciences

**Rybakov V. B.**

Ph.D., Senior Researcher, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

**Annotation.** *The work is devoted to a comprehensive study of the crystal structure of strontium molybdate SrMoO<sub>4</sub> (SMO) crystals activated by rare-earth ions RE<sup>3+</sup> = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm, Yb, introduced into the initial charge in the process of obtaining crystals by the Czochralski method in the form of RE<sup>3+</sup>Nb<sup>5+</sup>O<sub>4</sub> (RE<sup>3+</sup> = Pr, Nd, Eu, Ho, Tm) and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over SMO stoichiometry, with a generalization of the behavior of RE<sup>3+</sup> ions in a Sr<sup>2+</sup>Mo<sup>6+</sup>O<sub>4</sub> single-crystal matrix. The actual compositions of the crystals are established, taking into account the defectiveness of all positions of the SMO structure. The structural location of the dopant ions is found. It is shown that the compositions of the grown crystals are different from the compositions of the initial charge. The relationship between the concentration and nature of the dopant, the actual composition of the crystal, and the structural characteristics of the material is revealed and discussed.*

**Keywords:** *laser crystal, doping, X-ray diffraction, crystal structure, point defects*

Молибдат стронция SrMoO<sub>4</sub> (SMO), относящийся к семейству шеелита (CaWO<sub>4</sub>, пр. гр. I4<sub>1</sub>/a, Z = 4), привлекает научно-исследовательский интерес в качестве оптического материала для создания источников и преобразователей лазерного излучения [1]. Наиболее перспективным является проявляемый SMO нелинейный эффект эффективного вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), который может быть применен при разработке рамановских лазеров. При этом кристаллическая структура SMO позволяет вводить легирующие примеси, в частности редкоземельные (RE) ионы, в сравнительно больших концентрациях, что способствует созданию на базе кристалла активной оптической среды, сочетающей как лазерную генерацию, так и ВКР-преобразование испускаемого излучения.

#### СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

Кристаллическая структура SMO включает в себя 8-координированные ионы  $\text{Sr}^{2+}$  (КЧ = 4 + 4, КЧ - координационное число; додекаэдр - квадратная антипризма с преломленными верхними гранями) и 4-х координированные ионы  $\text{Mo}^{6+}$  (КЧ = 4; тетраэдр) (рис. 1). Активация SMO трехвалентными редкоземельными ионами должна приводить к образованию собственных заряженных точечных дефектов, поскольку замещение двухвалентных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{RE}^{3+}$  не компенсируется. Действительно, неполная заселенность как катионных, так и анионных кристаллографических позиций  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  установлена в структуре  $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$  (3 мол. %  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) порошков, приготовленных золь-гель методом при различных температурах (800, 1000, 1200, 1300°C) на воздухе в течение 4 ч из  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [2]. На основании полнопрофильного уточнения Ритвельда порошковых образцов определено, что ионы  $\text{Tb}^{3+}$  входят в позиции  $\text{Sr}^{2+}$  и все кристаллографические позиции структуры имеют разную заселенность в зависимости от температуры синтеза, т.е.  $(\text{Sr}_{0.897-0.944}\text{Tb}_{0.029-0.038})(\text{Mo}_{0.933-0.986}\text{O}_{0.851-1.000})_4$  (приведены обобщенные интервалы изменения заселенностей позиций в структуре кристаллов, выращенных при вышеуказанных температурах) [2]. Однако оценка и анализ возможных точечных дефектов, возникающих в реальной структуре, проведено не было. Необходимо отметить, что в подавляющем большинстве опубликованных работ вхождение ионов  $\text{RE}^{3+}$  в позицию  $\text{Sr}^{2+}$  лишь предполагалось на основе значений их ионных радиусов, которые относительно близки.

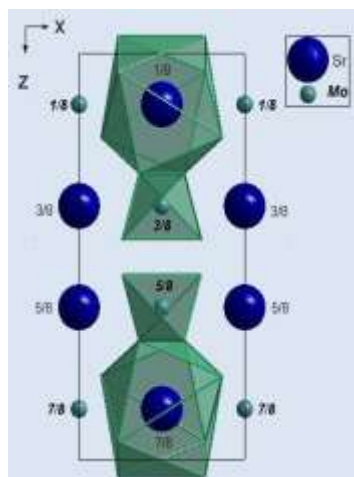


Рис. 1. Сочетание координационных полиэдров в структуре  $\text{SrMoO}_4$  в проекции XZ

Цель настоящей работы - комплексное изучение кристаллического строения кристаллов  $\text{SrMoO}_4$ , активированных ионами  $\text{RE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Tm}$ , введенных в исходную шихту в процессе получения кристаллов методом Чохральского в виде  $\text{RE}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_4$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  сверх стехиометрии с обобщением поведения ионов  $\text{RE}^{3+}$  в монокристаллической матрице  $\text{Sr}^{2+}\text{Mo}^{6+}\text{O}_4$ . Предполагается, что введение в расплав  $\text{SrMoO}_4$  примесей в форме соединений  $\text{RE}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_4$  обеспечивает получение электрически нейтральных кристаллов без формирования собственных заряженных дефектов, поскольку замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{RE}^{3+}$  компенсируется вхождением ионов  $\text{Nb}^{5+}$  в тетраэдрические позиции ионов  $\text{Mo}^{6+}$ . Основным методом исследования является рентгеноструктурный анализ (монокристалльные дифрактометры "Enraf-Nonius" CAD-4 или Stoe STADI-VARI Pilatus-100 K,  $\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование, комнатная температура).

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

В табл. 1 приведены характеристики синтезированных кристаллов и уточненные составы образцов. На рис. 2 представлен объем элементарных ячеек  $SrMoO_4:RE$  в зависимости от ионных радиусов  $RE$ , вне зависимости от исходной концентрации вводимых в систему допантов сверх стехиометрии.

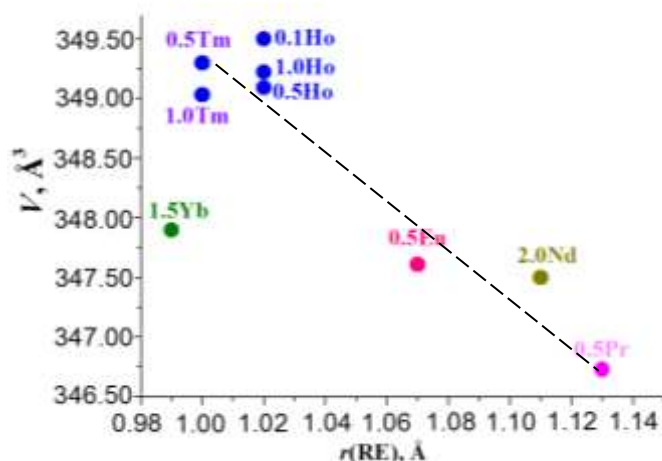


Рис. 2. Объем элементарной ячейки кристаллов  $SrMoO_4$ , легированных ионами редкоземельных элементов ( $RE$ ), по данным рентгеноструктурного анализа

Таблица 1. Составы кристаллов  $SrMoO_4:RE$

Исходный состав	Уточненный состав
$SrMoO_4: PrNbO_4$ (0.5 вес%)	$[(Sr^{2+}_{0.948}Pr^{3+}_{0.052})]MoO_4^*$ $Nb_i: \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0.069$ $(Sr^{2+}_{0.948(4)}{}^{3+}Pr^{3+}_{0.052})[(Mo^{6+}_{0.948(4)}\square_{0.052})(Nb^{5+}_{0.052})_i]O_4^{**}$
$SrMoO_4: PrNbO_4$ (3 вес%)	Искаженная структура шеелита типа фергусонита: $a = 7.1049(58)$ , $b = 7.6211(43)$ , $c = 12.8908(113)\text{Å}$ , $\beta = 94.744(68)^\circ$ (координатная система $x, y, z$ ); переход в пр. гр. $I12/a$ (координатная система $X, Y, Z$ ): $X=x+z$ , $Z=-x+z$ , $Y=y$
$SrMoO_4: NdNbO_4$ (2.0 вес%)	$[(Sr^{2+}_{0.968(4)}Nd^{3+}_{0.032})]MoO_4^*$ $Nb_i: \frac{1}{2} \frac{3}{4} -0.056$ $(Sr^{2+}_{0.968}{}^{3+}Nd^{3+}_{0.032})[(Mo^{6+}_{0.968}\square_{0.032})(Nb^{5+}_{0.032})_i]O_4^{**}$
$SrMoO_4: EuNbO_4$ (0.5 вес%)	$[(Sr^{2+}_{0.994}Eu^{3+}_{0.006})]MoO_4^*$ $Nb_i: \frac{1}{2} \frac{3}{4} 0.061$ $(Sr^{2+}_{0.994}{}^{3+}Eu^{3+}_{0.006})[(Mo^{6+}_{0.994}\square_{0.006})(Nb^{5+}_{0.006})_i]O_4^{**}$
$SrMoO_4: HoNbO_4$ (0.1 вес%) [3]	$(Sr^{2+}_{0.996(4)}Ho^{3+}_{0.004})MoO_4^*$
$SrMoO_4: HoNbO_4$ (0.5 вес%) [3]	$(Sr^{2+}_{0.992(3)}Ho^{3+}_{0.008})MoO_4^*$
$SrMoO_4: HoNbO_4$ (1.0 вес%) [3]	$(Sr^{2+}_{0.998(2)}Ho^{3+}_{0.002})[(Mo^{6+}_{0.998(2)}\square_{0.002})(Nb^{5+}_{0.002})_i][(O_{3.96(3)}\square_{0.04})(O_{0.002})_i]$



**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

SrMoO <sub>4</sub> : TmNbO <sub>4</sub> (0.5 вес%) [3]	$[\text{Sr}^{2+}_{0.996(2)}\square_{0.004})(\text{Tm}^{3+}_{0.004})_i][(\text{Mo}^{6+}_{0.996(3)}\square_{0.004})(\text{Nb}^{5+}_{0.004})_i]\text{O}_4$
SrMoO <sub>4</sub> : TmNbO <sub>4</sub> (1.0 вес%) [3]	$[(\text{Sr}^{2+}_{0.992(3)}\square_{0.008})(\text{Tm}^{3+}_{0.008})_i][(\text{Mo}^{6+}_{0.992(3)}\square_{0.008})(\text{Nb}^{5+}_{0.008})_i][(\text{O}_{3.80(4)}\square_{0.20})(\text{O}_{0.008})_i]$
SrMoO <sub>4</sub> : Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5 вес%)	$\ll[(\text{Sr}^{2+}_{0.984(4)}\text{Yb}^{3+}_{0.016})(\text{Mo}^{6+}_{0.586(3)}\text{Yb}^{3+}_{0.414})\text{O}_4]\gg^*$

\*уточненный состав; \*\*состав, скомпенсированный по электронейтральности

По результатам рентгеноструктурных исследований совместно с кристаллохимическим анализом полученных данных установлено:

- отличие между составами выращенных кристаллов и исходной шихты;
- разное положение редкоземельных ионов в кристаллической структуре SrMoO<sub>4</sub>: замещение ионами Pr<sup>3+</sup> (0.5 вес%), Nd<sup>3+</sup> (2.0 вес%), Eu<sup>3+</sup> (0.5 вес%), Ho<sup>3+</sup> (0.1, 0.5, 1.0 вес%), введенными в виде RE<sup>3+</sup>Nb<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>, ионов Sr<sup>2+</sup> в додекаэдрической позиции или нахождение ионов Tm<sup>3+</sup> (0.5, 1.0 вес%) во внедренном состоянии вблизи позиции Sr;
- по данным элементного анализа, в образце с Eu<sup>3+</sup> (0.5 вес%) присутствует большое количество ионов Gd<sup>3+</sup>;
- искаженная структура шеелита типа фергусонита (пр. гр. *I*12/*a*) с параметрами решетки  $a = 7.1049(58)$ ,  $b = 7.6211(43)$ ,  $c = 12.8908(113)$  Å,  $\beta = 94.744(68)^\circ$  (координатная система *x*, *y*, *z*) для образца SrMoO<sub>4</sub>: PrNbO<sub>4</sub> (3 вес%) с максимальным исследуемым содержанием активатора в составе кристалла;
- частичное замещение ионами Nb<sup>5+</sup> ионов Mo<sup>6+</sup> наряду с основным расположением ионов Nb<sup>5+</sup> в междоузлиях кристаллической структуры около позиции Mo<sup>6+</sup> с формированием собственных искаженных тетраэдров, сопровождающееся вакансиями в позиции Mo, для структур SMO с активаторами, введенными в виде RE<sup>3+</sup>Nb<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>;
- вхождение ионов Yb<sup>3+</sup> в додекаэдрическую (Sr<sup>2+</sup>) позицию в структуре образца SrMoO<sub>4</sub>:Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5 вес%). Вследствие невозможности нахождения ионов Yb<sup>3+</sup> в тетраэдрических позициях, предполагается образование трансляционного двойника: сдвиг второго индивидуума на ¼ трансляции вдоль оси *Z*;
- вакансии в позициях кислорода, а также внедренные атомы кислорода для образцов SMO с Ho<sup>3+</sup> (1.0 вес%) и Tm<sup>3+</sup> (1.0 вес%).

Полученные результаты позволяют направленно варьировать условиями роста и послеростовой обработки легированных кристаллов SMO для достижения требуемых рабочих характеристик материала, обусловленных структурным поведением легирующей примеси.

**Благодарности:**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: грант № 075-15-2021-1362.

**Список использованных источников:**

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

1. Frank M., Smetanin S.N., Jelínek M., Vyhlídal D., Kopalkin A.A., Shukshin V.E. Synchronously-pumped all-solid-state SrMoO<sub>4</sub> Raman laser generating at combined vibrational Raman modes with 26-fold pulse shortening down to 1.4 ps at 1220 nm / Optics & Laser Technology. – V. 111, 2019. – P. 129-133.
2. Park, S.W., Moon, B.K., Jeong, J.H., Bae, J.S., Kim, J.H. Crystal structure, electronic structure, and photoluminescent properties of SrMoO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphors / Materials Research Bulletin. – V. 70, 2015. – P. 403-411.
3. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Ivleva L.I., Eistrikh-Geller P.A., Rybakov V.B., Khramov E.V. New structural effects in SrMoO<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> crystals / CrystEngComm. – V. 19(2), 2017. – P. 295-303.

УДК 538.958, 620.22

## **ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА В ВАКУУМЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$**

**Деев Г.Ю.**

студент первого курса магистратуры, лаборант-исследователь «Монокристаллы и заготовки  
на их основе» НИТУ МИСИС

**Козлова Н.С.**

**Забелина Е.В.**

**Касимова В.М.**

**Пилюшко С. М.**

к.ф.-м.н. Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

**Бузанов О.А.**

к.т.н. главный научный сотрудник ОА «ФОМОС-Материалс», г. Москва

***Аннотация.** Исследовано влияние послеростовых изотермических отжигов в вакууме на оптические свойства кристаллов  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ . Получены спектральные зависимости пропускания с учетом анизотропии и дихроизма в диапазоне длин волн (250-2500) нм. В исходном состоянии на Z срезе в УФ и видимой областях дополнительно наблюдаются три полосы поглощения на  $\lambda = 360$  нм, 460 нм и  $\lambda = 605$  нм. На X-срезах наблюдалась полоса на 290 нм; при повороте образца на  $90^\circ$  наблюдалось изменение интенсивности полос поглощения. В УФ области наблюдалась полоса на  $\sim 1790$  нм независимо от ориентации образца. Показано, что отжиг в вакууме приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения в ближнем УФ и видимом диапазоне, максимум полосы поглощения в ИК области смещается на  $\sim 1850$  нм. Методом Малляра оценена величина аномального двулучепреломления образцов. Рассчитана степень линейного дихроизма.*

***Ключевые слова:** кальций-тантал-галлиевый силикат, спектральная зависимость коэффициентов пропускания, изотермический отжиг в вакууме, аномальное двулучепреломление, дихроизм*

## **INFLUENCE OF ISOTHERMAL ANNEALING IN VACUUM ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ CRYSTALS**

**Deev G.Yu.**

First-year master's degree student, laboratory assistant researcher «Single crystals and stock on their base»

**Kozlova N.S.**

**Zabelina E.V.**

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

**Kasimova V.M.**

**Pilyushko S. M.**

Cand. Sc. (Physics and Mathematics) National University of Science and Technology «MISIS»

**Buzanov O.A.**

leading researcher Cand. Sc. (Technology) «FOMOS-Materials»

***Annotation.** The influence of the isothermal annealing in vacuum on optical properties of  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  crystals is studied. The spectral dependences of transmission are obtained taking into account anisotropy and dichroism in the wavelength range (250-2500) nm. In the initial state, on the Z cut in the UV and visible regions, three absorption bands are observed at  $\lambda = 360$  nm, 460 nm, and  $\lambda = 605$  nm. On the X-cuts, a band at 290 nm was additionally observed; when the sample was rotated by  $90^\circ$ , a change in the intensity of the bands was observed. A band at  $\sim 1790$  nm was observed in the UV region, regardless of the orientation of the sample. It is shown that annealing in vacuum leads to a decrease in the intensity of the absorption bands in the near UV and visible ranges, and the maximum of the absorption band in the IR region shifts by  $\sim 1850$  nm. The value of anomalous birefringence of the samples was estimated by the Mallard method.*

**Keywords:** calcium-tantalum-gallium silicate, spectral dependence of transmission coefficients, isothermal annealing in vacuum, anomalous birefringence, dichroism

## **Введение**

Кристаллы семейства лангасита, к которым относятся: лангасит (ЛГС,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), лангатат (ЛГТ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ) и катангасит (КТГС,  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) обладают уникальным комплексом электромеханических, термофизических, электрооптических свойств, что позволяет использовать их в качестве рабочих элементов для создания обширного ряда устройств пьезотехники, оптоэлектроники, нелинейно оптики и др. Наибольший интерес на данный момент среди семейства лангасита представляет КТГС благодаря более высоким оптическим и электромеханическим характеристикам по сравнению с ЛГС и ЛГТ, и превосходящей температурной стабильности свойств. Это позволяет расширить температурный диапазон использования пьезоустройств на основе данного кристалла до температур  $600^\circ\text{C}$  и выше, рассматривать его для применений в области нелинейной оптики, а также в качестве удвоителя частоты оптического излучения [2-4]. Кристаллы семейства лангасита относятся к структурному типу кальций-галлогерманата ( $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ), точечная группа симметрии 32, пространственная группа симметрии  $R\bar{3}21$ . В общем случае формула таких соединений как  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ , где атомы А занимают декаэдрические позиции в виде квадратной антипризмы, В – октаэдрические позиции, С и D – тетраэдрические. КТГС имеет упорядоченную структуру в отличие от ЛГС и ЛГТ, где атомы Ga, Ta, Si делят между собой ячейки в случайном порядке. Кристалл катангасита является наименее исследованным на данный момент, поскольку большая часть работ, связанных с ним также является общей для всех кристаллов семейства лангасита. Слабо представлено влияние режимов выращивания и послеростовых обработок на оптические свойства данного кристалла.

## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

Целью данной работы является исследование влияния изотермического отжига в вакууме на оптические свойства кристаллов КТГС.

### Образцы и методы исследования

Кристаллы КТГС были выращены в компании АО «ФОМОС-Материалы» методом Чохральского в Ir тиглях в атмосфере аргона с добавлением кислорода. В работе были исследованы образцы в виде полированных пластин, вырезанных перпендикулярно оси 3-го порядка кристалла (Z-срез) и перпендикулярно оси 2-го порядка (X-срез). Пластины были отполированы с двух сторон. Изотермический отжиг в вакууме производился при температуре 1000°C. Оптические свойства кристаллов исследовались в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания  $T(\lambda)$  были измерены на спектрофотометре «Cary-5000» фирмы «Agilent Technologies» с автоматической универсальной измерительной приставкой «УМА» (Universal Measurement Accessory) в естественно-поляризованном свете при нормальном падении в диапазоне длин волн 200 до 2500 нм. Для численной оценки оптической неоднородности образцов определялась величина аномального двулучепреломления ( $\Delta N$ ) по методу Малляра по формуле [5]:

$$\Delta N = \frac{1}{d} \cdot (N_g - N_p) \cdot \frac{K^2 \cdot D^2}{N_m^2} \quad (1)$$

где  $N_g$ ,  $N_p$ ,  $N_m$  – значения соответственно наибольшего, наименьшего и среднего коэффициентов преломления двуосных кристаллов,  $d$  – толщина образца;  $D$  – измеряемое на микроскопе расстояние между выходами оптических осей (мкм);  $K$  – константа Малляра для микроскопа.

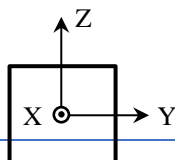
Для метода Малляра используются образцы Z-среза. Измерения  $D$  проводились на оптическом поляризационном микроскопе Axio Imager M1m фирмы «Carl Zeiss». Величины коэффициентов преломления брались из статьи [7]. В случае одноосных кристаллов  $N_m$  приравнивается к  $N_o$ ,  $N_g$  и  $N_p$  – соответственно к наибольшему и наименьшему главным коэффициентам преломления. Поскольку наблюдения на микроскопе проводятся в белом свете, для расчетов берутся усредненные величины коэффициентов преломления, которые рассчитываются по формуле:

$$n = \frac{1}{2} \cdot (n_C + n_F) \quad (2)$$

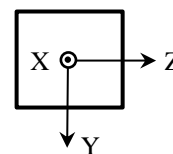
где  $n_C$  и  $n_F$  – коэффициенты преломления материала на красной (C,  $\lambda = 656.3$  нм) и голубой (F,  $\lambda = 486.1$  нм) линиях водорода.

### Результаты и их обсуждение

Кристаллы  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  принадлежат к точечной группе симметрии 32, следовательно, они являются оптически анизотропными одноосными кристаллами и обладают дихроизмом: величины коэффициентов пропускания в таких кристаллах различны как в разных направлениях, так и в одном направлении в зависимости от поворота образца относительно направления падения луча света или его поляризации. В связи с этим измерения спектральных зависимостей пропускания проводились в двух направлениях: перпендикулярно оси 3-го порядка и перпендикулярно оси 2-го порядка кристалла с поворотом на 90° вокруг оси этой оси (рис.1)



**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

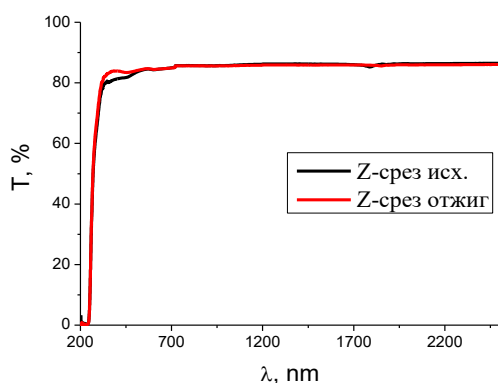


а

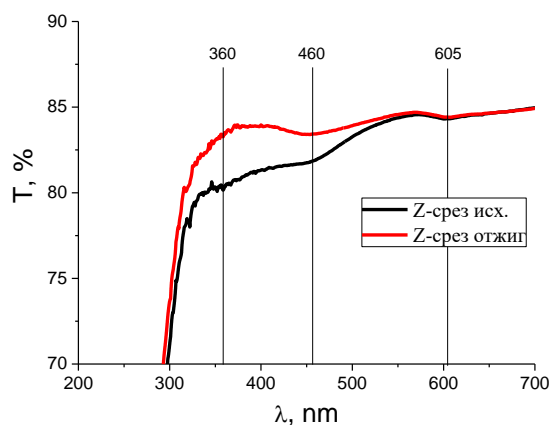
б

Рис. 1. Схема установки образцов X-среза при проведении эксперимента. (а) – Положение 1, (б) – Положение 2

Результаты измерений спектральной зависимости пропускания Z-среза кристалла представлены на рисунке 2, а для X-среза – на рисунке 3. В исходном состоянии на Z-срезе в УФ области наблюдается одна полоса поглощения на длине волны  $\lambda = 360$  нм, в видимой части спектра 2 полосы на  $\lambda = 460$  нм и  $\lambda = 605$  нм, в ИК одна полоса  $\lambda = 1789$  нм. Полученные результаты по полосам  $\lambda = 360, 460, 1789$  нм соотносятся с данными из более ранних источников [3,4,6]. В силу дихроизма спектры пропускания для двух положений X-среза кристалла, отличающихся поворотом на  $90^\circ$  вокруг оси прохождения света, различны. Так, в положении 1 в УФ области наблюдаются 2 полосы - на  $\lambda = 290$  нм и  $\lambda = 350$  нм, причем при 2 положении кристалла полоса на  $\lambda = 350$  нм менее выражена, а полоса на  $\lambda = 290$  нм выражена крайне слабо. В видимой области и ИК наблюдаются 3 полосы аналогичные таковым на Z-срезе:  $\lambda = 460$  нм,  $\lambda = 605$  нм и  $\lambda = 1789$  нм. При этом полосы на 460 нм и 605 нм полосы слабее при 2 положении кристалла, как и полосы в УФ, а  $\lambda = 1789$  нм, наоборот, сильнее при 2 положении.



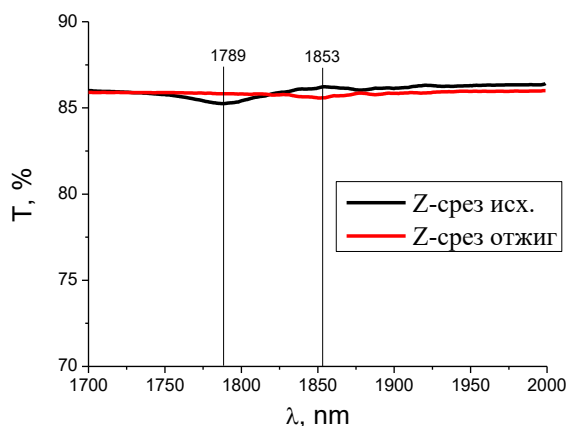
а



б

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---



В

Рис. 2 Спектральная зависимость показателя пропускания Z-среза КТГС: (а) 200 - 2500 нм, (б) 200 – 700 нм, (в) 1700 – 2000 нм. Черный - пропускание кристалла до отжига, красный - пропускание после отжига в вакууме.

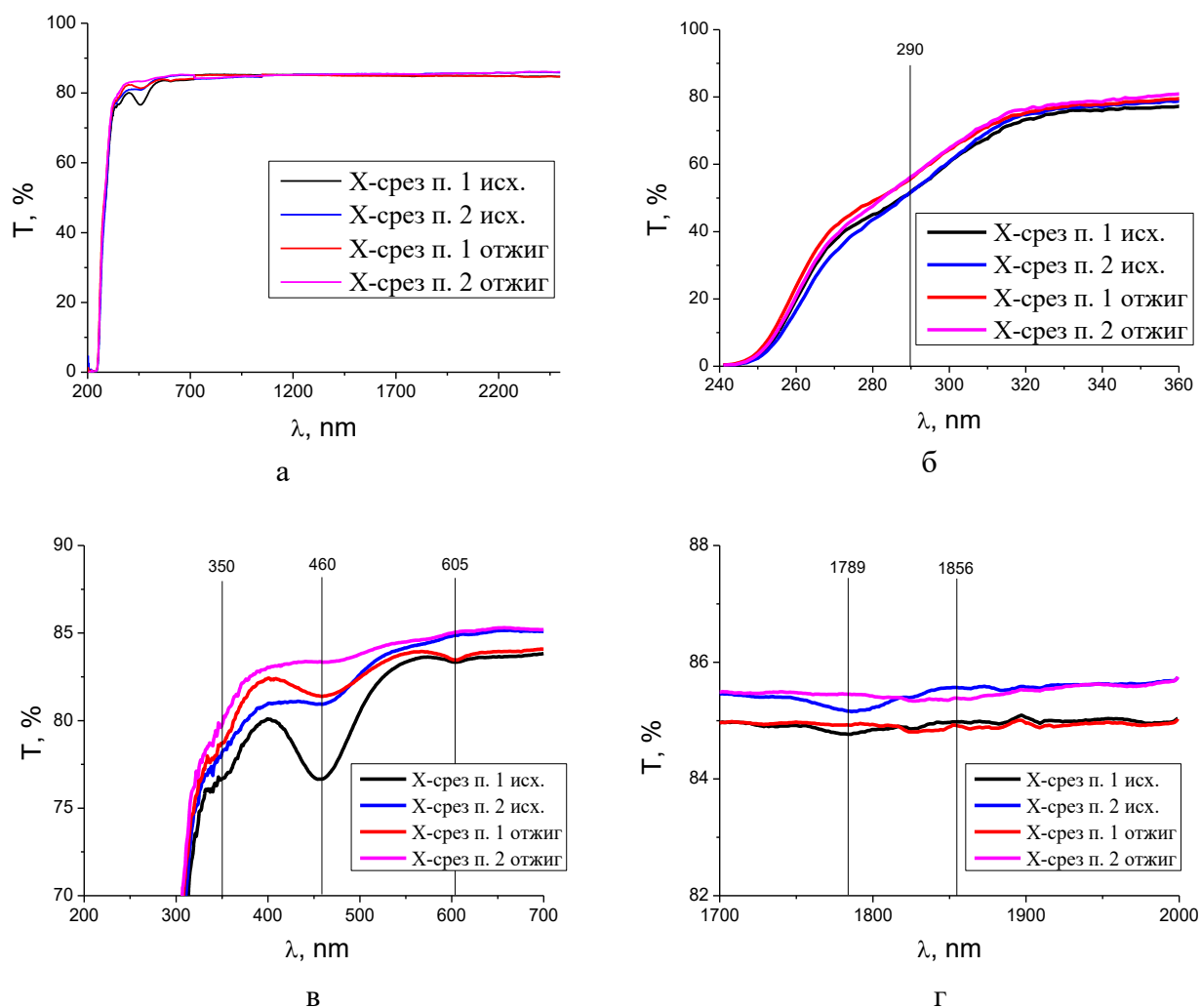
Отжиг в вакууме оказывает существенное влияние на вид спектральных зависимостей пропускания кристаллов КТГС. На образцах Z-среза в УФ-Вид области наблюдается заметное увеличение пропускания и уменьшение интенсивности полос поглощения, кроме  $\lambda = 605$  нм. В ИК области исчезает полоса поглощения на  $\lambda = 1789$  нм, но появляется новая полоса на длине волны  $\lambda = 1853$  нм. Аналогичная картина наблюдается и для X-среза кристалла – интенсивности всех полос до  $\lambda = 460$  нм уменьшаются, а интенсивность полосы  $\lambda = 605$  нм увеличивается, но при этом сужается. В ИК так же, как и для Z-среза, исчезает полоса на  $\lambda = 1789$  нм, но появляется  $\lambda = 1856$  нм. Для оценки дихроизма на спектральных зависимостях пропускания рассчитывается степень дихроизма [1]:

$$\Delta = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (3)$$

здесь  $\lambda$  – длина волны,  $T_1$  и  $T_2$  – коэффициенты пропускания для двух положений образца X-среза с поворотом на  $90^\circ$ .

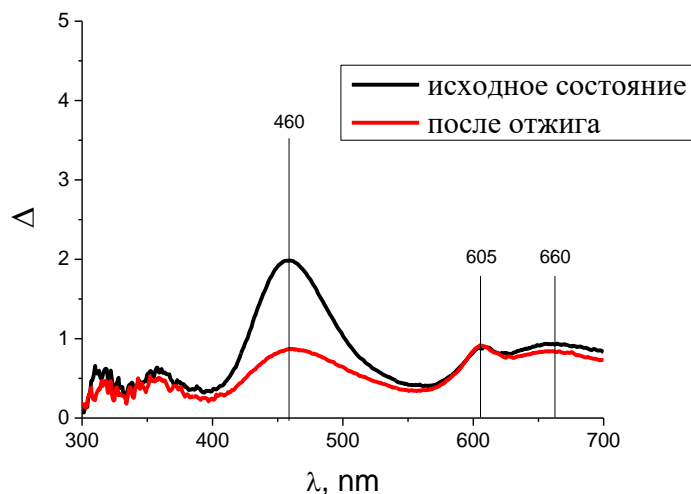
Для оценки степени дихроизма измерялись спектральные зависимости  $T(\lambda)$  образцов X-среза при двух положениях образца с поворотом на  $90^\circ$  вокруг оси X. Величины спектральных зависимостей степени дихроизма образцов в исходном состоянии и после изотермического отжига в вакууме, полученные по формуле (3), представлены на рисунке 4.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**



*Рис. 3 Спектральная зависимость коэффициента пропускания X-среза КТФС: (а) 200 - 2500 нм, (б) 240 – 360 нм, (в) 200 – 700 нм (г) 1700 – 2000 нм. Черный - пропускание кристалла до отжига в положении 1, синий - пропускание до отжига в положении 2, красный – пропускание после отжига в вакууме в положении 1, розовый – пропускание после отжига в положении 2.*





*Рис. 4* Спектральная зависимость степени дихроизма X-среза КТГС в диапазоне длин волн 200-700 нм. Черным отмечен дихроизм пластины до отжига, красным – дихроизм после отжига в вакууме.

На спектре дихроизма наблюдаются полосы на длинах волн  $\lambda = 460, 605, 660$  нм. В результате отжига уменьшается интенсивность полосы  $\lambda = 460$  нм, а интенсивность остальных двух остается практически неизменной.

Величины аномального двулучепреломления, оценённая по формуле (1) для образцов Z среза составила  $\Delta N = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$ , а после отжига  $\Delta N = (4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$ . Это свидетельствует об оптической однородности образцов исследованных кристаллов.

### **Заключение**

Исследовано влияние послеростовых изотермических отжигов в вакууме на оптические свойства кристаллов  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ .

Методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн (200-2500) нм получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания для образцов Z и X срезов, а также для X-срезов при двух положениях образцов с поворотом на  $90^\circ$  вокруг оси X. При всех положениях образцов в УФ и Вид областях спектра наблюдаются полосы поглощения на  $\lambda = 360, 450-460, 605$  нм. В ИК области в исходном состоянии наблюдается полоса  $\lambda = 1789$  нм, отжиг в вакууме приводит к сдвигу этой полосы до  $\lambda = 1853-1856$  нм. Однако, интенсивности полос существенно различаются.

Наименьшей интенсивность полос поглощения характеризуются спектральные зависимости пропускания, полученные на Z срезе, а наибольшей на X срезе при Положении 2 образца.

Впервые построены спектральные зависимости степени дихроизма. Показано, что степень дихроизма во всем исследованном диапазоне существенно снижается в случае отжига образцов в вакууме.

### **Благодарности**

Исследования проводились при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

### **Список литературы**

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

1. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов.- М.: Наука, 1986.- 271 с.
2. Yu F. et al. High temperature piezoelectric single crystals: Recent developments // 2016 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA). – IEEE, 2016. – С. 1-7.
3. Fu X. et al. Influence of growth conditions on the optical, electrical resistivity and piezoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  single crystals //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2016. – Т. 124. – №. 5. – С. 523-527.
4. Chen F. et al. Crystal growth and characterization of CTGS and Nd: CTGS for self-frequency-doubling applications //CrystEngComm. – 2014. – Т. 16. – №. 44. – С. 10286-10291.
5. Kozlova N.S., Buzanov O.A., Kozlova A.P, Zabelina E.V., Goreeva Zh.A., Didenko I.S., Kasimova V.M., Chernykh A.G. Optical Properties and Microdefects in  $\text{CaMoO}_4$  Single Crystals // Crystallography Reports. – 2018. - Vol. 63. - No. 2. - pp. 216–221
6. Shi X. et al. Growth and optical activity of  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (CTGS) single crystal //Materials research bulletin. – 2006. – Т. 41. – №. 6. – С. 1052-1055.
7. Е.В. Забелина, Н.С. Козлова, О.А. Бузанов Оптические свойства кристаллов семейства лангасита:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$  и  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  // Оптика и спектроскопия, 2023 [в печати]

УДК 544.478.01

УДК 544.478.12

## **ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРОЕ- НИЕ АКТИВНОЙ ФАЗЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВА- НИЯ ЭТАНОЛА $\text{Cu}/(\text{Ce}+\text{Zr})\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$**

**Чуклина С.Г.**

к.х.н, н.с. кафедры физической и коллоидной химии факультета ФМиЕН РУДН

**Мартынова К.В.**

студентка бакалавриата кафедры физической и коллоидной химии факультета ФМиЕН  
РУДН

**Жукова А.И.**

к.х.н, доцент кафедры физической и коллоидной химии факультета ФМиЕН РУДН

***Аннотация.** В этой статье мы исследуем катализаторы  $\text{Cu}$  на подложке из оксидов  $\text{Zr-Al}$ , используемые в реакции превращения этанола в ацетальдегид, полученные двумя различными методами восстановления: традиционной термообработкой в потоке водорода и низкотемпературным восстановлением в аргоновой плазме тлеющего разряда. Катализаторы охарактеризованы с помощью метода РФЭС для изучения структуры поверхности. Наши результаты демонстрируют влияние метода восстановления на эффективность катализаторов, выявляя явные различия в активности и селективности между двумя технологиями получения. Выводы, сформулированные в результате этого исследования, способствуют разработке эффективных катализаторов на основе  $\text{Cu}$  для экологичного производства ацетальдегида и предоставляют ценные знания для оптимизации методов синтеза катализаторов в будущем.*

***Ключевые слова:** этанол, дегидрирование, медные катализаторы, РФЭС*

## **DETERMINATION OF THE EFFECT OF PLASMA-CHEMICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE OF THE ACTIVE PHASE OF ETHANOL DEHYDROGENATION CATALYSTS**

**$\text{Cu}/(\text{Ce}+\text{Zr})\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$**

**Chuklina S.G.**

Ph.D., Researcher, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Faculty FMiEN, RUDN  
University

**Martynova K.V.**

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

Undergraduate student, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Faculty FMiEN, RUDN  
University

**Zhukova A.I.**

Ph.D., Associate Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Faculty FMiEN,  
RUDN University

**Annotation.** *In this paper, we investigate Cu supported Zr-Al oxide catalysts for the conversion of ethanol to acetaldehyde, prepared using two different reduction methods: conventional reduction in hydrogen flow and reduction in glow discharge argon plasma. The catalysts were characterized using XPS technique to study the surface structure properties. Our findings demonstrate the impact of the reduction method on the catalyst's performance, revealing distinct differences in activity and selectivity between the two preparation techniques. The insights gained from this study contribute to the development of efficient Cu-based catalysts for acetaldehyde production and provide valuable knowledge for optimizing catalyst synthesis methods in the future.*

**Keywords:** *ethanol, dehydrogenation, copper catalysts, XPS*

Медь-нанесенные катализаторы показали отличную эффективность в процессе конверсии этанола в ацетальдегид (Pang et al., 2021). Среди различных методов получения золь-гель метод привлек внимание благодаря своей способности контролировать структуру и свойства катализатора. Обычно полученные методом золь-гель медьсодержащие катализаторы восстанавливаются в токе водорода, что может привести к спеканию частиц меди и снижению каталитической активности. Применение плазменной обработки может привести к образованию более мелких и дисперсных частиц меди, что будет способствовать улучшению каталитической активности и стабильности (Wang et al., 2018). Сравнение физико-химических характеристик катализаторов, модифицированных медью, полученных классическим восстановлением в токе водорода и плазменным восстановлением, позволяет получить представление о влиянии применяемых технологий восстановления на характеристики катализатора дегидрирования этанола (Xu et al., 2009; Zhu et al., 2006). Таким образом, было изучено использование обработки аргоновой плазмой тлеющего разряда в качестве альтернативного метода восстановления меди в золь-гель синтезе. Так как условия синтеза катализаторов влияют на характеристику образцов, то **целью данного исследования** был мониторинг состояния поверхности катализаторов, полученных разными методами синтеза, в частности с использованием разной восстановительной обработки.

Исследуемые катализаторы представляли собой сложнооксидную систему на основе  $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$  состава  $95\%(Ce+Zr)O_2-5\%Al_2O_3$  с медью в качестве активной фазы. Оксидный носитель был высушен при температуре  $100^\circ C$ , и затем прокален при  $900^\circ C$  в течение 2 часов. Модифицирование медью методом пропитки проводилось из раствора  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в расчете  $5\%Cu^{2+}$  вес. с последующим нагревом при температуре  $180^\circ C$ . Восстановительную обработку (термопрограммируемое восстановление) в токе водорода проводили в проточных условиях, в токе 5 об.%  $H_2$  в  $Ar$  при скорости 20 мл/мин до полного восстановления меди  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$  в интервале температур от 150 до  $450^\circ C$ . Концентрация выходящего газа контролировалась детектором по теплопроводности (ДТП). Введено обозначение **5Cu-A5CZ-**

#### **СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.**

**№2.** Вторым образцом того же состава, обозначенный как 5Cu/A5CZ был обработан плазмой тлеющего разряда аргона в вакуумной газоразрядной установке переменного тока с частотой 50 Гц. Откачка образца до  $10^{-4}$  мм рт. ст. и проточный режим работы установки обеспечивала отвод газообразных продуктов с последующей их концентрацией в низкотемпературной ловушке, охлаждаемой жидким азотом,  $\tau=15$  мин,  $t=180^{\circ}\text{C}$ . Обработка катализатора проводилась в Лаборатории катализа и газовой электрохимии МГУ (Lokteva et al., 2011). Введено обозначение **5Cu-A5CZ-ПХО**.

Состав поверхностного слоя образцов был охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (производство Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником  $\text{MgK}\alpha/\text{AlK}\alpha$  XR-50 (производство Specs GmbH, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение  $\text{Mg K}\alpha$  мощностью 250 Вт для всех образцов. Спектры записаны при давлении не выше  $3 \cdot 10^{-6}$  Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1100-0 эВ с шагом по энергии 0.5 эВ и выдержкой в точке 0.4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ, что соответствует 1.4 эВ ПШПВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d5/2. Спектры высокого разрешения получены с шагом по энергии 0.1 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 7 эВ, что соответствует 0.85 эВ ПШПВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d5/2. Спектры получены с использованием стандартного программного обеспечения SpecsLab2. В качестве репера выступала полоса 284.8 эВ углерода алканов. Для анализа спектров был применен программный пакет CasaXPS.

Полученные обзорные фотоэлектронные спектры представлены на рисунке 1. Во всех образцах на поверхности зарегистрированы алюминий, медь, цирконий, церий, фтор, кислород и углерод. Анализ химических состояний не выявил восстановленных форм металлов. Элементный состав поверхности, представленный на рис.1(а) показывает завышенное содержание алюминия более чем в два раза в связи с тем, что фотоэлектронные подуровни 2p и 2s алюминия перекрываются с фотоэлектронными подуровнями Cu 2s и Cu 3p.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

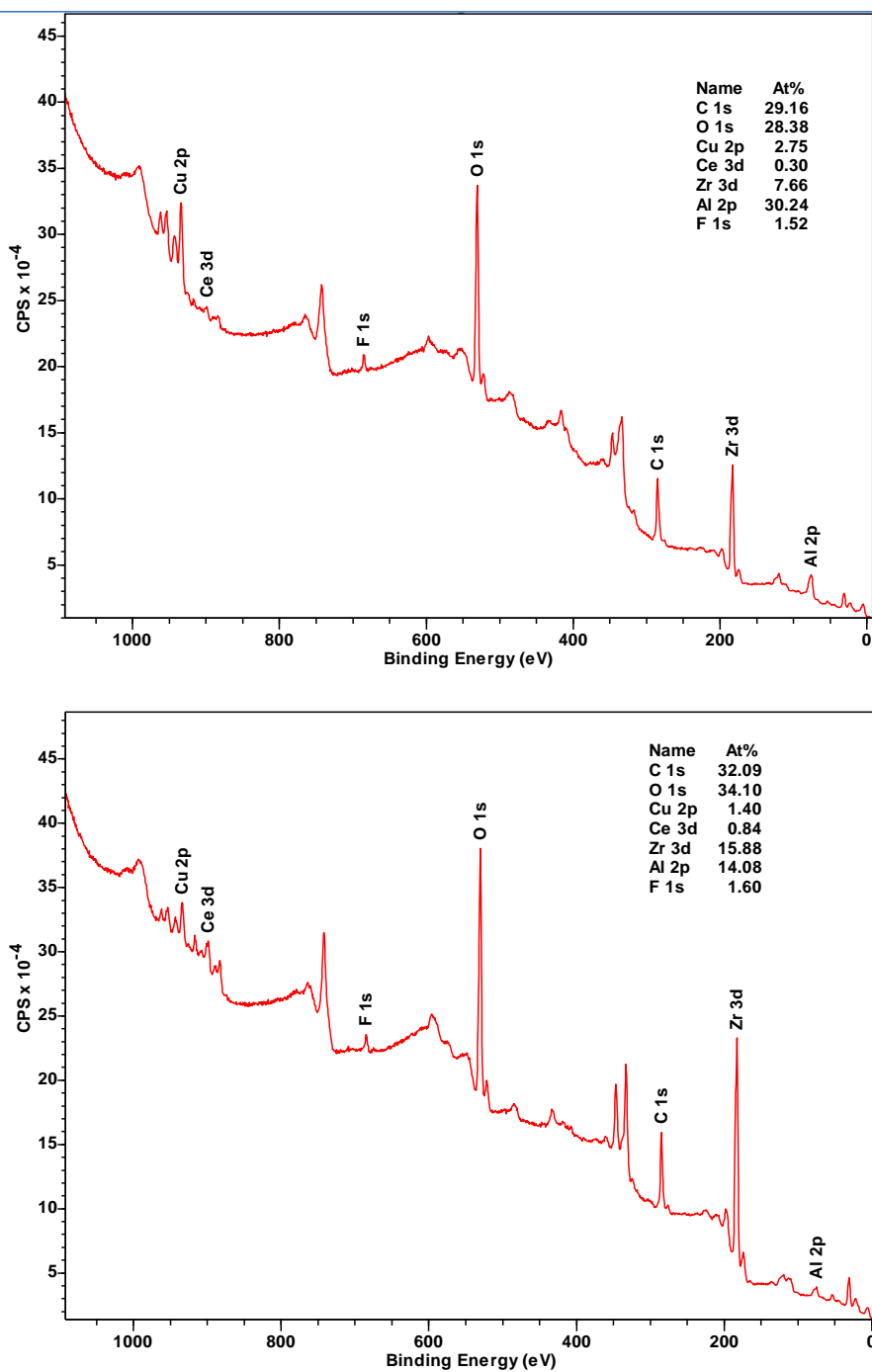


Рис. 1. Обзорный фотоэлектронный спектр образцов 5Cu-A5CZ-H<sub>2</sub> (а) и 5Cu-A5CZ-ПХО (б)

Для идентификации химических состояний меди были зарегистрированы фотоэлектронные спектры высокого разрешения аналитических подуровней Cu 2p для образцов катализатора, восстановленного в водороде и после обработки в плазме аргона (Рисунок 2 а, б) и проведено моделирование спектров этих подуровней. Спектры высокого разрешения (рис. 4) показывают, что медь в металлической фазе не содержится в катализаторе, приготовленных

## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН- ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

различными методами синтеза. В спектрах Cu 2p для образцов пики, соответствующие Cu 2p<sub>3/2</sub> и Cu 2p<sub>1/2</sub>, наблюдались при 933,0 эВ и 952,0 эВ, соответственно. Также наблюдалось присутствие спутных пиков в области Cu 2p характерных для Cu<sup>2+</sup> (Velu et al., 2002). Тем не менее, после обработке в плазме интенсивность этих пиков снижается, что говорит о более стабильных центрах Cu<sup>+</sup>, формирующихся на поверхности. Несмотря на то, что количественное содержание поверхностных медных частиц вдвое меньше на образце 5Cu/A5CZ-ПХО.

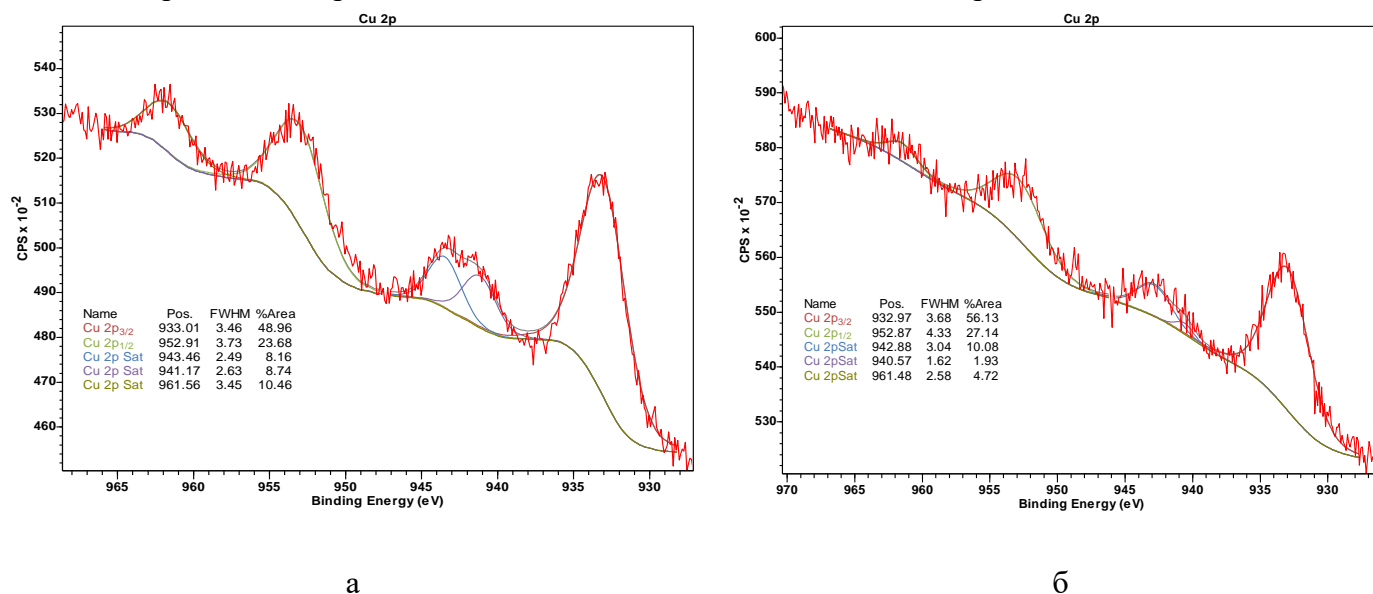


Рисунок. 2. Спектр высокого разрешения подуровней Cu 2p для образцов 5Cu-A5CZ-H<sub>2</sub> (а) и 5Cu-A5CZ-ПХО (б)

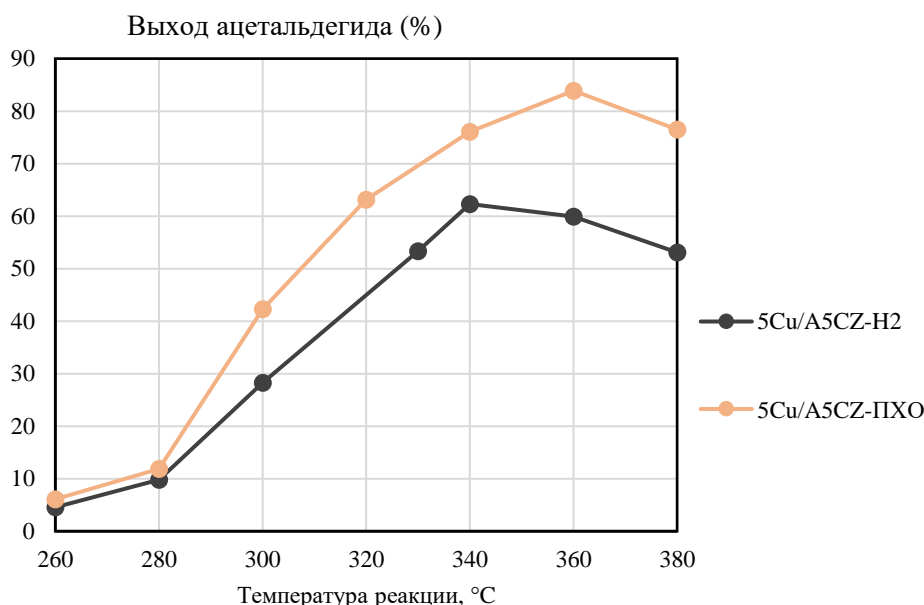


Рисунок 3. Результат тестирования каталитической активности образцов в реакции де-гидрирования этанола.

#### СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН- ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

---

Важно отметить, что проведенное нами каталитическое исследование показало увеличение каталитической активности 5Cu-A5CZ-ПХО по сравнению с образцом 5Cu-A5CZ-H<sub>2</sub> при сохранении селективности в отношении образования ацетальдегида. Таким образом, высокая конверсия этанола на образце, активированном в плазме, обусловлена наличием отличной по составу поверхности, с меньшим содержанием меди, но формированием на ее поверхности ее восстановленных форм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01135, <https://rscf.ru/project/22-29-01135/>

##### Список использованных источников:

- Lokteva, E. S., Lazhko, A. E., Golubina, E. V., Timofeev, V. V., Naumkin, A. V., Yagodovskaya, T. V., Gaidamaka, S. N., & Lunin, V. V. (2011). Regeneration of Pd / TiO<sub>2</sub> catalyst deactivated in reductive CCl<sub>4</sub> transformations by the treatment with supercritical CO<sub>2</sub>, ozone in supercritical CO<sub>2</sub> or oxygen plasma. *The Journal of Supercritical Fluids*, 58(2), 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.018>
- Pang, J., Yin, M., Wu, P., Li, X., Li, H., Zheng, M., & Zhang, T. (2021). Advances in catalytic dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. *Green Chemistry*, 23(20), 7902–7916. <https://doi.org/10.1039/d1gc02799a>
- Velu, S., Suzuki, K., Gopinath, C. S., Yoshida, H., & Hattori, T. (2002). XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(10), 1990–1999. <https://doi.org/10.1039/b109766k>
- Wang, Z., Zhang, Y., Neyts, E. C., Cao, X., Zhang, X., Jang, B. W. L., & Liu, C. J. (2018). Catalyst Preparation with Plasmas: How Does It Work? *ACS Catalysis*, 8(3), 2093–2110. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03723>
- Xu, H., Chu, W., Shi, L., Deng, S., & Zhang, H. (2009). Effects of glow discharge plasma on Cu-Co-Al-based supported catalysts for higher alcohol synthesis. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 97(2), 243–247. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0048-7>
- Zhu, X., Huo, P. P., Zhang, Y. P., & Liu, C. J. (2006). Characterization of argon glow discharge plasma reduced Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(25), 8604–8609. <https://doi.org/10.1021/ie060735y>



УДК 549.67:546.02:616-073.75:544.47

**ДИЗАЙН ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬ-  
НЫХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI В СИСТЕМЕ  $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times wH_2O - [Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times wH_2O$**

**Кравченко Г.В.**

М.н.с. Лаборатории «Материаловедение функциональных объектов с разной размерностью»  
Института перспективных технологий и промышленного программирования РТУ МИРЭА

**Павлов И.С.**

М.н.с. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

**Васильев А.Л.**

К.н.с., заведующий лабораторией электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

**Храмов Е.В.**

К.х.н., инженер-исследователь НИЦ «Курчатовский институт»

**Пирютко Л.В.**

К.х.н., старший научный сотрудник Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

**Маркова Е.Б.**

К.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии РУДН

**Пастухова Ж.Ю.**

К.х.н., доцент кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

**Брук Л.Г.**

Д.х.н., профессор кафедры общей химической технологии кафедры Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

e-mail.: gal4onok-503@mail.ru

***Аннотация.** Работа посвящена получению твердых растворов цеолитов типа MFI в системе  $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times wH_2O - [Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times wH_2O$  и характеристике кристаллической и локальной структуры (ионов титана) с использованием синхротронного источника излучения. Рассмотрены и обсуждены корреляции «состав-структура-каталитические свойства», предложен лучший катализатор для эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода*

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

*Ключевые слова: цеолиты MFI, состав, кристаллическая структура, локальная структура, рентгенография*

**DESIGN OF MULTIFUNCTIONAL MFI TYPE ZEOLITES  
SOLID SOLUTIONS IN THE  $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times_w H_2O -$   
 $[Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times_w H_2O$  SYSTEM**

**Kravchenko G.V.**

Junior Researcher, Laboratory "Materials Science of Functional Objects with Different Dimensions" of the Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming, RTU MIREA

**Pavlov I.S.**

Junior Researcher, Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences

**Vasiliev A.L.**

PhD, Head of the Laboratory of Electron Microscopy Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences

**Khramov E.V.**

PhD, Research Engineer, National Research Center "Kurchatov Institute"

**Pirutko L.V.**

PhD, Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

**Markova E.B.**

PhD, Associate professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Peoples' Friendship University of Russian

**Pastukhova Z. Yu.**

PhD, Associate Professor of General Chemical Technology Department of the Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA

**Bruk L.G.**

Professor, the Head of General Chemical Technology Department of the Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies RTU MIREA

***Annotation.** The work is devoted to obtaining and characterizing the crystal and local structure (titanium ions) of MFI type zeolites solid solutions of in  $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times_w H_2O - [Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times_w H_2O$  system using a synchrotron radiation source. Correlations "composition – structure - catalytic properties" were considered and discussed, the best catalyst for allyl chloride epoxidation with hydrogen peroxide was proposed.*

***Keywords:** zeolites MFI, composition, crystal structure, local structure, X-ray diffraction*

#### СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

В последние два десятилетия большое внимание исследователей направлено на оптимизацию гетерогенных катализаторов для таких основных промышленных процессов как гидроксигирование фенола и бензола, аммоксимилирование циклогексанона и эпексидирование алкенов пероксидом водорода [1]. Этому требованию удовлетворяют цеолиты ZSM (тип MFI) с обобщенным составом  $M^{m+}_{(4-n)/m}[(T^{n+}_xSi_{12-x})O_{24}] \times [X]_y$ , где  $(T^{n+}_xSi_{1-x})$  – катионы  $T$  и  $Si$  с тетраэдрической координацией, находящиеся в одной кристаллографической позиции и формирующие структурный каркас,  $X$ -атомные образования, включая воду, находящиеся в полостях (пустотах) каркаса [2]. Благодаря своему составу, структурным и текстурным характеристикам, которыми можно управлять варьированием  $Si/T$  и распределением ионов  $T$  по позициям структуры, у исследователей появляется возможность «подобрать» цеолит с оптимальными параметрами для конкретного применения. При этом важно учитывать, что однородность или неоднородность конкретной системы по *составу* и *строению* зависят от масштаба рассмотрения.

Чтобы определить фундаментальную связь «состав – строение – свойство», важно четко разграничивать, что мы изучаем и какую информацию хотим получить (*рис. 1*): состав образца (элементный и фазовый, поверхности и объема, локальной области, молекул и группировок) или (и) состав фазы (либо фаз, входящих в состав образца), а отсюда понимать, какие методы нужно привлекать, чтобы извлечь необходимую нам информацию.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.**

*Рис. 1. Методология изучения цеолитов для установления фундаментальной связи «состав – строение – свойство»*



## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

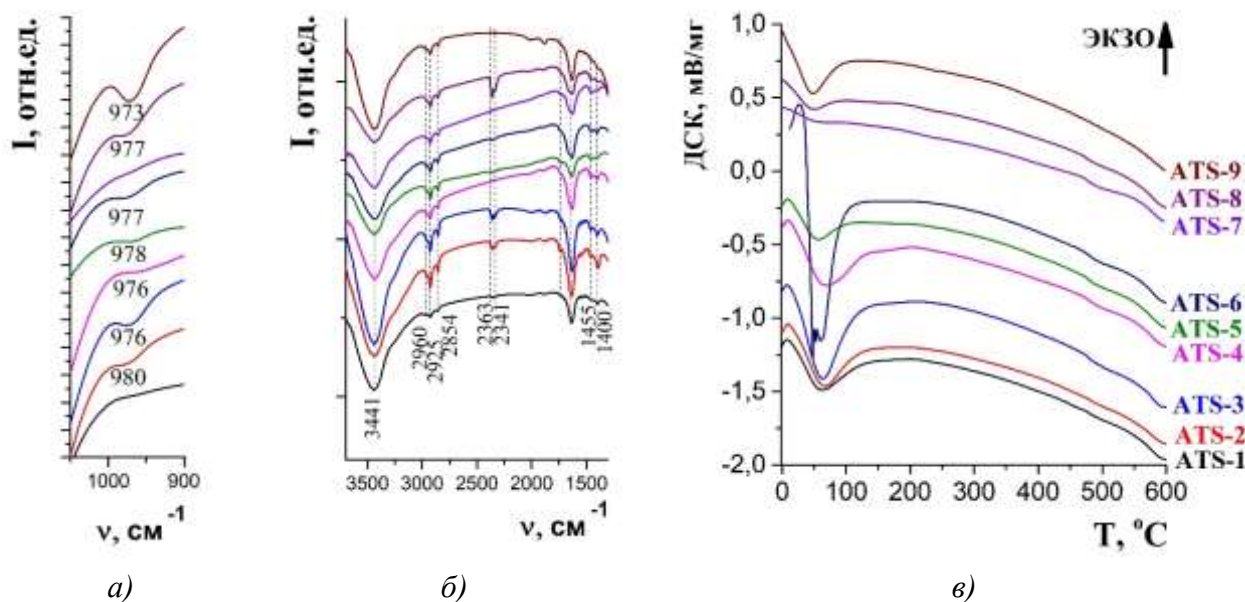
**Цель работы** – диагностика твердых растворов цеолитов типа MFI с силикатными модулями Si/(Al,Ti) универсального назначения с установлением реального состава, структурной организации и каталитических свойств.

**Объекты исследования:** твердые растворы в системе  $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times wH_2O - [Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times wH_2O$  (образцы ATS-1 – ATS-9), полученные гидротермальным методом:  $t=175^\circ C$ , длительность выдержки 48 ч; исходные вещества -тетраэтилортосиликат - TEOSi (ч.д.а., ТУ 6-09-11-2153-94, АО “Сибреактив”), тетраэтилортотитанат - ТЕОТi (ч, ТУ 6-09-11-2170-97, ОАО “Ангара-Реактив”), гидроксид тетрапропиламмония - ТРАОН (40 масс. %, CAS # 4499-86-9, Alfa Aesar) и 0.5 М раствор сульфата алюминия (ч.д.а., ГОСТ 3758-75, Реахим). Полученный гидрогель выдержан при постоянном перемешивании 1 час при комнатной температуре и 3 часа при  $t=60^\circ C$ .

Все образцы охарактеризованы рентгеновскими методами и рентгеновской абсорбционной спектроскопией (XAS) с использованием источника синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция) и НИЦ «Курчатовский институт» (Москва, Россия) (табл. 1). Каталитические свойства изучены в реакции эпоксидирования алкенов пероксидом водорода.

Цеолиты ATS-1 – ATS-9 общего состава  $(H_x)[Al^{3+}_{12-x}Si^{4+}_xO_{24}] \times wH_2O - [Ti^{4+}_ySi^{4+}_{12-y}O_{24}] \times wH_2O$  кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр.гр. Pnma,  $Z = 8$ ; тип MFI), в структуре которой атомы Ti и Al частично замещают атомы Si (Si/Al и Si/Ti – цеолитный модуль) (табл. 1). Анализ рентгенографических данных показал, что ATS-3, ATS-6, ATS-9 с содержанием Ti > 3% (~5% в ATS-3 и ATS-6, < 2% в ATS-9 по ICP) содержат примесную фазу – TiO<sub>2</sub> со структурой анатаза, что соответствует литературным данным [3,4]. Остальные цеолиты (ATS-1, ATS-2, ATS-4, ATS-5, ATS-7, ATS-8) по рентгеновскому методу однофазные (табл. 1).

Согласно данным ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр ФСМ 2201, Инфраспек, KBr, 400–4000 см<sup>-1</sup>) (рис. 2а,б), образцы ATS содержат разное количество титана в каркасе ATS (полосы при ~ 970-980 см<sup>-1</sup>, рис.2а): максимальное содержание в ATS-9, ATS-6 и ATS-3, в в ATS-1, ATS-4 и ATS-7 титан практически отсутствует (с учетом чувствительности метода).



**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

*Рис. 2 ИК- (а, б) и ДСК- (в) спектры образцов АТС*

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.**

*Таблица 1. Основные (структурные и текстурные) характеристики, показатели каталитических свойств цеолитов ATS-1-ATS-9*

	ATS-1	ATS-2	ATS-3*	ATS-4	ATS-5	ATS-6*	ATS-7	ATS-8	ATS-9*
<b>Элементный состав</b>									
Метод ICP, мол. %	Ti-0.05 Al-1.52	Ti-1.13 Al-1.44	Ti-3.63 Al-1.20	Ti-0.05 Al-1.00	Ti-1.34 Al-1.07	Ti-4.28 Al-0.88	Ti-0.05 Al-0.06	Ti-1.21 Al-0.06	Ti-4.98 Al-0.09
<b>Атомная структура</b>									
a, Å	19.956	20.031	20.048	20.063	20.049	20.112	20.084	20.087	20.083
b, Å	19.826	19.873	19.890	19.892	19.881	19.919	19.873	19.896	19.903
c, Å	13.394	13.384	13.387	13.387	13.378	13.341	13.372	13.384	13.388
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	5346	5328	5338	5338	5332	5372	5337	5349	5351
V <sub>iso</sub> (Si) / V <sub>iso</sub> (O)	1.80 / 2.85	1.84 / 3.65	1.70 / 2.99	1.70 / 2.99	1.90 / 2.95	1.36 / 2.46	2.05 / 2.83	1.85 / 2.66	1.74 / 2.70
<b>Локальная структура</b>									
КЧ Ti	7.9	3.7	3.8	4.3	6.5	4.4	5.8	4.9	4.0
<b>Микроструктура</b>									
Морфология (ВРПЭМ)	ограниченные ~ 300 нм; цепочки из сфер ~100-200 нм; бесформенные ~ 700 нм, без огранки ~ 20 нм	-	-	ограниченные ~ 160 нм; - округлые ~ 120 нм	-	-	-	-	-
СБЭТ, м <sup>2</sup> /г	313.64	304.26	319.82	338.76	336.34	306.43	321.28	323.95	316.22
Размер пор, нм	2.33	2.31	2.79	2.56	3.01	2.53	2.80	2.62	2.54
Средний размер частиц, нм	19.13	19.72	18.76	17.71	17.84	19.58	18.67	18.52	18.97
<b>Каталитические свойства</b>									
X <sub>АХ</sub> , %	22.7	33.2	40.0	33.9	24.1	47.1	18.6	20.2	40.1

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.**

ФЭПХ АХ, %	2.0	25.0	<b>61.9</b>	1.9	11.3	55.7	1.7	7.4	41.3
ХПВ, %	<b>6.1</b>	12.5	27.2	4.8	12.8	<b>29.8</b>	3.4	15.4	15.0
ФЭПХ ПВ, %	5.2	<b>59.4</b>	74.1	<b>7.7</b>	43.7	76.0	12.0	14.0	<b>97.9</b>

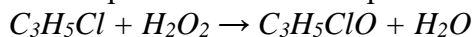
\* Образцы *ATS-3, ATS-6, ATS-9* – двухфазные, примесь анатаза. *ICP* - метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. *КЧ* – координационное число, «-» - исследование не проводилось, *S<sub>БЭТ</sub>* – удельная поверхность. *АХ* - аллиловый хлорид, *ПВ* - пероксид водорода, *ЭПХ* – эпихлоргидрин, *X* - конверсия реагентов, *φ* - селективность образования продукта по соответствующему реагенту



## СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

В полостях всех ATS остались остатки темплата (ТРАОН) (рис. 2б, полосы при  $\sim 2350$  -  $\sim 3000$   $\text{см}^{-1}$  и  $\sim 1350$  -  $\sim 1495$   $\text{см}^{-1}$ ) и воды (рис. 2б, полосы при  $\sim 3200$ - $3600$   $\text{см}^{-1}$ ): большее количество которых в образцах ATS-2, ATS-3 (соответствует ДСК (рис. 2 в)).

Эпоксидирование аллилхлорида ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  - АХ) пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  - ПВ) в эпихлоргидрин ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$  - ЭПХ) на образцах ATS проведено в закрытом реакторе периодического типа в изотермическом режиме при интенсивном перемешивании ( $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 85$  мин):



Частичное замещение атомов  $\text{Si}^{4+}$  ионами титана и алюминия по сравнению с алюмосиликатом (AS с  $\text{Si}/\text{Al} = 39$  [5]) приводит к повышению каталитических характеристик: от  $X_{\text{АХ}} = 11.4\%$ ,  $X_{\text{ПВ}} = 9.6\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} = 21.5\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} = 29.5\%$  для AS до  $X_{\text{АХ}} = 40.0\%$ ,  $X_{\text{ПВ}} = 27.2\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} = 61.9\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} = 74.1\%$  для ATS-3;  $X_{\text{АХ}} = 47.1\%$ ,  $X_{\text{ПВ}} = 29.8\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} = 55.7\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} = 76.0\%$  для ATS-6 и  $X_{\text{АХ}} = 40.1\%$ ,  $X_{\text{ПВ}} = 15.0\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} = 41.3\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} = 97.9\%$  для ATS-9), т.е. соответственно,  $X_{\text{АХ}}$  увеличивается  $\sim$  в 3.5-4,  $X_{\text{ПВ}} \sim$  в 1.5 - 3 раза,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} \sim$  в 2-3 раза,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} \sim$  в 2.5 - 3 раза) (табл. 1). В то же время каталитические показатели ATS уступают аналогичным показателям ( $X_{\text{АХ}}$  и  $X_{\text{ПВ}}$ ) титансиликалитов TS -1 с  $\text{Si}/\text{Ti} = 47$ , 53 [6]:  $X_{\text{АХ}} = 98.4\%$ ,  $X_{\text{ПВ}} = 65.5\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} = 48.5\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} = 70.6\%$  для TS-1 с  $\text{Si}/\text{Ti} = 53$  и  $X_{\text{АХ}} = 86.1\%$ ,  $X_{\text{ПВ}} = 66.2\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}} = 66.2\%$ ,  $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}} = 90.9\%$  для TS-1G с  $\text{Si}/\text{Ti} = 47$ .

Наилучшие показатели достигнуты на двухфазных образцах (ATS-3, ATS-6 и ATS-9), содержащие  $\text{TiO}_2$  (анатаз) (табл. 1): максимальные значения конверсии реагентов ( $X_{\text{АХ}}$ ,  $X_{\text{ПВ}}$ ) у ATS-6 с самой маленькой удельной поверхностью ( $S_{\text{БЭТ}} = 306.43$   $\text{м}^2/\text{г}$ ) и самыми большими объемом элементарной ячейки ( $V = 5372$   $\text{\AA}^3$ ) (с большим содержанием титана в каркасе), координационным числом титана ( $\text{КЧ Ti} = 4.4$ ), максимальные значения селективности эпихлоргидрина по пероксиду водорода ( $\varphi_{\text{ЭПХ|ПВ}}$ ) у ATS-9 с самым маленьким содержанием Al и самым большим содержанием Ti, максимальные значения селективности эпихлоргидрина по аллилхлориду ( $\varphi_{\text{ЭПХ|АХ}}$ ) у ATS-3 с самыми маленькими объемом элементарной ячейки и координационным числом.

Методами просвечивающей/растровой электронной микроскопии (ПЭМ/ПРЭМ) (микроскоп Osiris, ThermoFisher Scientific, США) изучена микроструктура однофазных образцов ATS-1 (рис. 3) и ATS-4 (рис. 4).

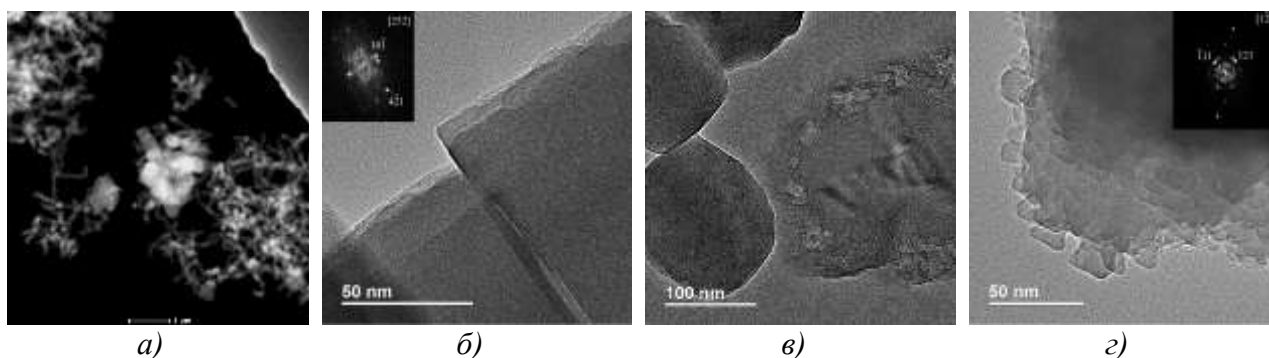


Рис.3 ВКТД ПРЭМ (а) и ВРПЭМ (б-г) изображения ограниченной частицы (б), округлой частицы (в) и наночастицы без огранки (г) образца ATS-1

По результатам светлопольного ПЭМ, ПЭМ в высоком разрешении (ВРПЭМ) с высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) образец ATS-1 состоит из крупных ограниченных частиц ( $\sim 300$  нм)

#### СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ.

(рис. 3б), близкой к сферической форме (~ 100-200 нм) (рис. 3а,в), вытянутых цепочек из сфер, бесформенных крупных частиц (~ 700 нм) (рис. 3а,г), а также наночастицы без огранки (~20 нм) образующие конгломераты (~300 нм). Двумерный спектр Фурье от одной из частиц (рис. 3б, вставка) согласуется с цеолитом типа MFI, наблюдаемым вдоль кристаллографического направления [252]. На ВРПЭМ изображении сферических частиц (рис. 3в), составляющих цепочку сфер, видна бесформенная крупная частица, не относящаяся к цеолиту. Наночастицы без огранки (рис. 3г) также принадлежат к цеолиту ZSM-5 (тип MFI).

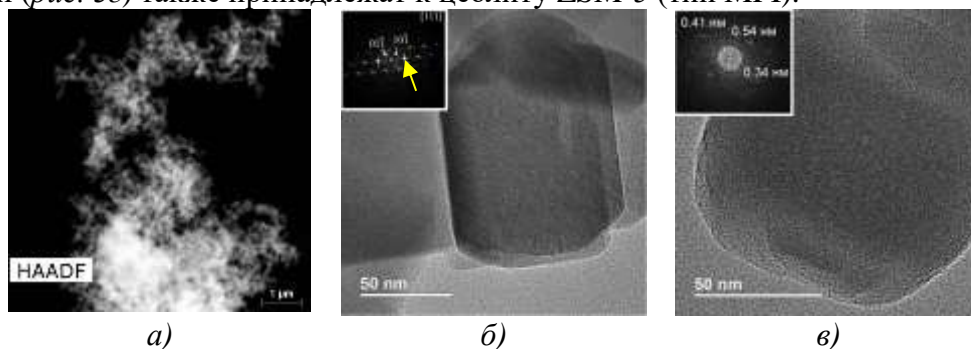


Рис.4 ВКТД ПРЭМ (а) и ВРПЭМ (б,в) изображения *ограненной частицы (б), округлой частицы (в)* образца ATS-4

Образец ATS-4 (рис. 4) содержит округлые и огранные частицы, при этом округлые частицы содержат бóльшую концентрацию атомов Al и мёньшую атомов Si по сравнению с огранными. ВРПЭМ изображение огранных частиц образца ATS-4 (рис. 4б) совместно со спектром Фурье (вставка на рис. 4б), подтверждают структуру типа MFI. Желтой стрелкой отмечена дополнительная система рефлексов, возникающая из-за наложения нескольких частиц с разной ориентацией вдоль направления прохождения электронного пучка.

Как и для предыдущего образца, идентифицировать структуру не удалось, хотя на некоторых изображениях частиц наблюдаются кристаллические плоскости (рис. 4в).

Результаты изучения каталитической активности однофазных (по данным рентгеновского метода) образцов ATS-1 и ATS-4 в реакции эпоксицирования аллилхлорида (табл. 1) показали максимальное значение  $X_{\text{АХ}}$  у ATS-4 с бóльшей удельной поверхностью, мёньшими размерами наночастиц и мёньшим координационным числом (КЧ) титана (табл. 1). Судя по полученным результатам (табл. 1), КЧ Ti можно отнести к одним из главных показателей, коррелирующих с каталитическими свойствами: для ATS-1, ATS-5, ATS-7, ATS-8 установлены максимальные значения КЧ Ti и минимальные величины характеристик каталитических свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проекта Министерства науки и высшего образования РФ №0706-2020-0026.*

#### Список использованных источников:

1. Centi G., Cavani F., Trifiro F./ Fundam. Appl. Catal. - Ch. 6. - 2001. - P. 285–324.
2. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. / Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed. Elsevier: Netherlands - 2007. 405 p.
3. Millini R., Previde Massara E., Perego G., Bellussi G./ J. Catal. - V. 137 (2). - 1992.

**СЕКЦИЯ 4. ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНАЯ ДИАГНОСТИКА  
МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И КОМПЛЕМЕН-  
ТАРНЫМИ МЕТОДАМИ НА СИНХРОТРОННОМ И НЕЙТРОННОМ  
ИЗЛУЧЕНИИ.**

---

– P. 497–503.

4. Lamberti C., Bordiga S., Zecchina A., Carati A., Fitch A.N., Artioli G., Petrini G., Salvalaggio M., Marra G.L./ *J Catal* - V. 183. - 1999. – P. 222–231.

5. Пастухова Ж.Ю., Кравченко Г.В., Расторгуева М.С., Брук Л.Г., Кузьмичева Г.М., Пирютко Л.В. / IV Байкальский материаловедческий форум, 1-7 июля 2022, г. Улан-удэ.

6. Kuzmicheva G., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L., Pastukhova Z., Kustov A., Kustov L. and Markova E. / *Dalton Transactions* – V. 51. – 2022. – P.3439 – 3451

УДК 621.79.025.4

## СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА SMF-28

**Гасин А.С.**

студент бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Институт перспективных технологий и индустриального программирования

**Кабисов А.М.**

студент бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Институт перспективных технологий и индустриального программирования

***Аннотация.** Определяется зависимость скорости химического травления оптического волокна SMF-28 от времени.*

***Ключевые слова:** оптическое волокно, химическое травление, фторид аммония, сульфат аммония.*

## CHEMICAL ETCHING RATE OF AN SMF-28 OPTICAL FIBER

**Gasin A.S.**

undergraduate student

MIREA - Russian technological university (RTU MIREA), Institute of advanced technologies and industrial programming

**Kabisov A.M.**

undergraduate student

MIREA - Russian technological university (RTU MIREA), Institute of advanced technologies and industrial programming

***Annotation.** We determine the relationship between chemical etching rate of an SMF-28 optical fiber and time of etching process.*

***Keywords:** optical fiber, chemical etching, ammonium fluoride, ammonium sulfate.*

### Введение

Скорость химического травления — это скорость растворения внешней поверхности волокна в травильном растворе. На скорость травления влияет несколько факторов, включая состав и концентрацию травильного раствора, температуру и продолжительность процесса травления. Тщательный контроль этих параметров необходим для обеспечения точных и надежных результатов при дальнейшей работе с оптическим волокном.

Процесс химического травления является одним из самых распространенных способов удаления оболочки оптического волокна. Данный метод применяют для создания волоконных сенсоров, основанных на явлениях SPR (поверхностный плазмонный резонанс) и LMR (резо-

нанс теряемой моды) [4]. Химическое травление также широко используется при производстве и тестировании оптических волокон, поскольку он позволяет выявить структурные характеристики и дефекты световода.

В работе осуществлялось химическое травление оптического волокна SMF-28 — это тип одномодового оптического волокна, которое стало промышленным стандартом для высокопроизводительных телекоммуникационных приложений. В отличие от чистого кварцевого оптического волокна, сердцевина SMF-28 легирована германием.

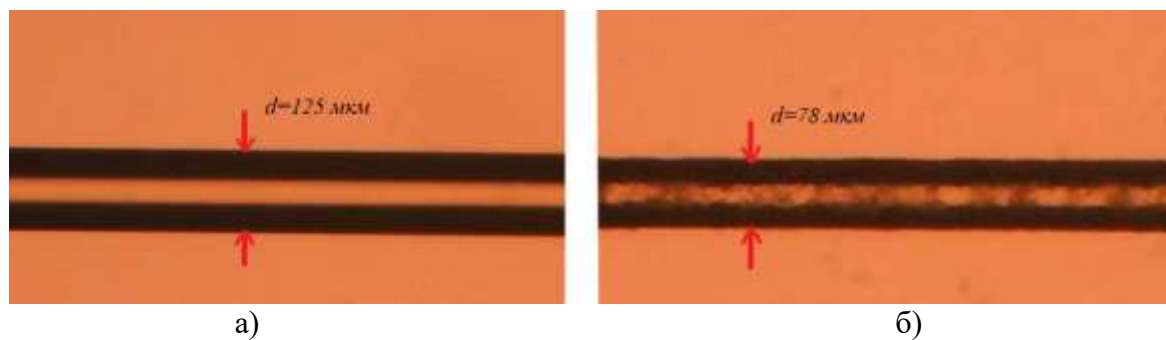
Наиболее часто используемым травильным раствором для волокон является плавиковая кислота (HF) [5], которая может избирательно растворять материал кремнеземного стекла с внешней поверхности волокна. Однако, в нашем случае для травления использовался раствор 10 г фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  на 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 10 г сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на 25 мл  $\text{H}_2\text{O}$  [3,5]. Данный вид травителя является менее вредным для человека [1], в отличие от паров плавиковой кислоты, но все равно процесс травления проводился в вытяжном шкафу.

### Метод травления

Отношение концентрации реагентов составляет 1 мл фторида аммония на 0,5 мл сульфата аммония, 2:1 соответственно.

Сначала волокно зачищалось от защитной оболочки при помощи стриппера и открытый участок протирался спиртом. Процесс травления проходил в вытяжном шкафу: туго натянутое волокно определенным участком было помещено во фторопластовую U-образную пластину. Оптическое волокно травилось в течение 135 мин, каждые 15 минут измерялся диаметр стравленного участка. Место стравленного участка протиралось спиртом, затем обратно помещалось в травильный раствор.

Для измерения диаметра оптического волокна  $d$  использовался микроскоп с нанесенной линейкой и итоговым увеличением в 40 раз. Одно деление на линейке  $D$  соответствовало 25 мкм. На рис. 1. приведены изображения оптического волокна SMF-28 в обычном виде и после 135 минутного травления.



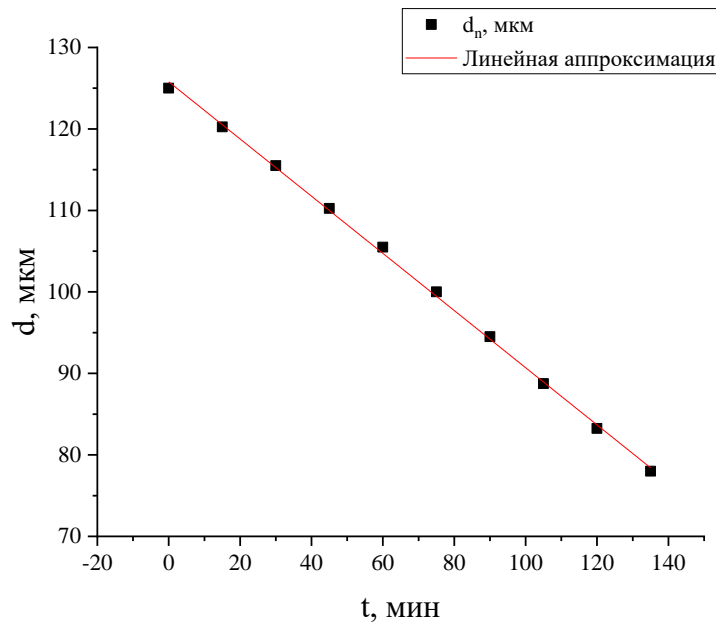
а) б)  
Рис. 1. Оптическое волокно SMF-28 диаметром 125 мкм (а);  
Оптическое волокно SMF-28 диаметром 78 мкм (б)

### Определение скорости травления оптического волокна

Результаты травления в течение 135 мин приведены в табл. 1. и график изменения диаметра волокна на рис. 2. Как видно из графика зависимость значения диаметра волокна от времени имеет линейный характер [1]. Однако стоит отметить, что результат напрямую зависит также от макроскопических параметров окружающей среды и от качества непосредственно самого травильного раствора, для более точных результатов его необходимо периодически обновлять.

*Таблица 1. Изменение диаметра волокна*

№	$t$ , мин	$D$ , дел	$d$ , мкм	$v$ , мкм/мин
1	0	5,00	125,00	—
2	15	4,81	120,25	0,317
3	30	4,62	115,50	0,317
4	45	4,41	110,25	0,350
5	60	4,22	105,50	0,317
6	75	4,00	100,00	0,367
7	90	3,78	94,50	0,367
8	105	3,55	88,75	0,383
9	120	3,33	83,25	0,367
10	135	3,12	78,00	0,350



*Рис. 2. Изменение диаметра оптического волокна SMF-28*

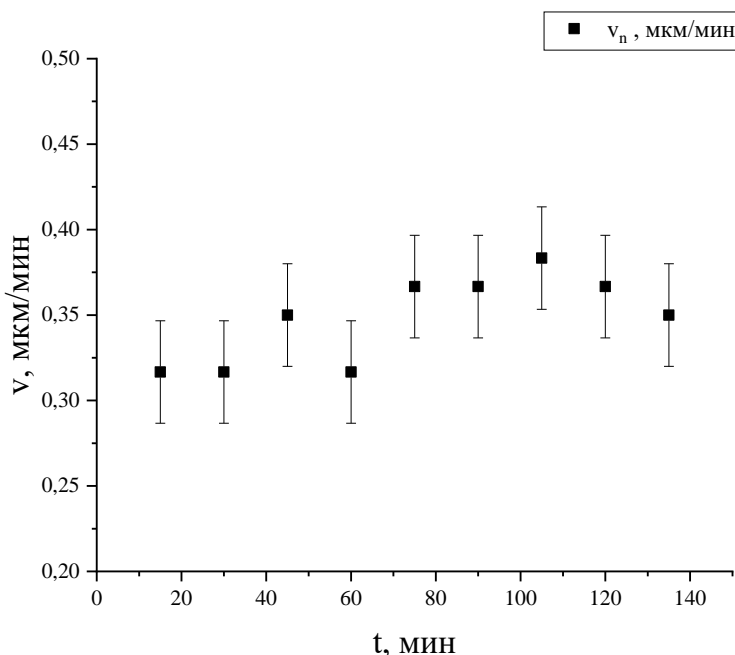
Скорость травления определим следующим выражением:

$$v = \frac{|d_n - d_{n-1}|}{t_n - t_{n-1}}, \quad (1)$$

где  $n$  - порядковый измерения. Среднее значение из табл. 1. получается:  $v=0,348$  мкм/мин. Найдем относительную погрешность измерения:

$$E = \frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta t}{t}. \quad (2)$$

Для измерения времени был использован электронный таймер с точностью до сотен наносекунд, поэтому его погрешностью можно пренебречь, так как шаг травления занимал 15 мин. Относительная погрешность измерения составляет  $E=0,1$ . Откуда итоговый результат скорости химического травления:  $v=0,35 \pm 0,03$  мкм/мин.



*Рис. 2. Колебание значения скорости травления с течением времени*

На рис. 2. приведен график колебания значения скорости травления с течением времени, видно, что результаты находятся в пределах погрешности.

Как уже было сказано выше, результат напрямую зависит от температуры окружающей среды. Но если поддерживать ее постоянной, то характер зависимости не изменится, однако скорость будет отличаться: чем выше температура, тем быстрее идет травление. Поэтому при высокой температуре окружающей среды в травильный раствор следует добавить 0,5 мл H<sub>2</sub>O.

#### Влияние сульфата аммония на скорость реакции

Было проведено два эксперимента с разной концентрацией сульфата аммония. В первом случае увеличили ее в 4 раза (2 мл), во втором реагент не использовался. В обоих случаях травление длилось 60 мин. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

*Таблица 2. Влияние сульфата аммония*

Реакция	t, мин	T, °C	d <sub>0</sub> , мкм	d <sub>к</sub> , мкм
NH <sub>4</sub> F (1 мл) + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 мл)	60	23,8	125	104,17
NH <sub>4</sub> F (1 мл)		22,8		83,33

Скорость реакции в первом случае:  $v_1=0,35$  мкм/мин. При этом, в отсутствии (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $v_2=0,7$  мкм/мин. Такое высокое значение обусловлено повышенной концентрацией непосредственно самого водного раствора фтористого аммония [5].

#### Заключение

В данной работе была определена зависимость скорости химического травления оптического волокна SMF-28 на растворе сульфата аммония и фтористого аммония. Экспериментально была получена линейная зависимость при недлительном периоде травления. Для более

точного определения скорости химического травления следует контролировать температуру окружающей среды и периодически обновлять травильный раствор.

В последней главе мы определили влияние сульфата аммония на скорость протекания реакции: при увеличении его концентрации в 4 раза, в течение часа изменений по сравнению со стандартным раствором обнаружено не было, однако в отсутствие скорость возросла в 2 раза, так как в травильном процессе напрямую участвует именно фтористый аммоний  $\text{NH}_4\text{F}$ .

#### **Благодарности**

Работа проводилась в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, авторы благодарны проф. Голанту К.М. за обсуждения вопросов и целей, поставленных в данной работе.

#### **Список использованных источников**

1. Ko, S. H., Lee, J., Koo, J., Joo, B. S., Gu, M., & Lee, J. (2016). Chemical Wet Etching of an Optical Fiber Using a Hydrogen Fluoride-Free Solution for a Saturable Absorber Based on the Evanescent Field Interaction. *Journal of Lightwave Technology*, 34(16), 3776–3784. <https://doi.org/10.1109/jlt.2016.2583061>
2. Korec, J., Stasiewicz, K. A., Jaroszewicz, L. R., & Garbat, K. (2020). SPR Effect Controlled by an Electric Field in a Tapered Optical Fiber Surrounded by a Low Refractive Index Nematic Liquid Crystal. *Materials*, 13(21), 4942. <https://doi.org/10.3390/ma13214942>
3. Nozière, B., Dziejczak, P., & Córdova, A. (2009). Products and Kinetics of the Liquid-Phase Reaction of Glyoxal Catalyzed by Ammonium Ions ( $\text{NH}_4^+$ ). *Journal of Physical Chemistry A*, 113(1), 231–237. <https://doi.org/10.1021/jp8078293>
4. Ozcariz, A., Zamarreño, C. R., & Arregui, F. J. (2020). A Comprehensive Review: Materials for the Fabrication of Optical Fiber Refractometers Based on Lossy Mode Resonance. *Sensors*, 20(7), 1972. <https://doi.org/10.3390/s20071972>
5. S., Jayarama, A., Kannarpady, G. K., Kale, S., Prabhu, S. S., & Pinto, R. (2021). Chemical etching of glasses in hydrofluoric Acid: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, 55, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.110>



УДК 535

## АНАЛИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ ФАЗОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГИЛЬБЕРТА

**Шипунов Н.А.**

Студент группы ЭОСО-02-18

**Кретушев А.В.**

Доцент, к.т.н.

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Методы фазовой микроскопии развиваются с конца 80-х годов прошлого столетия, но пока не получили широкого распространения. Целью работы является показать возможности использования фазовых изображений, полученных методом Гильберта для исследования полупроводниковых поверхностей. В ходе выполнения работы были решены следующие задачи: усовершенствован программно-аппаратный комплекс когерентного фазового микроскопа, для количественных измерений параметров рельефа поверхностей; получены методом Гильберта фазовые изображения образцов полупроводниковых структур; проведена количественная оценка шероховатости для разных участков полупроводниковой структуры.*

***Ключевые слова:** фазовый микроскоп, интерференция, фаза, полупроводник, поверхность, преобразование Гильберта, быстрое преобразование Фурье.*

## ANALYSIS OF SEMICONDUCTOR SURFACES USING PHASE IMAGES OBTAINED BY THE HILBERT METHOD

**Shipunov N.A.**

Student of the EOSO-02-18 group

**Kretushev A.V.**

Docent, Ph.D. of Engineering Sciences

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** Methods of phase microscopy have been developing since the late 80s of the last century, but have not yet been widely used. The aim of the work is to show the possibilities of using phase images obtained by the Hilbert method for the study of semiconductor surfaces. In the course of the work, the following tasks were solved: the software and hardware complex of a coherent phase microscope was improved for quantitative measurements of surface relief parameters; phase images of*

*samples of semiconductor structures were obtained by the Hilbert method; a quantitative assessment of roughness for different sections of the semiconductor structure was carried out.*

**Keywords:** *phase microscope, interference, phase, semiconductor, surface, hilbert transform, fast fourier transform.*

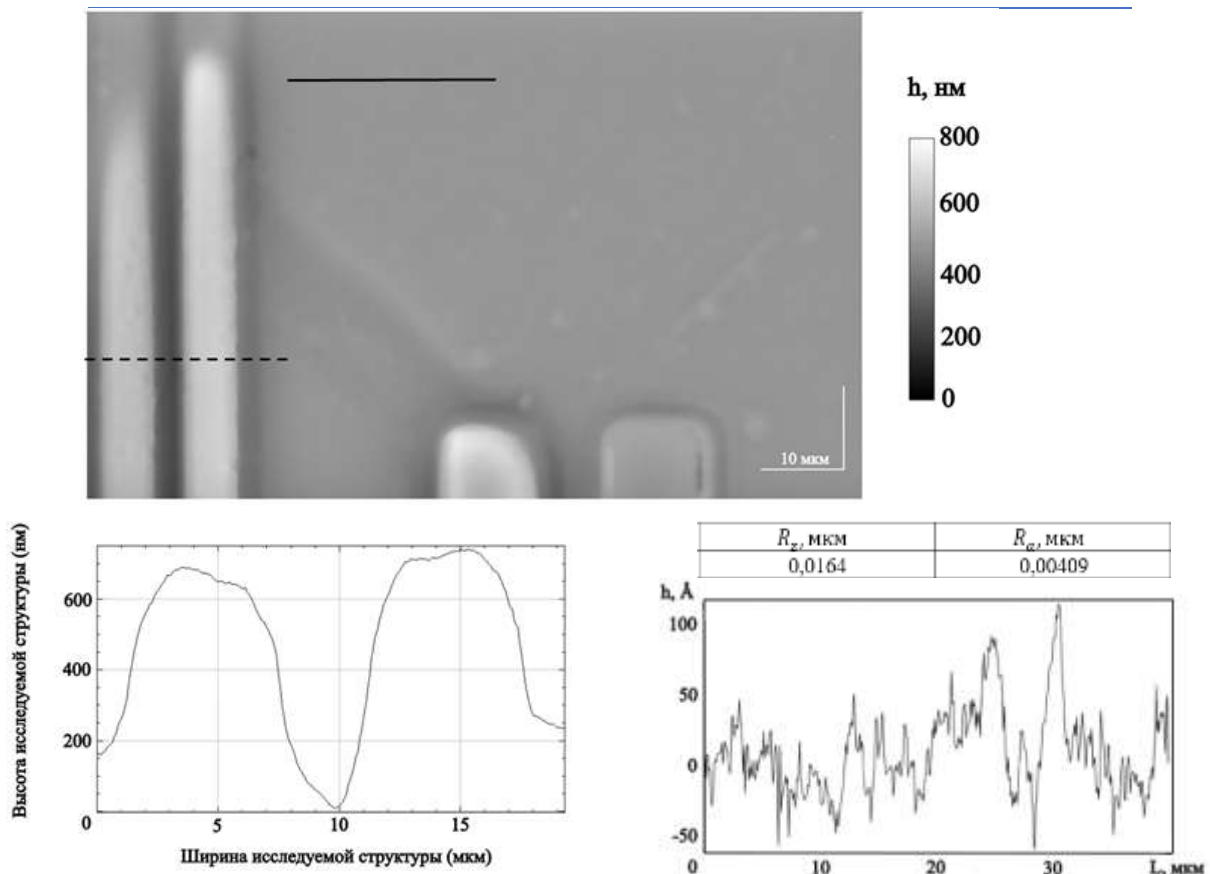
Применение фазовой микроскопии весьма актуально в микроэлектронике, где всё ещё наблюдается тенденция неуклонного уменьшения размеров элементов, повышения степени интеграции и увеличения площади кристаллов создаваемых интегральных схем. Это приводит к усложнению технологических процессов и к ужесточению требований, предъявляемых к стабильности и воспроизводимости. Одновременно увеличивается номенклатура изделий, расширяются функциональные возможности, а с ними и их структурная сложность больших и сверхбольших интегральных схем. В этих условиях совершенствование известных и разработка новых методов и средств контроля, и диагностики полупроводниковых приборов и микросхем становится чрезвычайно актуальным. Особо важное место принадлежит средствам неразрушающего контроля, в частности средствам, основанным на использовании оптической фазовой микроскопии.

Необходимо выделить следующие задачи, связанные с производством интегральных схем, которые могут успешнее решаться с помощью методов фазовой микроскопии при необходимости их модификации:

- контроль фотошаблонов и измерение их линейных размеров;
- дефектоскопия полупроводниковых пластин;
- тестирование интегральных схем.

Контроль размеров фотошаблонов подразделяется на измерение минимальных размеров элементов рисунка на участке шаблона для одной схемы (кристалла), определение положения элементов на кристалле и измерении максимальных размеров рисунка. Измерения минимальных размеров можно свести к определению разности положений малых элементов рисунка, поэтому посредством вычитания можно свести к минимуму погрешности, присущие измерительной системе, что значительно упрощает процесс измерений и обеспечивает высокую точность. Напротив, измерения средних или максимальных размеров осуществляются путём отсчёта координат, определяющих положения того или иного элемента, для чего требуется достаточно высокая точность определения положения. К описываемой измерительной системе предъявляются также другие жёсткие требования, связанные с необходимостью обеспечения достаточно больших значений отношения сигнал/шум, предельно высоких значений аксиального и латерального и временных разрешений.

Указанные противоречивые требования успешно преодолены в фазовом микроскопе фазовом микроскопе, разработанном в РТУ МИРЭА, на кафедре «Оптико-электронные приборы и системы» [1]. Фазовые микроизображения получаются при использовании преобразования Гильберта [2]. Преимуществом этого метода, по сравнению с более распространённой фазосдвигающей интерферометрией, заключается в его более высоком быстродействии, так как в нём нет необходимости регистрировать несколько интерференционных изображений с фазовыми задержками опорной ветви интерферометра. Для получения одного фазового изображения необходимо только одно интерференционное изображение, полученное при условии, что опорный волновой фронт интерферометра наклонён относительно объектного волнового фронта. Основным недостатком метода Гильберта фазовой микроскопии являются в высокой вычислительной нагрузке при преобразовании интерферограммы в фазовое изображение.



*Рис. 1. Фазовое изображение полупроводниковой структуры. Слева на графике, построенном вдоль пунктирной линии на фазовом изображении, можно определить параметры профиля выбранного участка структуры. Справа на графике, построенном вдоль сплошной линии на фазовом изображении, определены параметры шероховатости подложки  $R_z$  и  $R_a$ , (приведены в таблице над графиком).*

В докладе обсуждаются результаты, полученные в ходе выполнения работы по усовершенствованию программно-аппаратного комплекса когерентной фазовой микроскопии, для количественных измерений параметров полупроводниковых поверхностей. Обсуждается разработанное программное обеспечение способное регистрировать и обрабатывать методом Гильберта интерференционное изображение объекта. На рис.1 приведён пример обработки фазового изображения полупроводниковой структуры и результаты количественной оценки шероховатости.

**Список использованных источников:**

1. В. П. Тычинский, А. В. Тавров, Лазерный компьютерный фазовый микроскоп с пространственным разрешением 10 нм, Квантовая электроника, 1990, том 17, номер 3, 264–266
2. Смирнов С.А. Преобразования оптических сигналов. Учебное пособие. СПб:СПб:ГУИ-ТМО, 2008. – 113с.

УДК 004.272.22

## СТЕНД ТЕПЛОВИЗИОННОГО КОНТРОЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЭКБ И ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

**Пылев С.С.**

студент, кафедра нанoeлектроники,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(piliov2017@yandex.ru)

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

*Аннотация.* На основе тепловизора **ThermoVision A40M** изготовлен стенд тепловизионного контроля элементов ЭКБ и печатных плат, предназначенный для контроля перегрева печатных плат и неисправных электронных компонентов.

*Ключевые слова:* тепловизионный контроль, программное обеспечение ThermaCAM, Arduino Uno.

## BENCH FOR THERMAL CONTROL OF ELEMENTS OF ELECTRONIC COMPONENT BASE AND PRINTED CIRCUIT BOARDS

**Pylev S.S.**

студент, кафедра нанoeлектроники,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
(piliov2017@yandex.ru)

**Pevtsov E.Ph.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем»

*Annotation.* The ThermoVision A40M thermal imaging camera is the basis of the ThermoVision A40M thermal imaging stand for the control of printed circuit boards and defective electronic components overheating.

*Keywords:* thermal imaging control, ThermaCAM software, Arduino Uno.

### Введение и постановка задачи

Тепловидение в настоящее время широко применяется в промышленности, например, для контроля состояния сложных систем типа узлов атомных станций, анализа поверхности и

## **СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

исследований распределения температуры в СБИС. Одним из актуальных применений является контроль тепловых режимов элементов электронной компонентной базы и анализ перегрева этих элементов в рабочих режимах на печатных платах.

В соответствии с законом излучения Планка, максимумы спектральной плотности излучения абсолютно чёрного тела с температурами порядка 300К находятся в диапазоне длин волн 8-14 мкм, т.е. инфракрасном (ИК) диапазоне. Следует принять во внимание, что при регистрации ИК излучения объектов, не являющихся абсолютно чёрным телом, следует принимать во внимание, что их коэффициент излучения всегда меньше единицы и зависит от материала и свойств его поверхности, а в общем случае, зависит ещё от температуры измеряемого объекта. При этом, если температура окружающей среды меньше, чем температура наблюдаемого объекта, то показания тепловизора будут завышены [1, 2]. Соответственно, для измерения температуры с помощью тепловизора, визуализирующего ИК излучение, необходимо применять корректирующие коэффициенты.

Анализ публикаций по системам тепловизионного контроля показал, что в них отсутствуют данные, раскрывающие значения таких поправочных коэффициентов для материалов корпусов элементов современной электроники, в частности по материалам корпусов микросхем, что служит препятствием применения систем тепловизионного контроля для анализа их режимов их работы.

Цель данной работы – разработка методики контроля печатных плат и элементов ЭКБ на основе неохлаждаемого тепловизора.

Достижение поставленной цели основывается на решении следующих задач:

1. Разработка стенда тепловизионного контроля элементов ЭКБ и печатных плат, оснащенного узлом калибровки, учувствующим коэффициенты излучения исследуемых материалов.
2. Исследование номенклатуры корпусов элементов ЭКБ и определение поправочных коэффициентов излучения в диапазоне температур 250-400К.
3. Апробация разработанной методики в экспериментах на печатных платах.

### **Стенд тепловизионного контроля элементов ЭКБ и печатных плат**

Структурная схема разработанного стенда приведена на рисунке 1.



## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Для задания температуры элемента Пельтье в стенде используется плата управления с микроконтроллером Atmel Mega328p, расположенного на отладочной плате Arduino Uno [5]. Эта же плата применяется для оцифровки и ввода на дисплей данных датчиков DS18B20, расположенных на поверхности элемента Пельтье и исследуемых микросхем.

Задание тока элемента Пельтье по цифровым выводам и считывание информации от цифровых датчиков температуры по аналоговым выводам осуществляется при помощи специально разработанного программного обеспечения на базе библиотек Arduino. Фрагмент листинга ПО, в котором реализуется считывание информации с одного из датчиков температуры приведён рисунке 2.

```
1 // Функция чтения данных температуры
2 void getHotTemperature() {
3     static uint8_t ghtState = 0;
4     static uint32_t ghtTimer = 0;
5     if(ghtState == 0 && !flagHot) {
6         if(!dsHot.search(addrHot)) {
7             dsHot.reset_search();
8             ghtTimer = millis();
9             ghtState = 1;
10        }
11        else ghtState = 2;
12    }
13    else if(ghtState == 1) {
14        if(millis() > ghtTimer + 250) ghtState = 0;
15    }
16    else if(ghtState == 2) {
17        dsHot.reset();
18        dsHot.select(addrHot);
19        dsHot.write(0x44);
20        ghtTimer = millis();
21        ghtState = 3;
22    }
23    else if(ghtState == 3) {
24        if(millis() > ghtTimer + 1000) ghtState = 4;
25    }
26    else if(ghtState == 4) {
27        dsHot.reset();
28        dsHot.select(addrHot);
29        dsHot.write(0x8E);
30        for(uint8_t i = 0; i < 5; i++) databut[i] = dsHot.read();
31        int32_t raw = (databut[2] << 0) | databut[0];
32        byte cfg = (databut[4] & 0x00);
33        if (cfg == 0x00) raw = raw & ~7;
34        else if (cfg == 0x20) raw = raw & ~5;
35        else if (cfg == 0x02) raw = raw & ~3;
36        float tHot = (float)raw / 16.0;
37        flagHot = true;
38        ghtState = 0;
39    }
40 }
```

Рис.2. Фрагмент листинга программы, в котором реализуется функция чтения датчика температуры

### Методика исследований и полученные результаты

Для проверки работоспособности стенда на радиатор, температура которого задавалась элементом Пельтье, наклеена медная фольга толщиной 0,06 мм, на которую нанесён слой паяльной теплопроводящей маски ["Mechanic UV"](#) (производителя - Китай) толщиной 0,05 мм. Были выбраны самые распространённые цвета паяльных масок: чёрный, зелёный и синий. В текущих экспериментах температура радиатора составляла 41,3 °С, и также, как и температура фольги контролировалась цифровым термометром. Результаты проверки работоспособности стенда иллюстрирует рисунок 3.

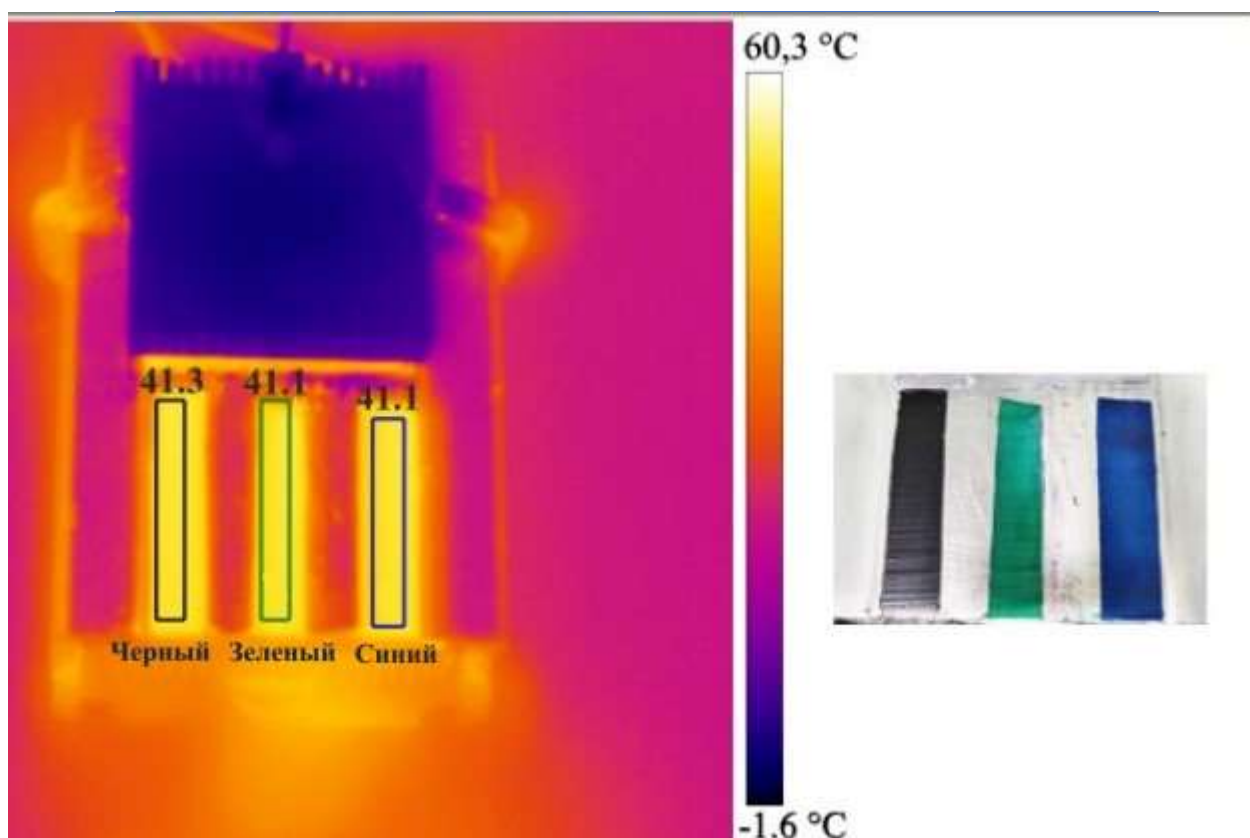


Рис. 3 - Вид паяльных масок и их тепловизионное изображение

Для чёрной маски был подобран коэффициент излучения 0,920. Из рисунка 3 видно, что заданная температура и температура на тепловизионном изображении совпадают. Таким же образом подбираются коэффициенты для зелёной и синей масок.

После проверки работоспособности стенда выполнены измерения поправочных коэффициентов излучения поверхностей типовых корпусов элементов ЭКБ. Для определения поправочных коэффициентов показания контактирующих с корпусом цифровых термометров сравнивались с температурой, определённой по тепловизионному изображению.

Измерения проводились с температурой окружающей среды 21 °C и температурой образцов 43-44 °C. Расстояние от тепловизора до образца 0,7 метра. Результаты измерений приведены в таблице 1, в которой обозначены:  $\epsilon$  - корректирующий коэффициент излучения;  $T_1$  - температура микросхем по показаниям тепловизора без введения поправочных коэффициентов;  $T_2$  - температура микросхем, измеренная цифровым термометром;  $T_3$  - температура микросхем по показаниям тепловизора после введения поправочных коэффициентов;

Таблица 1.

№	Тип корпуса	Материал корпуса	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\epsilon$	$T_3, ^\circ\text{C}$
1	DIP(KP140УД20А)	Чёрный пластик	40,2	43	0,810	43
2	DIP(M155IE4)	Металло-керамика	38,8	43,5	0,780	43,5
3	multiwatt15(TDA7296)	Чёрный пластик	39	42,7	0,800	42,7



## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

4	DIP(K155ИД3)	Серый пластик	40	43	0,840	43
5	PGA(intel pentium)	Керамика	39,6	43	0,825	43
6	402.16-34(K1119ПУ2А)	Полированный металл с позолотой	25,6	43	0,180	43
7	427.18-2.03(541РУ2)	Полированный металл	24,7	43	0,130	43
8	DIP(T34ВМ1)	Белая керамика	36,2	44	0,695	44
9	DIP(KP556ПТ5)	Коричневый пластик	40	43	0,850	43
10	SIP(TA7265P)	Чёрный пластик	39	44	0,805	44

Разработанная методика апробирована на примере контроля тепловых полей на печатных платах. На рисунке 4 приведён пример полученного тепловизионного изображения платы “ATLYS” (производитель – Digilent), применяющейся для отладки проектов на основе схем с программируемой логикой (ПЛИС) серии Spsrtaпb [6].

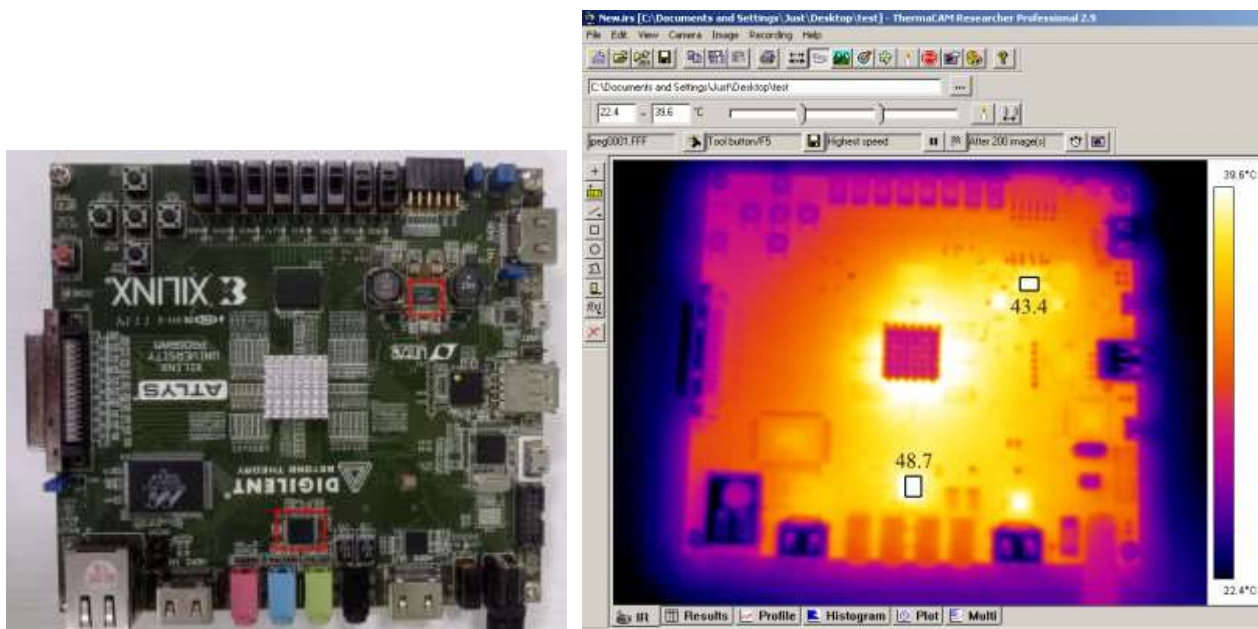


Рис. 4 - Вид платы “ATLYS” и полученное тепловизионное изображение

На рисунке 4 красным контуром (слева) и чёрным контуром (справа) обведены две микросхемы, LT3501(корпус SOIC) и ALC889A (корпус QFP), с наибольшим нагревом, данные о коэффициенте отражения были взяты из таблицы 1.

## **Заключение**

В результате выполненной работы:

1) на основе тепловизора **ThermoVision A40M** и программного обеспечения для него изготовлен стенд тепловизионного контроля элементов электронной компонентной базы, который позволяет по визуализированному в условных цветах инфракрасному излучению с точностью до 0,08°C определять температуру корпусов микросхем, расположенных на печатных платах;

2) предложена методика определения поправочных коэффициентов инфракрасного излучения материалов корпусов микросхем, которая применяется для повышения точности контроля их тепловых режимов при визуализации ИК излучения;

3) с точностью до 10% определены поправочные коэффициенты типовых корпусом микросхем;

4) изготовленный стенд может применяться в качестве оборудования для проведения лабораторных работ по профильным дисциплинам направлений подготовки «Электроника и микроэлектроника» и «Нанотехнологии и микросистемная техника».

## **Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (проект №FSFZ-0706-2020-0022) и с применением оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение от 01.09.2021 № 075-15-2021-689, уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010).

## **Литература**

1. Optima Tools 2015 – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://analyztepla.ru/articles/2015-12-10/ko-ffitcient-izlucheniya> (дата обращения 10.03.2023).
2. FLYK.RU - Коэффициенты излучения и отражения - Руководство по тепловизионной съемке [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://flyk.ru/reference/teplovizory/rukovodstvo/osnovnyye-ponyatiya/> (дата обращения 10.03.2023).
3. ThermoVision™ A40M | Manualzz – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://manualzz.com/doc/23564540/thermovision™-a40m> (дата обращения 14.02.2023).
4. Криксунов Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники. — М.: Сов. радио, 1978. — 400 с., ил.
5. Блум Дж. Изучаем Arduino: инструменты и методы технического волшебства. 2-е изд., пер. с англ. — СПб.: БХВ-Петербург, 2020 — 529 с.: ил. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.yandex.ru/=Джереми Блум> (дата обращения 20.01.2023).
6. Atlys-Digilent Reference – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://digilent.com/reference/programmable-logic/atlys/start> (дата обращения 24.03.2023).

УДК 621.315.592.3

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ p-(Al)GaN ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ СИНЕ-ЗЕЛЕННОЙ И БЛИЖНЕЙ УФ-ОБЛАСТЕЙ СПЕКТРА

**Хотеева А.В.**

студент «Российского университета дружбы народов»

**Сабитов Д.Р.**

начальник отдела АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», к.т.н.

**Мармалюк А.А.**

начальник НТЦ АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», д.т.н.

***Аннотация.** Работа посвящена особенностям легирования атомами Mg гетероструктур на основе GaN и AlGaN. Показано, что анализ спектров фотолюминесценции таких образцов позволяет обнаружить энергетические состояния в запрещенной зоне, связанные с процессом самокомпенсации, и способствует получению качественных слоев p-типа проводимости.*

***Ключевые слова:** GaN, AlGaN, легирование Mg, фотолюминесценция*

## FEATURES OF OBTAINING p-(Al)GaN FOR OPTOELECTRONIC DEVICES IN THE BLUE, GREEN AND NEAR UV REGIONS OF THE SPECTRUM

**Khoteeva A.V.**

student of the Peoples' Friendship University of Russia

**Sabitov D.R.**

Cand.Sc. (Technology),

head of Department of POLYUS Research Institute of M.F. Stelmakh

**Marmalyuk A.A.**

D.Sc. (Technology),

head of Department of POLYUS Research Institute of M.F. Stelmakh

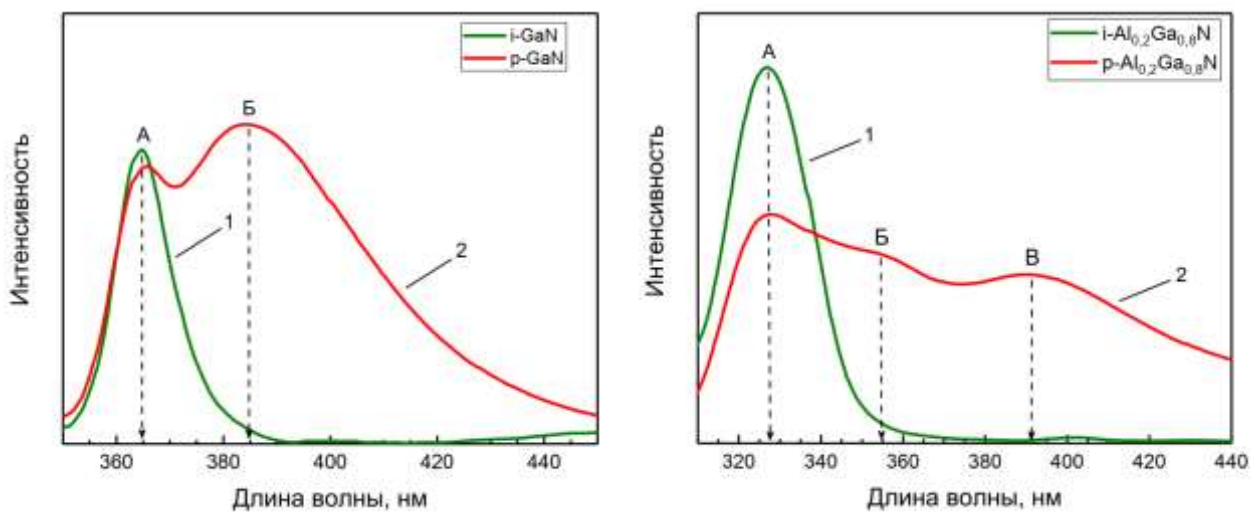
***Annotation.** The work is dedicated to the features of doping with Mg atoms of heterostructures based on GaN and AlGaN. It is shown that analysis of the photoluminescence spectra of such samples makes it possible to detect energy states in the band gap associated with the self-compensation process and helps to the production of high-quality layers of p-type conductivity.*

**Keywords:** GaN, AlGaN, Mg-doping, photoluminescence

В настоящий момент гетероструктуры на основе нитрида галлия (GaN) и твердых растворов AlGaN широко используются для светодиодов, фотоприемников и других оптоэлектронных приборов в сине-зеленой и ближней УФ-областях спектра. Однако, создание р-п-перехода в данных материалах осложнено трудностями формирования качественных слоев р-типа проводимости. Во-первых, процесс создания слоев сопряжен с пассивацией вносимых примесей водородом, препятствующей их активации. Во-вторых, существенное значение имеет высокая энергия активации примеси акцептора. В-третьих, ввиду наличия структурных дефектов кристаллической решетки донорного типа возникает эффект самокомпенсации акцепторной примеси. Типичным элементом, используемым в качестве акцепторной примеси в (Al)GaN, является магний. С увеличением концентрации атомов магния повышается вероятность образования собственных кристаллических дефектов донорного типа, которые снижают концентрацию дырок. Полезным инструментом контроля процесса легирования рассматриваемых слоев является неразрушающий метод измерения фотолюминесцентных спектров. Анализ их вида позволяет выявить энергетические состояния в запрещенной зоне, связанные как с преднамеренно вводимыми примесями, так и с непреднамеренно образующимися кристаллическими дефектами.

В данной работе были исследованы спектры фотолюминесценции легированных и нелегированных атомами магния образцов GaN и AlGaN.

При легировании магнием в запрещенной зоне GaN и AlGaN появляются дополнительные энергетические уровни, которые проявляются в спектре фотолюминесценции в виде пиков, смещенных относительно фундаментального перехода зона-зона (максимум А на рис. 1 и 2) в длинноволновую область (максимум Б на рис. 1 и 2). В ряде случаев, в легированных магнием образцах могут наблюдаться еще более длинноволновые линии излучения. В GaN их природа связывается с переходами между глубокими донорными уровнями, обусловленными наличием комплексов  $Mg_{Ga}-V_N$  или  $Mg_{Ga}-Mg_i$  [1, 2], комплексов атомов Mg с другими структурными дефектами [1, 3], и акцепторным уровнем магния. В AlGaN в качестве глубоких донорных уровней зачастую рассматривают примесные комплексы с участием  $C_N$ ,  $O_N$  [4, 5] или многозарядные вакансии  $V_N^{3+}$  [6]. Указанные переходы демонстрируются на рис. 2 (максимум В).



## **СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

*Рис. 1. Спектры фотолюминесценции легированного (1) и нелегированного (2) GaN*

*Рис. 2. Спектры фотолюминесценции легированного (1) и нелегированного (2)  $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$*

Использование метода фотолюминесценции дает возможность визуализировать процесс самокомпенсации и определить условия формирования высококачественных слоев (Al)GaN дырочного типа проводимости.

Описанные подходы по контролю легирования позволили улучшить качество слоев (Al)GaN p-типа проводимости и создать эффективные полупроводниковые оптоэлектронные приборы синего, зеленого и ближнего УФ спектрального диапазона.

### **Список использованных источников:**

1. Wang J. et al. Origin of blue luminescence in Mg-doped GaN //AIP Advances. 2021. V. 11. №. 3. P. 035131.
2. Nayak S. et al. Origin of blue luminescence in Mg-doped GaN // Physical Review Applied. 2019. V. 11. №. 1. P. 014027.
3. Kim K., Harrison J. G. Critical Mg doping on the blue-light emission in p-type GaN thin films grown by metal–organic chemical-vapor deposition //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2003. V. 21. №. 1. P. 134-139.
4. Xu Q. J. et al. Mg acceptor activation mechanism and hole transport characteristics in highly Mg-doped AlGa<sub>n</sub> alloys //Chinese Physics B. – 2020. – Т. 29. – №. 5. – С. 058103.
5. Makela J. et al. Comparison of chemical, electronic, and optical properties of Mg-doped AlGa<sub>n</sub> //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120. – №. 50. – С. 28591-28597.
6. Nakarmi M. L. et al. Photoluminescence studies of impurity transitions in Mg-doped AlGa<sub>n</sub> alloys //Applied Physics Letters. – 2009. – Т. 94. – №. 9. – С. 091903.

УДК 621.373.8+ 542.465

## **АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛАСТИНЫ ИЗ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ**

**Терехова М. С.**

асп. Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, магистр ф.-м. наук, инж.-иссл. 1 кат., НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО

**Станкевич А. А.**

студ. Белорусского государственного университета, инж., НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО

**Рудиков С. И.**

магистр техн. наук, НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО

**Насонова Н. В.**

д.т.н., доцент, профессор кафедры инфокоммуникационных технологий Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники

**Шкадаревич А. П.**

академик НАН Беларуси, д. ф.-м. н., профессор, директор НТЦ «ЛЭМТ» БелОМО

***Аннотация.** Данная работа посвящена изучению воздействия лазерного излучения на металлы (титана и алюминия) и оценке параметров лазерного излучения, требуемых для сквозного прожига материала. Установлены особенности воздействия лазерного излучения на различные металлы. Получены зависимости времени прожига пластины от толщины для титана и алюминия при заданных параметрах лазерного излучения. Показано, что выбор диаметра пучка ЛИИ не должен допускать образование обратного напыла материала в отверстие.*

***Ключевые слова:** высокомоощные лазеры, плавление, разрушение, металлы*

## **FEATURES ANALYSIS OF LASER INTERACTION WITH ALUMINUM AND TITANIUM PLATES**

**Terekhova M. S.**

Postgrad. of Belarusian state university of informatics and radioelectronics, Master of Physics and Mathematics, research engineer, Scientific and technology center "LEMT" BelOMO

**Stankevich A. A.**

Student of Belarusian state university, engineer, Scientific and technology center "LEMT" BelOMO

**Rudikov S. I.**

Master of engineering, Scientific and technology center "LEMT" BelOMO

**Nasonova N. V.**

Doctor of Science, Associated Prof., Prof. of Infocommunication technology department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics

**Shkadarevich A. P.**

Academician of the National Academy of Science of Belarus, Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Director, Scientific and technology center “LEMT” BelOMO

***Annotation.** This work is dedicated to investigation of laser radiation impact on metals (aluminum alloy, titanium alloy) and laser radiation parameters estimation required for burning-through hole in the material. Features of laser interaction with different metals were determined. The dependencies of burning-through time on titanium and aluminum thickness were found for defined laser radiation parameters. It was showed that the reverse material flow into the hole should be considered and avoided while choosing the spot size.*

**Keywords:** high power lasers, melting, destruction, metals

В настоящее время возрастает интерес к созданию мобильных комплексов по дистанционному разбору завалов, резке аварийных металлических, ограждающих конструкций и оборудования, чистки поверхности от радиационного и другого загрязнения. Для этих целей помимо традиционных способов газовой и алмазной резки предлагается использовать высокомогущное лазерное излучение. Такой подход позволяет проводить работы удаленно в том числе в труднодоступных местах и обеспечивает безопасность персонала [1]. При этом снимается необходимость частой смены оснастки ввиду ее разрушения.

Выбор параметров лазерного излучения основывается на свойствах среды, в которой будет распространяться пучок, материала, на который будет нацелено действие, и требованиях по характеру воздействия. Так, наибольшее применение находят лазеры с длиной волны 1,06 мкм за счет того, что с одной стороны они попадают в окно прозрачности атмосферы [2], а с другой за счет нагрева они могут оказывать физическое воздействие на объект. Высокомощные лазеры, генерирующие излучение на данной длине волны, могут быть выполнены в виде твердотельных или оптоволоконных, что обеспечивает доступность разработки.

Выбор мощности связан с вопросом эффективности воздействия ЛИ на различные обрабатываемые материалы. Ключевым фактором в данном случае является плотность мощности излучения на объекте, определяемая также размером пучка излучения, и вид материала, подвергающегося обработке. К основным параметрам материала, влияющим на результат, можно отнести его теплофизические (теплопроводность, теплоемкость, критические температуры и удельная теплота плавления), механические (коэффициент поверхностного натяжения и вязкость расплавленного материала), химические (состав и активность к зарождению реакций горения) и оптические (коэффициенты поглощения, отражения поверхности и приповерхностного слоя) свойства. В зависимости от материала время удержания пучка излучения до разрушения образца может быть различно. Целью данной работы является анализ особенностей воздействия лазерного излучения (ЛИ) на различные металлы для определения параметров излучения с целью минимизации времени воздействия на материал.

В работе изучалось воздействие лазерного пучка на поверхность пластин из титана и алюминия, свойства которых представлены в таблице 1. Выбор материалов обусловлен их широким применением при изготовлении различной техники, а значительное различие свойств позволяет провести сравнительный анализ эффектов воздействия ЛИ на данные типы материалов.

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Таблица 1. Параметры образцов металла

	Алюминий Д16 (90,9-94,7% Al)	Титан ВТ-1 (99% Ti)
Плотность	2800 кг/м <sup>3</sup>	4505 кг/м <sup>3</sup>
Удельная теплоемкость	922 Дж/(кг·К)	540 Дж/(кг·К)
Теплопроводность	130 Вт/(м·К)	18,85 Вт/(м·К)
Температура плавления	650°C	1668°C
Скрытая теплота плавления	397 кДж/кг	360 кДж/кг

Параметры лазерного излучения, используемого в работе, приведены ниже:

1. Мощность 5,7 кВт
2. Длина волны 1080 нм
3. ВРР 1,5 мм·рад
4. Пучок коллимированный
5. Диаметр пучка 1 см, что соответствует плотности мощности  $\sim 7300$  Вт/см<sup>2</sup>
6. Расстояние от последней апертуры до объекта 6,5 м

Исследования проводились в лабораторных условиях (давление атм.,  $T = 23^\circ\text{C}$ ). Воздействию подвергались пластины алюминия толщиной от 0,5 до 6 мм и титана толщиной от 5 до 10 мм. Образцы устанавливались на расстоянии 6,5 м от выходной апертуры в специальный бокс для минимизации риска повреждения лазера и окружающих объектов за счет обратного отражения, а также влияния случайных внешних факторов на образцы. Образующаяся дымовая фракция и продукты распада ликвидировались с помощью воздушной вытяжки. Ввиду низкой скорости ликвидации воздуха непосредственно в области воздействия ЛИ на материал влияние принудительной конвекции не принимается во внимание. Следовательно, можно считать, что влияние ослабления энергии пучка вдоль пути распространения и около объекта сведены к минимуму. За объектом на расстоянии 30 см располагался защитный экран, который улавливал прошедшее излучение. Перед защитным боксом под углом устанавливались две камеры: телевизионная с высокой частотой съемки и тепловизионная ИRTas для контроля температуры образцов (рис. 1). Для уменьшения перенасыщения матрицы ТВ камеры перед ней устанавливался нейтральный светофильтр. Процесс воздействия записывался на ТВ камеру с частотой 240 кадр/с. Данная частота кадров позволила определить момент образования первичного отверстия с точностью 8мс.

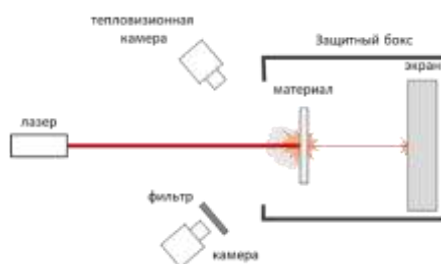


Рис. 1. Схема проведения эксперимента

Воздействие осуществлялось до образования первичного отверстия, т.е. первого света на защитном экране. Если воздействие не прекращать на данном этапе, то на процесс формирования отверстия будут влиять дополнительные факторы (распространение фронта го-



## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

рения материала с захватом соседних областей, нагрев и последующее плавление окружающей зоны за счёт стекания оплавленного материала). Время прожига рассчитывалось по количеству кадров между моментом (кадром) начала воздействия ЛИ на материал и моментом (кадром) образования сквозного отверстия (см. рис.2).



Рис. 2. Кадры, отмечающие время прожига образца алюминиевой пластины  
(а – начало воздействия и б – прожиг)

Образовавшееся отверстие оценивалось качественно и количественно. Пример внешнего вида образца во время, сразу после выключения ЛИ и после остывания, приведен на рис. 3.

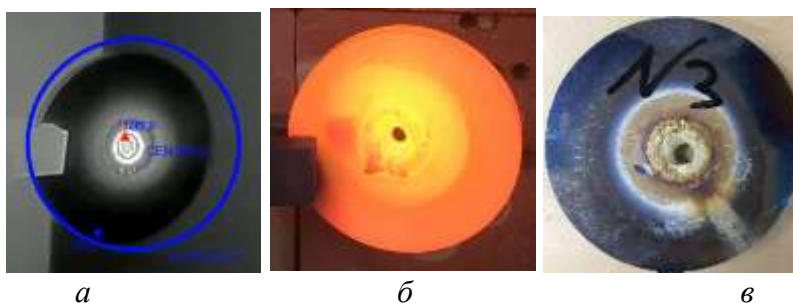


Рис. 3. Пример внешнего вида образца из титана, получаемого:  
(а) тепловизионной камерой в процессе воздействия ЛИ,  
(б) ТВ камерой сразу после выключения ЛИ  
(в) ТВ камерой после полного остывания образца

При взаимодействии ЛИ с металлами происходит окисление и образование оксидной пленки. На алюминии это проявляется образованием сначала слабых цветных, а затем черных и белых колец по контуру области воздействия. Центральная область прожига имеет белый и бело-серебристый неровный и крохкий край, свидетельствующий об испарении и выгорании слоя металла. Оксидные пленки на титане более явные и в зависимости от температуры нагрева меняют цвет. Зона расплава титана белая, край жесткий, гладкий, не крошится, что является следствием отсутствия горения. Вероятно, титан преодолевает два фазовых перехода твердое тело-жидкость, жидкость-газ, в то время как алюминий непосредственно в зоне воздействия при данных плотностях мощности может сразу переходить на стадию абляции и выгорать. Образование и наличие оксидных пленок увеличивает коэффициент поглощения ЛИ поверхностью металла. С другой стороны, расплавленный металл обладает большим коэффициентом отражения. Несмотря на то, что оба процесса конкурирующие, их совместное действие может влиять на время прожига.

На алюминиевых образцах видно стекание капли расплава вниз под действием силы тяжести. При этом с увеличением толщины пятно окисления и оплавки приобретает форму эл-

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

липса с главной осью, вытянутой параллельно земле (см. рис. 4). Жидкий материал, появляющийся при нагреве, концентрируется в нижней части, образуя вытяженную каплю. Размер отверстия при этом постепенно увеличивается (рис. 5, а).

За счет того, что удельная теплоемкость и теплопроводность титана в разы меньше, чем у алюминия, а температура плавления выше, характер воздействия ЛИ на титан значительно отличается. Образующееся отверстие однородно (рис.3, в), расплав не образует одну каплю под действием силы тяжести, а равномерно выталкивается из зоны воздействия испарившимся металлом и дымом. Вследствие этого само отверстие не вытягивается по какой-либо оси при исследуемых параметрах. Такие эффекты вызваны совместным конкурирующим влиянием гравитации и силами поверхностного натяжения на поверхности капли расплавленного металла [3, 4]. В случае титана, эти силы практически скомпенсированы, что не приводит к образованию существенных капель. Размер отверстий (рис. 5, б), образующихся в образцах титана, не растет с увеличением толщины в исследуемых пределах толщины образца (нельзя отрицать нормальность распределения по тесту Шапиро-Уилка). При выключении ЛИ в случае титана можно наблюдать обратное затекание и последующее застывание расплава в образовавшееся отверстие. В случае обработки алюминия за счет более низкого порога разрушения обратный наплыв исключен даже в толстых образцах. Следовательно, уменьшение размера пучка ЛИ в целях повышения плотности мощности может быть не оправдано за счет возможного обратного затекания расплава при работе на определенных металлах, что снижает КПД системы.



Рис.4. Изменение формы отверстия, образующегося в алюминии, при увеличении толщины ( $th1 < th2 < th3$ )

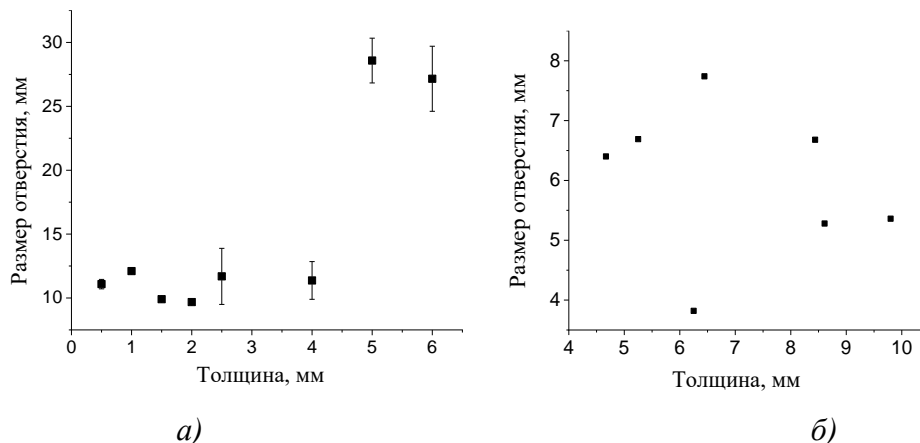
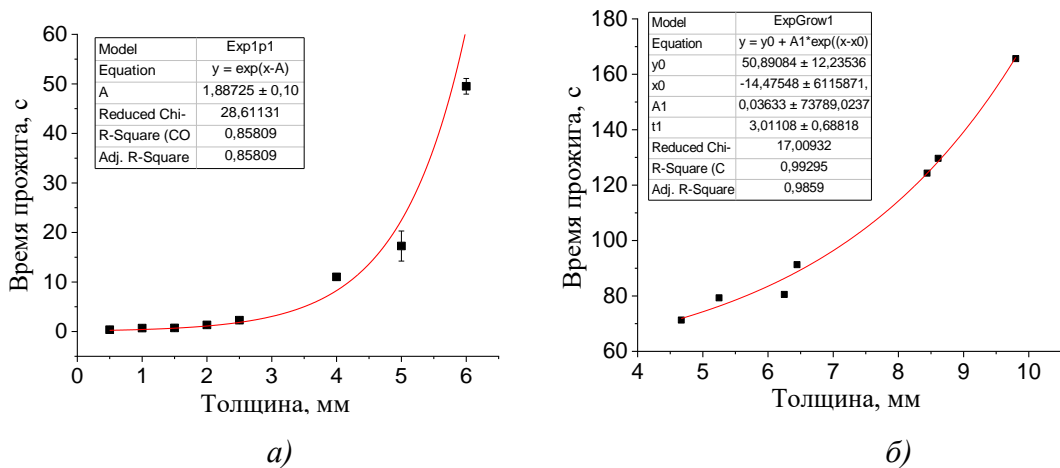


Рис.5. Изменение размера отверстия в алюминии (а) и титане (б), образующееся под действием ЛИ, при различной толщине образца

Время прожигания отверстия экспоненциально растет с увеличением толщины для обоих материалов (рис. 6 и 7). Видно, что для алюминия характерен значительный прирост времени прожига для толщин, начиная с 5 мм. В случае титана увеличение времени с утолще-

нием образца более равномерно. Данный эффект также является следствием различия теплофизических свойств материалов. Область, подвергшаяся воздействию, за счет высокой температуры и теплопроводности «захватывает» соседний материал и переводит его в жидкое состояние, причем с ростом толщины увеличивается и объем соседнего жидкого материала. Так, за счет более низкой температуры плавления объем образующегося расплава алюминия выше, чем у титана. Нагретый расплав из соседних областей затекает в образовавшуюся каверну, что приводит к росту времени прожига алюминия с увеличением толщины. Основываясь на результатах эксперимента, расплав титана вероятнее будет выдавливаться наружу. Это вызвано тем, что количество расплава титана объемно меньше, чем расплава алюминия, ввиду низкой теплопроводности и менее эффективного захвата соседних областей. Следовательно, время образования отверстия в листах титана в большей степени определяется толщиной образца, а не объемом расплава.



*Рис.6. Изменение времени образования сквозного прожига в сплаве алюминия (а) и титана (б) под действием ЛИ для образцов разной толщины*

По результатам работы установлены особенности воздействия ЛИ на сплавы титана и алюминия, которые заключаются в разном характере процесса образования отверстий в зависимости от теплофизических свойств материала (теплоемкость, теплопроводность, критические температуры плавления). Образование большего объема жидкой фракции в образцах алюминия создает неоднородное отверстие со смещенной каплей расплава и несимметричной зоной воздействия. Прожиг титана приводит к образованию более однородной зоны воздействия и равномерно распределённого расплава за счет меньшей доли жидкой фракции. Время образования отверстия экспоненциально растет с утолщением образца, что позволяет предъявить требования к фокусированию ЛИ для качественной обработки материалов заданной толщины. Показано, что размер пучка ЛИ для воздействия на различные материалы должен выбираться для недопущения обратного напыла материала под действием силы тяжести. Полученные результаты могут быть использованы для перспективной разработки устройств дистанционной лазерной резки и сверления.

**Список использованных источников:**

1. Способ разделительной резки металлоконструкций и оборудования : Патент №2708442 Российская Федерация № 2019113192, заявл. 29.04.2019: опубликовано 06.12.2019, Бюл. No 34, 7с.

**СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА:  
ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

---

2. Fahey T. et al. Laser beam atmospheric propagation modelling for aerospace LIDAR applications //Atmosphere. – 2021. – Т. 12. – №. 7. – С. 918.
3. Антонова Г. Ф. и др. Физические процессы при лазерной резке металлических конструкций, удаленных на большие расстояния //Теплофизика высоких температур. – 1999. – Т. 37. – №. 6. – С. 865-870.
4. Гладуш Г. Г., Родионов Н. Б. Расчет массопереноса при дистанционной резке металлов излучением мощного импульсно-периодического СО 2-лазера //Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – №. 1. – С. 14-18.

УДК 621.383.8, УДК 617-089.844

## **АДАПТИВНАЯ ВИДЕОСИСТЕМА ОПЕРАЦИОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ВИТРЕОРЕТИНАЛЬНОЙ ХИРУРГИИ**

**Гаврилюк С.С.**

студент, кафедра наноэлектроники,

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА  
([gavriliyk.savely@yandex.ru](mailto:gavriliyk.savely@yandex.ru))

**Певцов Е.Ф.**

к.т.н., директор структурного подразделения РТУ МИРЭА «Центр проектирования интегральных схем, устройств наноэлектроники и микросистем»

### **Аннотация**

Разработан экспериментальный образец операционного микроскопа для витреоретинальной хирургии, оснащенный системой управления, камерой и осветителем, состоящим из лазерных источников света. Система управления включает в себя набор микроконтроллеров и шаговых двигателей. Микроскоп управляется посредством пульта по беспроводному интерфейсу Wi-Fi.

**Ключевые слова:** Arduino; Микроконтроллер; Интерфейс I2C; Wi-Fi.

## **ADAPTIVE VIDEO SYSTEM OF OPERATING MICROSCOPE FOR VITREORETINAL SURGERY**

**Gavrilyuk S.S.**

student, Department of Nanoelectronics,

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA ([gavriliyk.savely@yandex.ru](mailto:gavriliyk.savely@yandex.ru))

**Pevtsov E. Ph.**

Ph.D., director of the structural subdivision of RTU MIREA "Center for the design of integrated circuits, nanoelectronics and microsystems devices"

### **Abstract**

An experimental sample of an operating microscope for vitreoretinal surgery has been developed, equipped with a control system, a camera and an illuminator consisting of laser light sources. The control system includes a set of microcontrollers and stepper motors. The microscope is controlled by a remote control via a wireless Wi-Fi interface.

**Keywords:** Arduino; microcontroller; I2C interface; Wi-Fi.

### **Введение и постановка задачи**

Недостаточное качество освещения операционного поля является одной из проблем

витреоретинальной хирургии. Особенно остро эта проблема стоит при видеодокументировании и ТВтрансляции процесса витреоретинальной хирургии в учебных целях и телемедицине, когда к качеству ТВ изображения предъявляются повышенные требования, а также в случаях применения оптической когерентной томографии (ОКТ), когда кроме излучения осветителя на сетчатку дополнительно воздействует мощное ИК излучение ОКТ.

Работа посвящена разработке экспериментального образца операционного микроскопа, относящегося к области устройств, применяемых в хирургии глаза и может быть использовано для освещения внутренних оболочек глаза и других объектов витреоретинальной хирургии [1].

Целью разработки является создание интегрированных с операционным микроскопом программно-аппаратных средств адаптивной видео регистрации операционного поля с возможностью визуализации, документирования и сетевого обмена изображением амплитудных и фазовых структур заднего отрезка глазного дна в режиме реального времени. При этом существенное внимание уделено вопросу улучшения качества видеорегистрации в условиях пониженной освещенности, путем замены источника света с непрерывным спектром на линейку из небольшого числа узкополосных источников с длинами волн излучения в области максимальной эффективности визуализации информационно значимых объектов глазного дна.

### **Описание экспериментального образца**

Экспериментальный образец осуществляет управление шаговыми двигателями, реализующими масштабирование и пространственный перенос в плоскость сенсора видеокамеры изображения операционного поля, получаемое с помощью системы из линзы, зеркала и витреоретинальный осветителя. Для реализации системы управления требуется пять шаговых двигателей для пяти различных режимов:

1. «диафрагма» - угловое перемещение, 1 шаговый двигатель (ШД);
2. «позиционирование зеркала X, Y» (2 режима) - независимое угловое перемещение зеркала по двум ортогональным осям, 2 ШД;
3. «ZOOM» - одновременное (синхронное) линейное перемещение объектива и камеры, 2 ШД;
4. «фокус» - линейное перемещение камеры, 1 ШД;

Для обеспечения управления шаговыми двигателями требуется большое количество портов ввода-вывода, поэтому для данной задачи была выбрана плата Arduino Mega2560 на базе микроконтроллера ATmega2560.

Основным элементом данной разработки является гиперспектральный осветитель (рисунок 1).

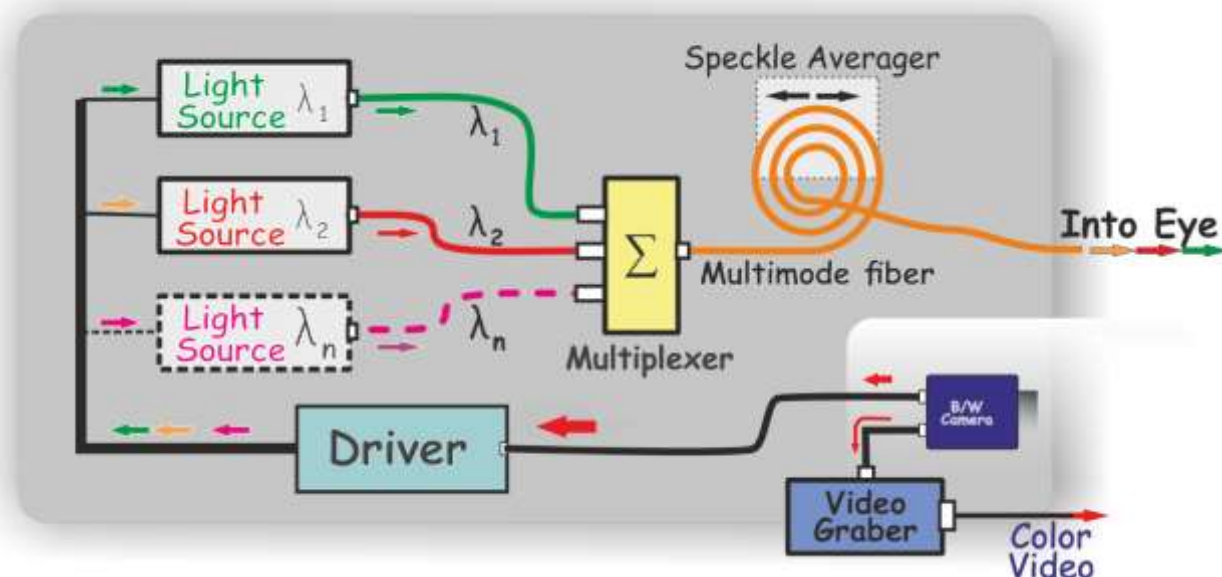


Рис. 2. Структурная схема гиперспектрального осветителя

Осветитель состоит из нескольких лазерных источников света, каждый из которых излучает на своей длине волны ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_n$ ), мультиплексора, который объединяет излучение всех лазеров и вводит его в одно многомодовое оптическое волокно, элемента очистки излучения от шумов когерентности (Speckle averager) и драйвера управления лазерными источниками света, синхронизированного с частотой кадров видеокамеры, а также В/В камеры и видеограбера, которые обеспечивают регистрацию цветного изображения с высокой световой чувствительностью и высоким разрешением.

Синхронизация реализуется путем подключения к общей тактовой шине контроллера-счетчика и камеры. Синхроимпульс берется с камеры и равен частоте кадров. С контроллера-счетчика такты делятся между 3-мя контроллерами-драйверами, для каждого лазера соответственно. Для реализации синхронизации лазеров осветителя с видеокамерой требуется 4 контроллера: контроллер-счетчик и по 1 контроллеру-драйверу для каждого лазера. Для таких несложных задач был выбран контроллер ATtiny85. На рисунке 2 представлен алгоритм, который позволяет регистрировать цветное изображение с помощью черно-белой-камеры и гиперспектрального осветителя из трех источников света.

Источники света включаются последовательно, каждый на время регистрации черно-белой камерой одного кадра (Т). Так как каждый источник излучает монохроматический свет, то каждый черно-белый кадр камеры регистрирует только одну цветовую компоненту регистрируемого объекта. При этом последовательность из N черно-белых кадров, где N- число источников света, является необходимым и достаточным набором информационно значимых цветовых компонентов цветного изображения регистрируемого объекта. Graber буферизирует последовательность из N черно белых кадров и реконструирует из этой последовательности один кадр цветное изображение регистрируемого объекта. Использование микроконтроллеров увеличивает мгновенное значение интенсивности излучения каждого конкретного лазера по сравнению с ее средней величиной в случае непрерывного и одновременного излучения всеми лазерами, что особенно важно для увеличения телевизионной распознаваемости информационно значимых объектов, регистрируемых видеосенсором [2].

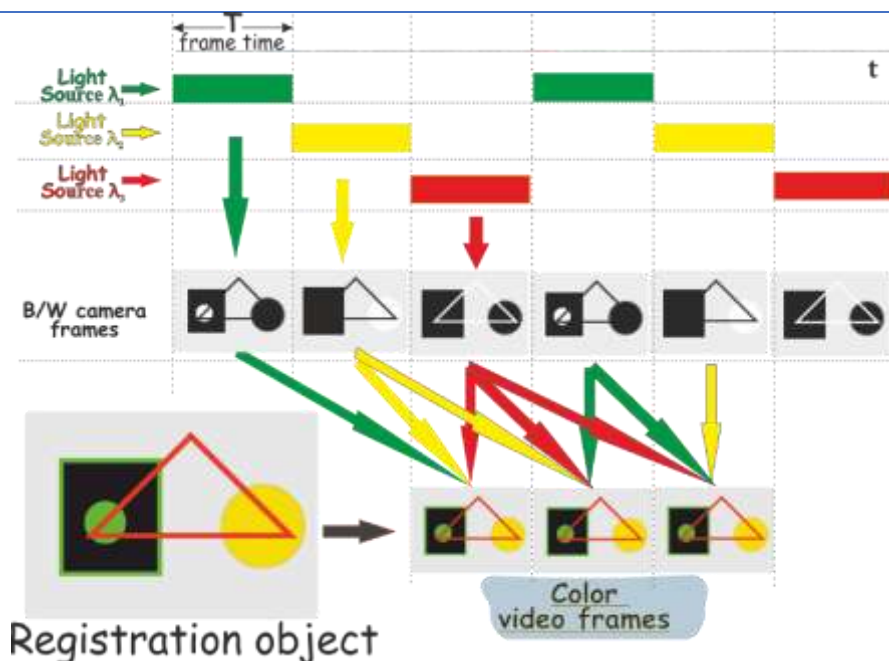


Рис. 2. Алгоритм видеорегистрации

Для реализации дистанционного управления была выбрана плата с Wi-Fi модулем Wemos d1 mini. Пульт управления представляет собой web-приложение, написанное на JavaScript, HTML и CSS. Преимуществом web-приложений является кроссплатформенность, что позволяет пользоваться приложением на всех устройствах, где есть браузер. По беспроводному интерфейсу ПДУ соединяется с платой и с помощью веб-интерфейса пользователь может выполнять различные функции, такие как:

1. «диафрагма» - угловое перемещение;
2. «позиционирование зеркала X, Y» - независимое угловое перемещение зеркала по двум ортогональным осям;
3. «ZOOM» - одновременное (синхронное) линейное перемещение
4. «фокус» - линейное перемещение камеры;
5. «передний отрезок» - позиционирование всех вышеперечисленных регулировок в заданное конфигурационным интерфейсом положение №1;
6. «задний отрезок» - позиционирование всех вышеперечисленных регулировок в заданное конфигурационным интерфейсом положение №2;

Интерфейс приложения представлен на рисунке 3.



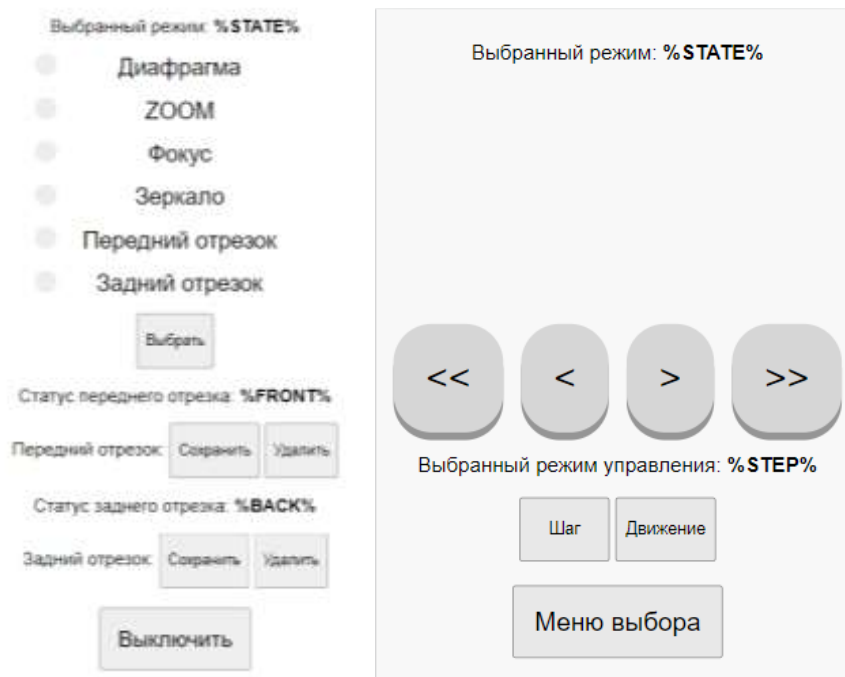


Рис. 3. Интерфейс приложения

Программа управления микроскопом написана на языке Wiring (упрощенная версия C++). Выбор обусловлен наличием большого количества библиотек и инструкций для написания кода, а также простотой настройки среды разработки и прошивки контроллеров.

Программа реализующая движение шаговых двигателей, получает на вход данные с платы пульта управления (далее ПДУ) путем чтения сигнала (низкий/высокий уровень) на определенных портах ввода-вывода. Далее в соответствии с полученными сигналами выполняются команды, такие как:

1. Движения определенного двигателя или 2-ух двигателей, в зависимости от выбранного режима.
2. Движение в одном из 3-ех режимов: быстро, медленно, шаг.
3. Сохранение определенной позиции (передний/задний отрезок).
4. Удаление позиции.

Алгоритм сохранения/удаления позиции работает следующим образом:

1. При нажатии пользователем на ПДУ кнопки «сохранить передний/задний отрезок», программа берет текущую точку положения всех двигателей за начало отчета.
2. При дальнейших манипуляциях двигателями программа считает шаги, по соответствующей двигателю оси, в зависимости от направления: влево -, вправо +.
3. При нажатии пользователем на ПДУ кнопки «передний/задний отрезок», двигатели позиционируются в соответствии с сохраненной позицией.
4. При нажатии пользователем на ПДУ кнопки «удалить передний/задний отрезок», соответствующий массив с данными о шагах очищается.
5. При нажатии пользователем на ПДУ кнопки «выключить питание», программа сохраняет текущее значение шагов для каждого двигателя в энергонезависимую память в виде массива данных.

Фрагмент листинга ПО, в котором реализуется алгоритм позиционирования в заданное положение приведен рисунке 4.

```
406  
407 //Функция позиционирования в заданное положение (передней и задней отрезок)  
408 void position(int maskWay[])  
409 {  
410     int reSteps; //Переменная хранения шагов при пересчете расстояния  
411     bool flagStopFoc = 0; //Флаг для определения остановки "Фокус"  
412     for (byte i = 0; i < 5; i++) //Перебираем ШД по очереди и определяем в каком положении  
413     {  
414         steps = maskWay[i];  
415         revSteps = maskWay[i];  
416         if ((i == 1) && (revSteps < 0)) //Отдаем флаг "Фокус" в случае если он мешает движению "ZOOM"  
417         {  
418             flagMoveFoc = 1; //Выставляем флаг для движения  
419             movePos(2, revSteps);  
420             maskWay[i] = revSteps; //Сохраняем значение пройденных шагов  
421             flagMoveFoc = 0; //Сбрасываем флаг для движения "Фокус"  
422             flagStopFoc = 1; //Выставляем флаг для пересчета шагов "Фокус"  
423         }  
424         //Пересчитываем расстояние для второго положения  
425         //Вычитаем из кол-ва шагов второго положения кол-во шагов первого и записываем обратно  
426         if (mode_sel == frontSeg)  
427         {  
428             reSteps = masBack[i];  
429             masBack[i] = reSteps - steps;  
430         }  
431         else if (mode_sel == backSeg)  
432         {  
433             reSteps = masFront[i];  
434             masFront[i] = reSteps - steps;  
435         }  
436         if (i == 2 && flagStopFoc == 1)  
437         {  
438             steps = steps - revSteps;  
439             flagStopFoc = 0;  
440         }  
441         movePos(1, steps); //Перемещаем ШД  
442     }  
443     steps = 0;  
444 }  
445
```

Рис. 4. Алгоритм позиционирования в заданное положение

### Заключение

Разработан экспериментальный образец операционного микроскопа, оснащенный системой управления, реализующей масштабирование и пространственный перенос, в плоскость сенсора видеокамеры, изображения операционного поля. Система управляется с помощью web-приложения по Wi-Fi соединению. Получаемое на черно-белую камеру изображение конвертируется в цветное, посредством синхронизации камеры и лазеров осветителя. Дополнительным преимуществом предлагаемого метода является повышение робастности видеорегистрации относительно снижения освещенности. Внешний вид макета операционного микроскопа представлен на рисунке 5.

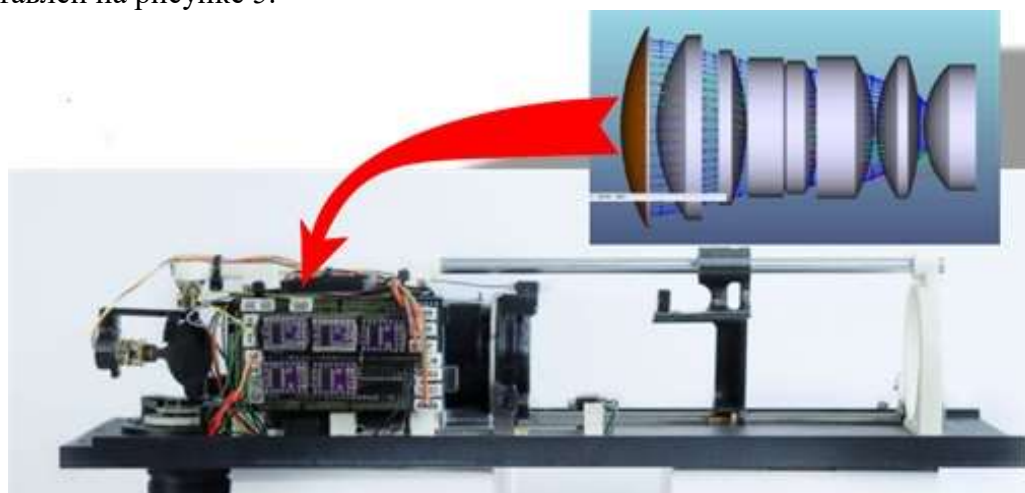


Рис. 5. Внешний вид макета

Работа выполнена в отделе разработки вычислительных систем НИИСИ РАН. Опытный образец является экспериментальным и после прохождения испытаний может быть использован, как прототип операционного микроскопа для витреоретинальной хирургии.

**Литература**

1. Норман К.С. Новое в витреоретинальной хирургии. Обзор. [Электронный ресурс. <https://eupress.ru/article.aspx?24265>]. Дата обращения: 13.10.2022.
2. Витреоретинальный осветитель. Патент: РФ RU2765743. Авторы: Геликонов Г. В., Салахутдинов В. К., Столяренко Г. Е., Дорошенко Д., Меркулова А. А. [Электронный ресурс. <https://findpatent.ru/patent/276/2765743.html> ]. Дата обращения: 13.10.2022.

УДК 533.9.082.5

## МИКРОЛАЗЕР НА Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> С ДИОДНОЙ НАКАЧКОЙ И ПАССИВНОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ДОБРОТНОСТИ

**Кузнецов Е.В.**

д.т.н., профессор генеральный директор АО «НИИ «Полюс» им.М.Ф.Стельмаха»,  
зав. базовой кафедрой №132 Института перспективных технологий и индустриального  
программирования РТУ МИРЭА

**Умнов В.О.**

к.т.н., доцентдоцент кафедры ОЭПС Института перспективных технологий и индустриаль-  
ного программирования РТУ МИРЭА

**Шестаков А.В.**

к.ф.м.н. главный научный сотрудник АО «НИИ «Полюс» им.М.Ф.Стельмаха»

***Аннотация.** Разработан микролазер на Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> с продольной накачкой лазерными диодами с волоконным выводом излучения. Исследован импульсный режим с пассивной модуляцией добротности резонатора. Режим модуляции добротности осуществлялся пассивным затвором на кристалле Cr:YAG. Эффективность преобразования накачки в лазерное излучение в режиме модулированной добротности достигала 10%, длительность импульсов генерации составляла 12...15 нсек, а импульсная мощность превышала 2 кВт на длине волны генерации 850 нм. Оптимизация параметров позволит увеличить эффективность и импульсную мощность.*

***Ключевые слова:** микролазер, лидер, активный элемент, пассивный затвор, резонатор*

## DIODE PUMPED Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> MICROLASER WITH PASSIVE Q-SWITCHING

**Kuznetsov E.V.**

Dr.Sc., professor

General Director of POLYUS Research Institute of M.F. Stelmakh JSC,

head of the Department №132

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Umnov V.O.**

Ph.D. of Engineering Sciences, docent

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Shestakov A.V.**

Ph.D. of Engineering Sciences

Chief Researcher POLYUS Research Institute of M.F. Stelmakh JSC

**Annotation.** *Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> miniature laser with collinear pumping by laser fiber coupled laser diode has been developed. A pulse Q-switch regime has been investigated. The Q-switch regime is carried out by a passive Cr:YAG Q-switch. The slope efficiency of the laser in the Q-switch regime reached 10%, the duration of the pulse duration was 12...15 nsec and the output pulse power exceeded 2 kW at the lasing wavelength 850 nm. Optimization of parameters will increase efficiency and pulse power.*

**Keywords:** *microlaser, lidar, kaser rid, passive Q-switch, optical resonator*

Спектральный диапазон длин волн излучения 750-900 нм является наиболее освоенным в лидарной технике благодаря высокой чувствительности современных фотоприемников в этом спектральном диапазоне и доступности импульсных полупроводниковых лазеров и управляющей электроники, пригодных для этих целей. Импульсная мощность таких лазеров достигает 100 Вт при длительности импульсов 10-15 нсек, что достаточно для их применения в системах автоматизированного управления при характерных измеряемых расстояниях 50...1000 м. Существенное улучшение параметров лидаров и расширение областей их применения может быть достигнуто с помощью импульсных твердотельных лазеров, излучающих в этом спектральном диапазоне, работающих в одномодовом режиме с высокой яркостью излучения с наносекундной длительностью импульсов 5-10 нс и импульсной мощностью около 10 кВт.

Известны результаты исследований лазеров на основе кристаллов Nd:YVO<sub>4</sub> или Nd:GdVO<sub>4</sub>, работающих на переходе <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> на длинах волн 914 нм и 912 нм, соответственно, в которых используется продольная накачка лазерными диодами с длиной волны 808 нм, а модуляция добротности осуществляется пассивным лазерным затвором на основе Cr:YAG [1,2]. Результатом этих усилий явилась разработка импульсного лазера на Nd:YVO<sub>4</sub> [3], использованного в составе лидара. Определенным недостатком лазеров этого типа является длина волны генерации 914 нм, так как чувствительность фотоприемного канала лидара в 1,5-2 раза выше для длин волн 840-850 нм.

Известен ряд лазерных материалов, таких как сапфир с титаном Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, александрит Cr:BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, изумруд Cr:Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, пригодных для создания лазеров, излучающих в этом спектральном диапазоне, однако наибольший интерес представляют кристаллы гексафторида лития-стронция-алюминия LiSrAlF<sub>6</sub> или его галлиевого аналога LiSrGaF<sub>6</sub>. активированные ионами Cr<sup>3+</sup> [4-10]. В этих кристаллах лазерная генерация осуществляется на электронном переходе <sup>4</sup>T<sub>2</sub>-<sup>4</sup>A<sub>2</sub> ионов Cr<sup>3+</sup>, спектрально уширенного за счет электрон-фононного взаимодействия электронов внешней d-оболочки ионов Cr<sup>3+</sup> с колебаниями кристаллической решетки.

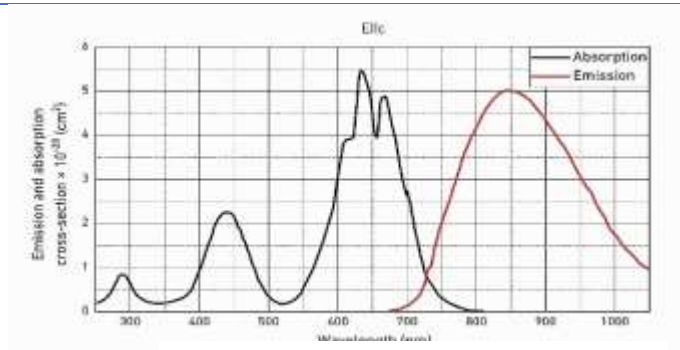


Рис.1. Спектры поглощения и люминесценции  $Cr:LiSrAlF_6$ ,  $[Cr]=2\% \text{ at}$

На рис. 1 изображены спектры поглощения и люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в кристаллах  $LiSrAlF_6$ , в табл. 1 содержатся сведения об основных параметрах кристаллов  $Cr:LiSrAlF_6$ . Эффективное поглощение ионов  $Cr^{3+}$  наблюдается в «красной» полосе на длинах волн 600-700 нм, тогда как в «синей» полосе коэффициент поглощения в 2-2,5 раза меньше.

Таблица 1. Основные свойства  $Cr:LiS-$

Химическая формула	$LiSrAlF_6$
Концентрация $Cr^{+3}$ для 2 ат%	$8,75 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$
Показатель преломления	$n=1,41$
Теплопроводность Вт/м/К	$3,3(\parallel c) \quad 3,0(\perp c)$
$dn/dT \quad \times 10^{-6} \text{ К}$	$-4,8(\parallel c) \quad -2,5(\perp c)$
Время жизни уровня $^4T_2$	$\tau=67 \text{ мкс} \quad T=300\text{K}$
Пиковое сечение излучения	$\sigma = 4,8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 \quad \lambda=850 \text{ нм}$
Коэффициент поглощения	$\alpha=2 \text{ см}^{-1} \quad \lambda=640 \text{ нм}, E\parallel a$

В лазерах с ламповой накачкой на основе  $Cr:LiSrAlF_6$  были достигнуты высокие эффективности генерации в широком спектральном диапазоне в режимах свободной генерации [4-8] и модуляции добротности резонатора [9-10]. Однако, возможности создания малогабаритных лазеров на  $Cr:LiSrAlF_6$  ограничены доступностью подходящих источников для полупроводниковой накачки.

В последние годы усилия разработчиков полупроводниковых лазеров привели к созданию мощных лазерных диодов, излучающих в области 400-450 нм и 630-700 нм, пригодных для оптической накачки лазеров на  $Cr:LiSrAlF_6$ .

Целью настоящей работы являлось исследование возможности создания импульсного микролазера на основе  $Cr:LiSrAlF_6$  с диодной накачкой, излучающего в области 840...850 нм, и экспериментальные измерения его характеристик.

В экспериментах был исследован активный элемент (АЭ), изготовленный из кристаллов  $Cr:LiSrAlF_6$ , выращенных в предыдущие годы, которые использовались в наших работах в лазерах с ламповой накачкой [4-10]. Концентрация активатора в этих кристаллах была оптимизирована для ламповой накачки и поэтому не превышала 1,5 ат %. Были изготовлены АЭ в форме цилиндра диаметром 6,3 мм и длиной 5 мм, при этом ориентация кристалла была такова, что ось С перпендикулярна оптической оси элемента. На один из торцов АЭ было нане-

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

сено многослойное дихроичное покрытие, обеспечивающее пропускание оптического излучения на длинах волн накачки  $\lambda=640-650$  нм с  $T>95\%$  и практически полное отражение на длинах волн генерации  $\lambda=840-850$  нм с  $R>99,8\%$ . На второй торец АЭ нанесено просветляющее покрытие на  $\lambda=840-850$  нм. АЭ был закреплен в латунном цилиндрическом держателе – капсуле с помощью клеевого крепления. Специальных мер по обеспечению эффективного теплоотвода не предпринималось, так как средняя мощность тепловыделения в АЭ была невелика и не превышала 0,5 Вт при всех использованных режимах накачки.

На рис. 2 приведена оптическая схема лазера, а на рис. 3 внешний вид излучателя, состоящего из фокусатора и капсулированного резонатора. Использованный источник накачки был изготовлен в компании «Хикуртек» (СПб), включал сборку полупроводниковых диодов накачки с длиной волны 640 нм с выводом излучения в кварцевое волокно с диаметром сердцевины 400 мкм с оптическим выходным разъёмом SMA905. Он был интегрирован с блоком питания-управления (5) и обеспечивал выходную мощность более 5 Вт. Излучение накачки с помощью фокусатора (4), состоящего из двух асферических линз для коллимации и фокусировки излучения накачки типа C110TMD (Thorlabs) с  $f = 6,24$  мм, направлялось в резонатор излучателя лазера. Излучатель был собран в виде капсулы диаметром 8 мм и длиной 12 мм. В капсуле были установлены АЭ (1) с «глухим» зеркалом резонатора на одном торце и просветляющим покрытием на другом, а также пластина пассивного лазерного затвора (ПЛЗ) (2) с выходным зеркалом на одном торце и просветляющим покрытием на противоположном. Расстояние между АЭ и пассивным затвором не превышало 0,5 мм и обеспечивалось кольцевой пружиной. Резонатор был предварительно съюстирован, при этом положение оптических элементов фиксировалось с помощью фотоотверждаемого клея.

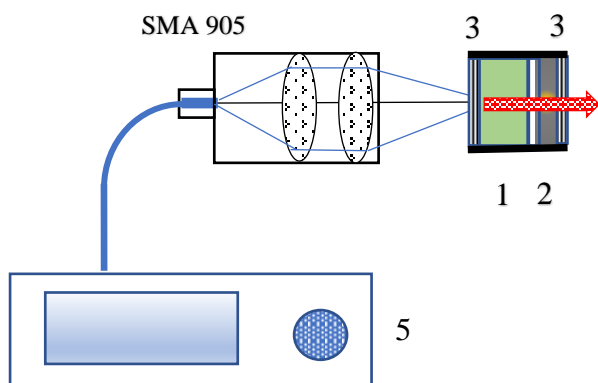


Рис.2. Оптическая схема лазера

- 1-  $Cr:LiSrAlF_6$  лазерный элемент
- 2-  $Cr:YAG$  пассивный затвор
- 3- зеркала резонатора
- 4- фокусатор
- 5- лазерный источник 640 нм с волоконной линией доставки излучения

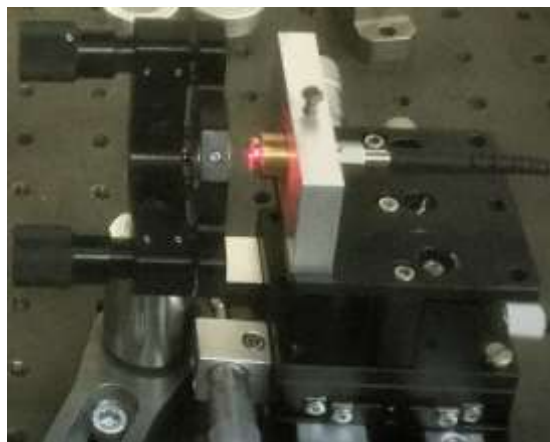


Рис.3. Внешний вид излучателя микролазера

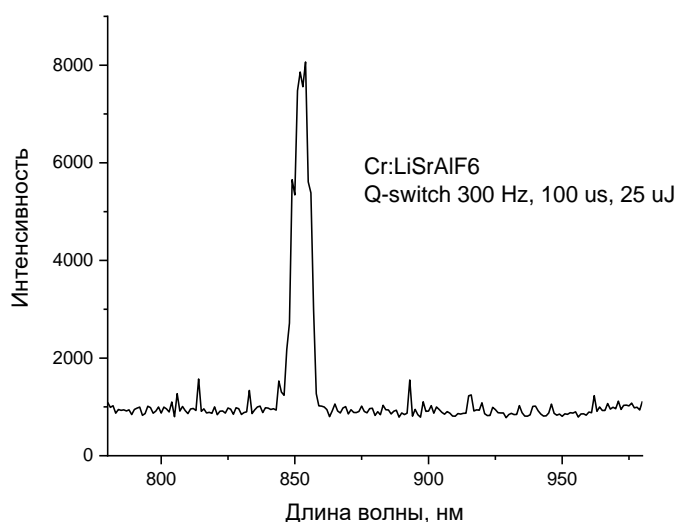
ПЛЗ был изготовлен в виде плоскопараллельной пластины диаметром 6,3 мм и толщиной 3 мм с пропусканием 93-94% на 850 нм. Первая торцевая поверхность ПЛЗ снабжена просветляющим покрытием на  $\lambda=850$  нм с отражением не более  $R<0,2\%$ , а на вторую поверхность

нанесено многослойное диэлектрическое зеркало с пропусканием 15% на длине волны генерации. В фокальной плоскости фокусатора (4) формировалась поперечная структура излучения накачки, имеющая аксиальную симметрию и колоколообразное распределение интенсивности. Излучение накачки неполяризованное, и поэтому коэффициент поглощения накачки не зависел от поворота АЭ относительно оптической оси АЭ, был вдвое меньше поглощения для излучения, поляризованного вдоль кристаллографической оси «а» и составлял всего  $1,1 \text{ см}^{-1}$ . На проход АЭ поглощалось 45% накачки, что существенно ограничивало эффективность преобразования накачки и способствовало формированию положительной линзы в резонаторе из-за поглощения накачки в пассивном затворе. Измерения показали, что при частоте следования импульсов 1 кГц и длительности 100 мкс в пластине лазерного затвора формируется линза около 0,5-0,6D, что обеспечивает устойчивость плоскопараллельного резонатора. Исследования поперечного распределения накачки показали, что в АЭ удастся сформировать относительно протяженную область длиной около 3 мм при характерном поперечном размере не более 400 мкм. Результаты измерения характера распределения накачки в прокачанной области АЭ не приводятся ввиду малой информативности их описания, однако они были учтены при оценке эффективных коэффициентов усиления и энергетических параметров микролазера.

Эксперименты по исследованию генерационных характеристик микролазера проводились при длительности импульсов накачки 100-200 мкс и частотах следования до 1 кГц. Физическая длина резонатора составляла около 9 мм, а оптическая не превышала 12 мм. При использовании импульсной накачки на каждый импульс накачки длительностью 100-120 мкс генерировался импульс модулированной добротности с выходной энергией 24-25 мкДж, длительностью 12-15 нсек и импульсной мощностью около 2 кВт. При увеличении длительности накачки при сохранении средней мощности генерировалось несколько одинаковых импульсов с расстоянием между ними около 90 мкс. Пространственная структура выходного излучения имела гладкое аксиально-симметричное распределение, соответствующее многомодовому излучению. Измерение энергетической расходимости показало, что она составляет 6-7 мрад по уровню 0,5. Для диаметра пучка выходного излучения 0,4 мм это соответствует качеству пучка  $M^2 = 2,8-3$ .

Поскольку никаких мер по спектральной селекции не применялось и использованные оптические покрытия были «широкополосными», представляло интерес проверить спектральные характеристики генерируемого излучения. На рис.4 приведен спектр излучения микролазера в режиме генерации максимальной энергии при частоте следования 300 Гц и длительности накачки 100 мкс. Полуширина спектра составляет 7-8 нм с максимумом интенсивности на длине волны 851 нм.





*Рис. 4. Спектр выходного излучения*

Расчеты по оптимизации параметров микролазера по методу [11] показывают, что использование ЛД большей яркости при сохранении общей мощности накачки позволит достичь уровня импульсной мощности 5-10 кВт при частотах повторения несколько кГц, что обеспечит возможность использования микролазеров такого типа для лидаров различного назначения.

Таким образом, в работе показана возможность создания импульсного микролазера на основе Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> с диодной накачкой, излучающего в области 840...850 нм, и экспериментально исследованы его характеристики.

#### **Список использованных источников:**

1. P. Zeller, P. Peuser. Efficient, multiwatt, continuous-wave laser operation on the  $4F_{3/2}$ - $4I_{9/2}$  transitions of Nd:YVO<sub>4</sub> and Nd:YAG. //Opt. Lett. - 2000. - v.25. - No.1.
2. X. Yu, F, et al. Diode laser pumped high efficiency CW operation at 912 nm laser in Nd:GdVO<sub>4</sub> crystal. //Laser Phys. Lett. - 2009. - v.6. - No.1. - pp.34-37.
3. M. Naegele, K. Stoppel, H. Ridderbush, T. Decorsy. Passively Q-switch Nd:YVO<sub>4</sub> laser operating at 914 nm. //Proc. of SPIE Vol. 11259 112590P-1.
4. Gerasimov V.B., Salnikov A.A., Umnov V.O., Kuznetsov A.S., Shestakov A.V. Flashlamp Pumped Cr: LiSAF Laser. //В сборнике: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 1998. - v. 3574. - С. 683-687.
5. Gerasimov Vyacheslav B., Kuznetsov Alexander S., Salnikov Andrey A., Umnov Vladimir O., Shestakov Alexander V. Generation performance of Cr:LiSAF new active medium for flashlamp pumped tunable solid-state lasers. //В сборнике: Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. Proceedings of the 1998 Laser Optics '98: Solid State Lasers. sponsors: Technische Zentrum Nord, Thomson-CSF, JENOPTIK Technology GmbH. St. Petersburg, RUS, 1999. - v. 3683. - С. 90-95.
6. Герасимов А.В., Кузнецов А.С., Сальников А.А., Умнов В.О., Шестаков А.В. Генерационные характеристики лазерных кристаллов LiSAF, легированных хромом. //Известия вузов. Материалы электронной техники. Москва, МИСиС, 1999. - №3. - С.27-30.

## **СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

7. Сигов А.С., Сальников А.А., Умнов В.О. Физико-химические и оптические свойства лазерных активных сред гексафторидов лития-кальция-алюминия и лития-стронция-алюминия с хромом. // Сборник трудов XLVIII научно-технической конференции. МИРЭА. Часть 2. Физико-математические науки, технические науки. - М.: МИРЭА, 1999. - С.23-27.
8. Герасимов А.В., Герасимов В.Б., Петухов В.М., Сальников А.А., Умнов В.О., Чебуркин Н.В., Шестаков А.В. Кристаллы LiCAF и LiSAF с хромом для перестраиваемых лазеров. //Сборник тезисов докладов X Международной научно-технической конференции «Лазеры в науке, технике, медицине», г. Сочи, 20–24 сентября 1999 г., М: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. - С. 19-20.
9. Герасимов А.В., Герасимов В.Б., Петухов В.М., Сальников А.А., Умнов В.О., Чебуркин Н.В., Шестаков А.В. Генерационные свойства кристаллов Cr: LiSAF с ламповой накачкой в режиме модулированной добротности. //Сборник тезисов докладов X Международной научно-технической конференции «Лазеры в науке, технике, медицине», г. Сочи, 20–24 сентября 1999 г., М: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. - С. 16-18.
10. Герасимов В.Б., Умнов В.О., Шестаков А.В. Генерационные характеристики кристаллов Cr:LiSrAlF<sub>6</sub> с ламповой накачкой в лазере с модуляцией добротности резонатора. //Сборник тезисов докладов Второй Международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века», посвященной памяти М.П. Шаскольской, М., 28-30 октября 2003г. М.: МИСиС, 2003. - С. 215-216.
11. J.J.Zaykovsky, P.L.Kelley. Optimization of Q-switched lasers. // IEEE J.Quantum Electronics. – 1991. - v.27. - No 9. - p.2220.

УДК 538.958, 620.22

## **ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТИЧЕСКОГО ГАЛОГЕНИД-СЕРЕБРЯНОГО ВОЛОКНА**

**Пилюшко С. М.**

Студент первого курса магистратуры, инженер-технолог лаб. ВГМО АО «Гиредмет»

**Деев Г. Ю.**

Университет «МИСИС»

**Умнов В. О.**

доцент, к.т.н., доцент

Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Зараменских К.С.**

к.х.н.

**Кузнецов М.С.**

**Бутвина Л.Н.**

**Пахомова А. А.**

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва

***Аннотация.** В работе рассматриваются снятия спектров пропускания, вычисление спектров и коэффициента затухания оптического волокна из галогенидов серебра с торцами, обработанными шлифовально-полировальным методом.*

***Ключевые слова:** галогениды серебра, оптическое волокно, ИК-диапазон, световод, коэффициент затухания*

## **INVESTIGATION OF SOME CHARACTERISTICS OF OPTICAL HALIDE-SILVER FIBER**

**Pilyushko S. M.**

First-year master's degree student, engineer-technologist lab. VGMO JSC "Giredmet"

**Deev G. Yu.**

University "MISIS"

**Umnov V. O.**

Docent, Ph.D. of Engineering Sciences, docent

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Zaramenskikh K.S.**

PhD in Chemistry

**Kuznetsov M.S.**

**Butvina L.N.**

**Pakhomova A.A.**

JSC "State Research and Design Institute of Rede Metal Industry "Giredmet", Moskva

**Annotation.** *The paper considers the removal of transmission spectra, the calculation of the spectra and attenuation coefficient of an optical fiber made of silver halides with the ends processed by the grinding and polishing method.*

**Keywords:** *silver halides, optical fiber, IR range, light guide, attenuation coefficient*

Актуальность темы определения параметров оптического волокна из галогенидов серебра обусловлена необходимостью в световодах, работающих в среднем и дальнем ИК-диапазоне, контроле их качества и модернизации.

Световоды для длинноволновой области спектра применяются как в научно-исследовательских, так и в опытно-конструкторских работах, в различных областях медицины и промышленности. Ввиду постоянного развития таких сфер, как космические исследования, экологический мониторинг, медицинская диагностика и лечение заболеваний (в том числе стоматологических), синтез органических и фармацевтических веществ востребованность в силовой и волновой оптике среднего и дальнего ИК-диапазона продолжает расти [1].

Выделяют несколько классов материалов, которые могут использоваться в изготовлении оптического волокна для работы в подходящем диапазоне – кристаллические материалы, халькогенидные стекла и стекла на основе фторидов тяжелых металлов [2].

Среди кристаллических материалов наиболее перспективными являются галогениды серебра и их соединения [3]. Они прозрачны в 10-микронной области, малорастворимы, обладают дезинфицирующим действием, безопасны для человека, имеют не только широкий спектральный диапазон пропускания (от 2 до 20 мкм), но и удовлетворительные прочностные качества, химическую устойчивость [4].

Соединения галогенидов серебра, кристаллы КРС-11 и КРС-13, отличаются массовым содержанием AgCl и ArBr. КРС-11 содержит по 50% AgCl и ArBr, тогда как КРС-13 содержит 25% AgCl и 75% ArBr. Массовое содержание того или иного галогенида зависит от температуры кристаллизации твердого раствора. Кристаллическая решетка галогенидов серебра образована правильным чередованием катионов серебра  $Ag^+$  и анионов галогена  $Hal^-$ .

Исследования технологии получения оптического волокна на основе КРС-11, КРС-13, где соединение КРС-11 использовалось в качестве оболочки волокна, а КРС-13 – сердцевины, проводились на базе предприятия АО «Гиредмет», где технология изготовления монокристаллических заготовок из данного материала хорошо отработана [5].

Для исследования использовались два образца оптического волокна, помещенного в препятствующую фотолизу оболочку. Торцы были обработаны шлифовально-полировальным методом. Длины образцов – 2 и 1,5 м.

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Для получения спектра затухания использовался метод обрыва оптического волокна, с помощью спектрометра ФТ-805 с программным обеспечением ZaiR 3.5 было снято два спектра пропускания. Первый спектр, представленный на рис. 1, был снят с образца длиной 2 метра.

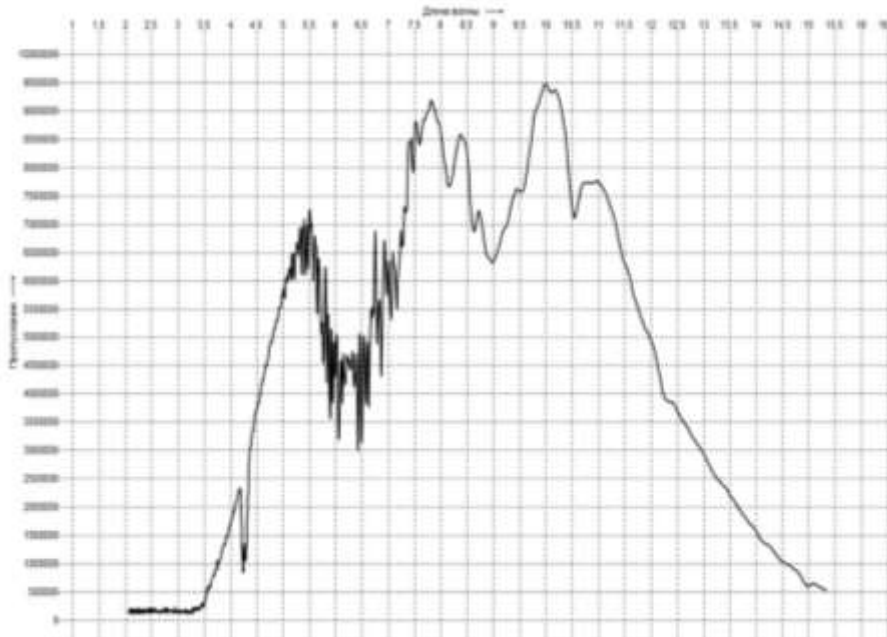


Рис. 1. Спектр пропускания образца длиной 2 м

Из полученного графика видно, что при увеличении длины волны растет пропускание, при длинах до 4 мкм пропускание очень низкое. При длинах волн 5,5–6,5 мкм и 9 мкм отмечается резкое падение пропускания с последующим ростом, в промежутке от 5 до 7,5 мкм график искажен. Все это может быть связано с недостаточным качеством обработки торцов или внешними факторами. Плавное, но быстрое падение пропускания отмечается при длинах волн выше 11 мкм.

Второй спектр пропускания, представленный на рис. 2, был снят с образца длиной 1,5 метра. Для этого световод с одной стороны отключался от спектрометра, укорачивался на 0,5 метра, торец обрабатывался прежним способом. При этом второй конец световода оставался подключенным к спектрометру.

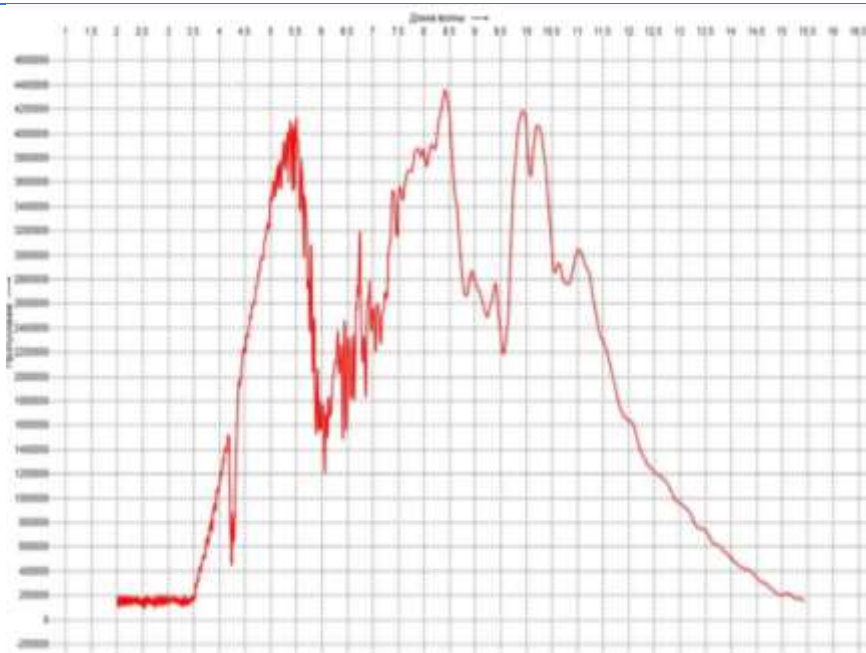


Рис. 2. Спектр пропускания образца длиной 1,5 м

Общая картина, пиковые значения и зоны резкого падения пропускания сохраняются, но величина пропускания значительно уменьшается. Для наглядности графики объединены на рис. 3.

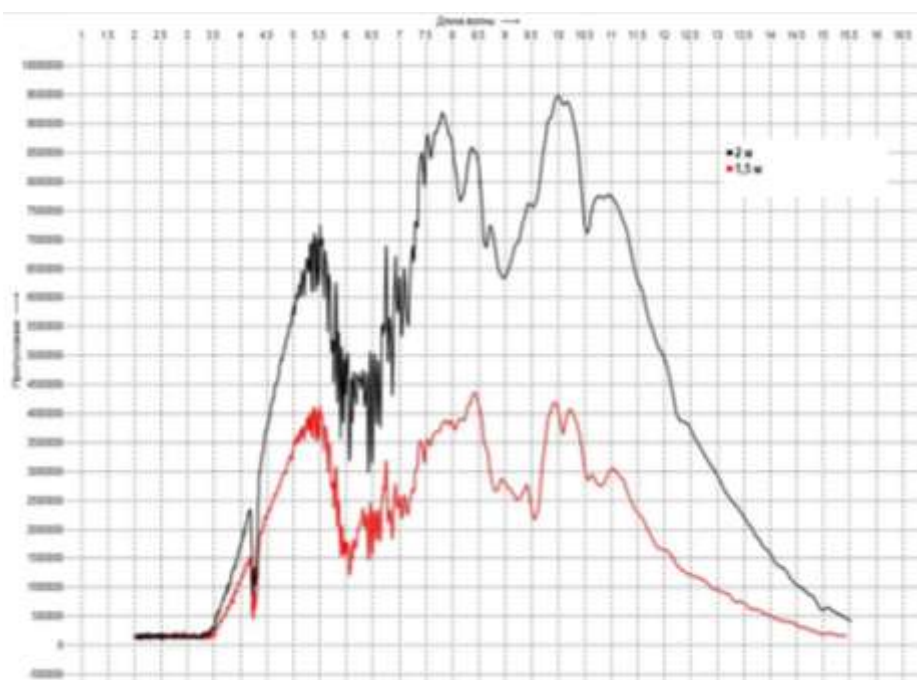


Рис. 3. Спектры пропускания образцов длиной 2 м и 1,5 м

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

После этого с помощью программного обеспечения ZaiR 3.5 был получен график для спектра затухания образца длиной 1,5 м. Он представляет собой отношение спектров пропускания образцов длиной 2 и 1,5 м. Спектр затухания определялся как отношение спектров пропускания более длинного волокна к более короткому. График представлен на рис. 4.

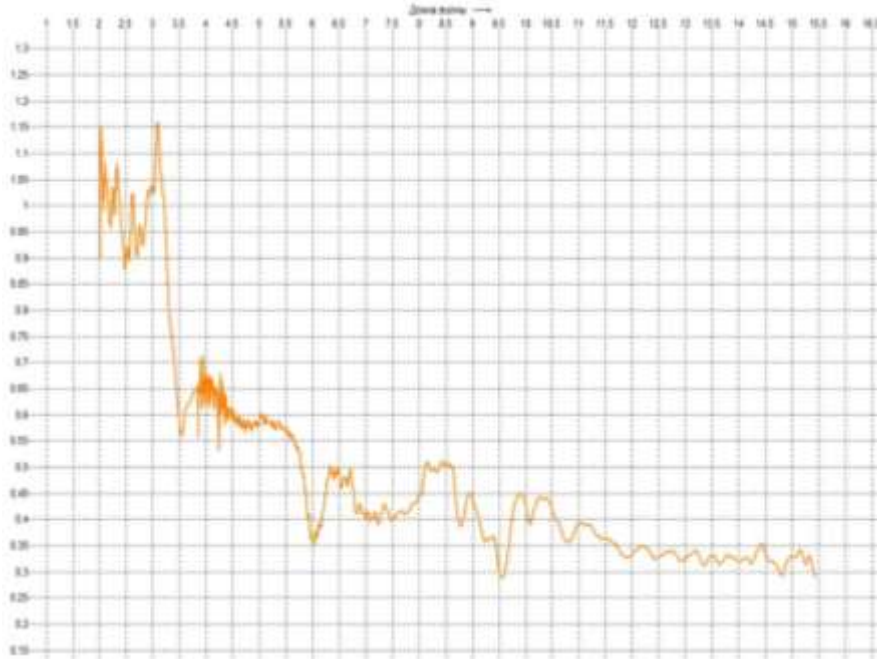
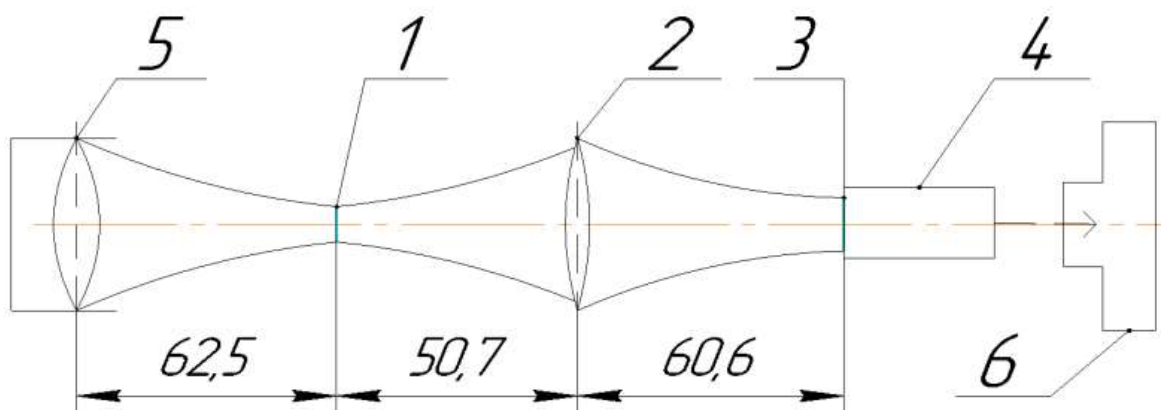


Рис.4. Спектр затухания образца длиной 1,5 м

Заметно резкое падение коэффициента затухания при длине волны 3–3,5 мкм, стабильно низкое (менее 0,55 дБ/м) значение коэффициента при длинах волн более 5,5 мкм.

Расчет коэффициента затухания оптического волокна при вводе излучения CO<sub>2</sub> лазера с основной генерируемой длиной волны в 10,6 мкм проводился на ранее используемом образце длиной 1,5 м. Была спроектирована оптическая схема ввода излучения в волокно (рис.5).



## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Рис.5. – Оптическая схема ввода излучения в волокно: 1 – начальная перетяжка  $w_1 = 200$  мкм; 2 – асферическая линза; 3 -  $w_2 = 800$  мкм; 4 – образец оптического волокна; 5 – последняя линза оптической системы лазера; 6 – приёмно-измерительная система (все размеры, указанные на чертеже выражены в мм)

Все необходимые для создания оптической системы параметры были рассчитаны с помощью программы, реализованной в программной среде scilab. Используемая оптическая система представлена на рис. 6.

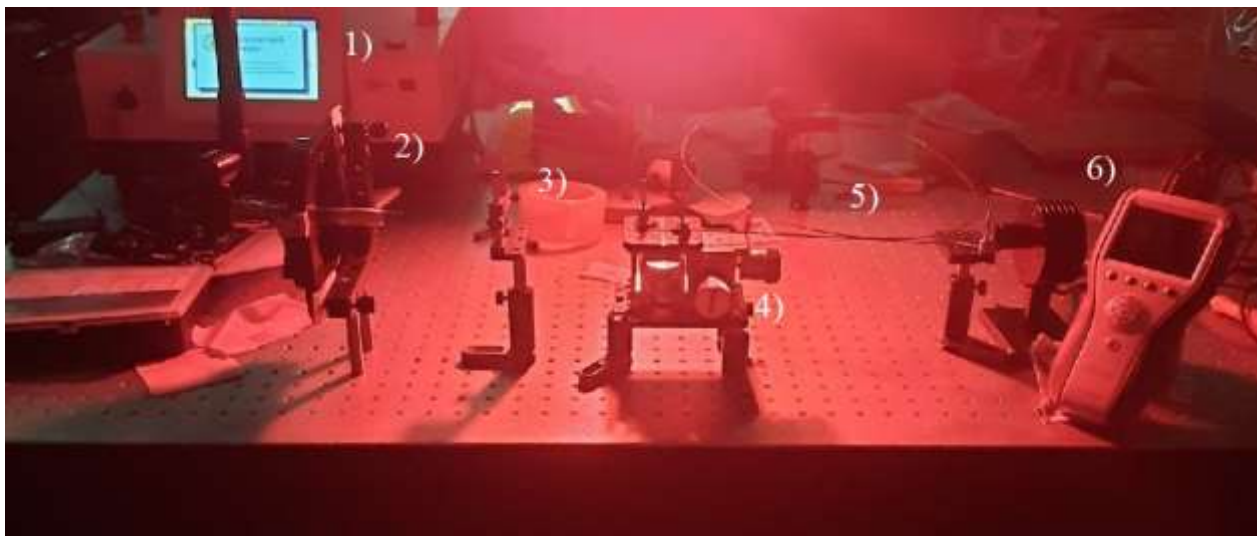


Рис. 6. Оптическая система для ввода излучения 10,6 мкм: 1 – CO<sub>2</sub> лазер; 2 – держатель с наконечником зеркально-линзовой системой лазера; 3 – держатель с асферической ZnSe линзой; 4 – юстировочный узел для оптического волокна; 5 – зафиксированное оптическое волокно; 6 – приёмно-измерительная система

Мощность вводимого в оптическое волокно излучения не превышала 1 Вт. Для определения коэффициента затухания при прямом входе излучения через заданные интервалы времени были несколько раз измерены входная и выходная мощности, рассчитано среднее значение. Среднее значение составило 0,65 дБ/м, что является хорошим показателем.

Далее при помощи формулы для расчета косвенных измерений была выявлена погрешность – 0,04 дБ/м.

Полученные данные, хотя и не являются максимально возможными, позволяют сделать выводы о пригодности используемого метода изготовления и обработки оптического волокна, изготовленного из галогенидов серебра.

### Список использованных источников



## **СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

1. Зараменских К.С., Кузнецов М.С., Бутвина Л.Н., Полякова Г.В., Морозов М.В., Пимкин Н.А., Демина А.Ю. Получение оболочечных волоконных световодов инфракрасного диапазона из галогенидов серебра и таллия // Фотон-экспресс. –2021. –№6 (174). – с. 315-316.
2. Волоконные световоды для среднего инфракрасного диапазона: учебник / Л. В. Жукова, А. С. Корсаков и др. – Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2016. –247 с.
3. Leonid Butvina, “Polycrystalline Fibers” в книге “Infrared Fiber Optics”, Edited by A.S. Sanghera, I.D. Aggarwal, CRC Press, Boca Raton, 1998, pp. 209-249.
4. Информационный портал АО «Гиредмет». URL: <https://giredmet.ru/> (Дата обращения: 06.01.23, 16:20).
5. Пилюшко С.М., Умнов В.О., Зараменских К.С., Кузнецов М.С., Бутвина Л.Н., Полякова Г.В., Морозов М.В., Демина А.Ю. Технология производства оптического волокна ИК-диапазона из галогенидов серебра и таллия и его применение в промышленности. Международная научно-техническая конференция Оптические технологии, материалы и системы (Оптотех - 2021) [Электронный ресурс]: Сборник докладов конференции «Оптические технологии, материалы и системы» ИПТИП РТУ МИРЭА/ Под редакцией Сигова А.С. — М.: РТУ МИРЭА, 2022. — 355 с., с.234-239.

УДК 621.321

## К АНАЛИЗУ СТРУКТУРЫ ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОЙ ФАЗОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**С.М. Зуев**

к.ф.-м.н., и.о. заведующего кафедрой оптико-электронных приборов и систем,

**А.В. Кретушев**

к.т.н., доцент кафедры оптико-электронных приборов и систем,

**А.М. Фиронов**

к.т.н., доцент кафедры оптико-электронных приборов и систем,

**Д.А. Прохоров**

аспирант направления «Электроника, радиотехника и системы связи»,

**И.А. Демин**

аспирант направления «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах»,

**С.А. Фетисов**

бакалавр направления «Лазерная техника и лазерные технологии»

Институт перспективных технологий и индустриального программирования

МИРЭА - Российский технологический университет

\* - [zuev@mirea.ru](mailto:zuev@mirea.ru)

\*\* - [kretushev@mirea.ru](mailto:kretushev@mirea.ru)

\*\*\* - [fironov@mirea.ru](mailto:fironov@mirea.ru)

\*\*\*\* - [prohorovdmittii97@yandex.ru](mailto:prohorovdmittii97@yandex.ru)

\*\*\*\*\* - [ilad7880@gmail.com](mailto:ilad7880@gmail.com)

\*\*\*\*\* - [fetisov\\_stepan123@mail.ru](mailto:fetisov_stepan123@mail.ru)

**Аннотация.** В работе представлено описание характеристик люминофоров для лазерных систем, которые были определены с помощью метода когерентной фазовой микроскопии. Показано, что имеются требования к микроструктуре люминофоров для получения высокой яркости насыщения, равномерного света и высокой эффективности экстракции для высококачественной лазерной подсветки, которые зависят, в том числе, от размера зерен люминофора.

**Ключевые слова:** люминофоры для лазерных осветительных устройств, структура зерна, когерентная фазовая микроскопия, светотехнические электронные технологии, оптико-электронные приборы и системы.

## **ON THE ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF PHOSPHORS FOR LASER LIGHTING DEVICES BY THE METHOD OF COHER- ENT PHASE MICROSCOPY**

**S.M. Zuev**

PhD of physical and mathematical sciences, Head of the Department of Optoelectronic Devices and Systems,

**A.V. Kretushev**

PhD of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Optoelectronic Devices and Systems,

**A.M. Fironov**

PhD of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Optoelectronic Devices and Systems,

**D.A. Prokhorov**

postgraduate student of the direction "Electronics, radio engineering and communication systems",

**I.A. Demin**

postgraduate student of the direction "Solid-state electronics, radio-electronic components, micro- and nanoelectronics, devices based on quantum effects",

**S.A. Fetisov**

Bachelor of the direction "Laser equipment and laser technologies"

Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming

MIREA - Russian Technological University

119454, Moscow, Prospekt Vernadsky, 78

\* - [zuev@mirea.ru](mailto:zuev@mirea.ru)

\*\* - [kretushev@mirea.ru](mailto:kretushev@mirea.ru)

\*\*\* - [fironov@mirea.ru](mailto:fironov@mirea.ru)

\*\*\*\* - [prohorovdmritrii97@yandex.ru](mailto:prohorovdmritrii97@yandex.ru)

\*\*\*\*\* - [ilad7880@gmail.com](mailto:ilad7880@gmail.com)

\*\*\*\*\* - [fetisov\\_stepan123@mail.ru](mailto:fetisov_stepan123@mail.ru)

**Annotation.** *The paper presents a description of the characteristics of phosphors for laser systems, which were determined using the method of coherent phase microscopy. It is shown that there are requirements for the microstructure of phosphors to obtain high saturation brightness, uniform light and high extraction efficiency for high-quality laser illumination.*

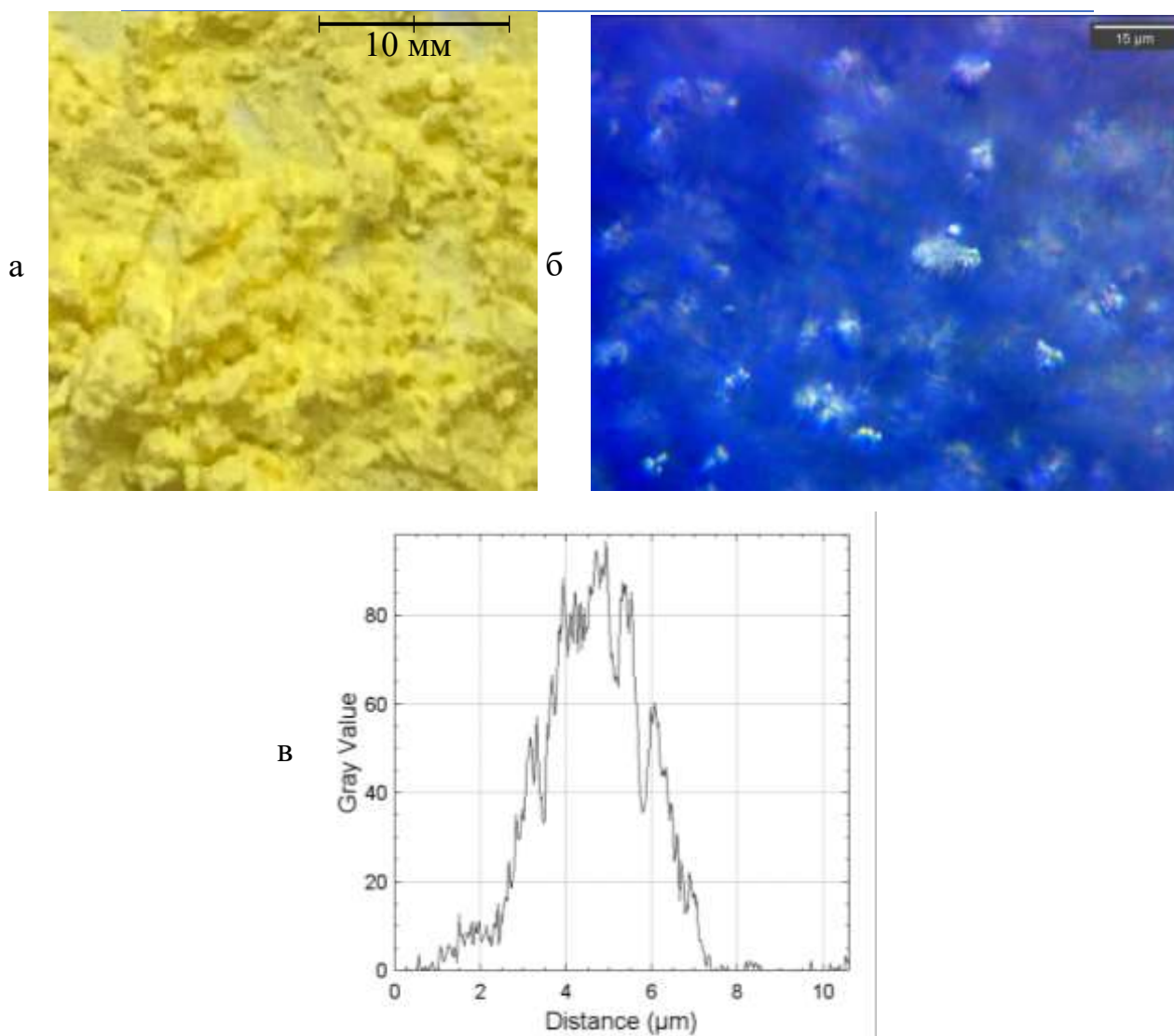
**Keywords:** *phosphors for laser lighting devices, grain structure, coherent phase microscopy, lighting electronic technologies, optoelectronic devices and systems.*

Известно, что в отличие от светодиодного источника света, лазерное излучение фокусируется на люминофоре со сверхвысокой плотностью мощности [1]. Рассеяние такого излучения в люминесцентном пятне играет важную роль в повышении эффективности входного поглощения и извлечения выходного сигнала, смешивании накачиваемого и преобразованного света, повышенной тепловой стойкости люминофорной компоненты, ограничении светового пятна для достижения высокой яркости [2]. В противном случае, синее лазерное излучение будет напрямую проникать через преобразователь люминофора. Это губительно для однород-

ности света и приводит к неравномерному световому лучу с голубовато-белым центром и желтым кольцом снаружи. Монолитные преобразователи люминофора такие как монокристаллы, пленки на подложке из стекла или кварца имеют ряд рассеивающих свойств, включая поры, вторичные фазы, границы зерен и неоднородные размеры частиц. Кроме того, высокая квантовая эффективность люминофорных материалов также способствует высокой эффективности извлечения света [3,4]. Помимо этого, на яркость и высокую эффективность экстракции влияет размер и геометрические характеристики зерен люминофора. Потому исследование микроструктуры с использованием когерентной фазовой микроскопии является актуальной задачей в рамках светотехники и исследования свойств лазерных осветительных устройств.

В качестве примера люминофоров, которые могут применяться в лазерных осветительных устройствах такого типа, был исследован люминофор ЛСИД-560 российского производства, которые хорошо показали себя при применении в системах освещения с лазерной инъекцией синим лазерным диодом ( $\lambda=405$  нм) [1].

Внешний вид порошка люминофора ЛСИД-560 представлены на рисунке 1а. Он представляет собой фотолюминофор, преобразующий УФ-излучение лазера в видимый свет. Данный фотолюминофор представляет собой смесь из основы в виде хлоридов, сульфатов, боратов, фторидов или фосфатов щелочноземельных металлов и металл-активатора, а также флюса причем его основой является иттрий алюминиевый гранат легированный церием (YAG:Ce<sup>3+</sup>). Система Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> известна как высокоэффективный люминофор для источников света. Ее важной особенностью является то, что она обладает уникально расположенной областью возбуждения фотолюминесценции с максимумом при длине волны порядка 460 нм. Это совпадает с максимумом излучения чипов на основе индий-галлий-азот и близко к излучению лазерного УФ-диода с длиной волны излучения в диапазоне 405-450 нм.



**Рис. 1.** К исследованию микроструктуры люминофора для лазерных осветительных устройств.

Рассмотрим измерения микрокристаллов люминофоров ЛСИД-560 с помощью светового микроскопа. Измерения люминофоров проводились на световом микроскопе. Подсветка люминофоров осуществлялась с помощью синего светодиода с максимумом на 480 нм и с помощью белого светодиода. Размер поля в изображениях, с иммерсионным объективом ЛОМО 90x NA1,25, был 88x110 мкм. Исходное изображение микрокристаллов люминофора ЛСИД-560 при подсветке синим светодиодом с максимумом на длине волны 480 нм показано на рисунке 1б. Разделение по каналам цветного изображения позволяет наблюдать распределение интенсивности люминесценции в отдельных кристаллах люминофоров без отрезающего све-

тофильтра. В условиях эксперимента, синий канал содержал блики и фоновую засветку возбуждающего излучения. В красном канале интенсивность излучения люминесценции отсутствовала.

Результаты исследований показали, что при дополнительной подсветке люминофора ЛСИД-560 белым светодиодом было получено изображение, в котором, наблюдалось преобразование излучения люминофором в широком диапазоне. Распределение интенсивности в канале синего цвета для люминофора ЛСИД-560 было наименее информативным. Падение интенсивности возбуждающего освещения на картине фазовой когерентной микроскопии в результате поглощения и блики можно ассоциировать с кристаллами люминофора. В профиле распределения интенсивности люминесценции видны границы микрокристалла с поперечным размером 4 мкм.

Таким образом, данные, полученные в результате когерентной фазовой микроскопии, позволяют произвести качественную и количественную оценку структуры зерна люминофора, которые могут быть использованы для дальнейших исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00079, <https://rscf.ru/project/23-29-00079/>.

#### **Список литературы**

1. А.А. Скворцов, В.В. Рыбин, С.М. Зуев. Особенности электростимулированного разрушения алюминиевой металлизации при наличии диэлектрических ступенек на поверхности кремния. Письма в ЖТФ. 2010. Т.36. №6. С. 73-79.
2. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко. Нестационарные фазовые переходы в системах металлизаций кремниевых структур. Микроэлектроника. 2016. Т.45. №3. С. 227-234.
3. S.M. Zuev, A.M. Fironov, D.O. Varlamov, V.V. Kuksa. The search of new diagnosing and predicting methods to the thermomechanical and strength characteristics of the component base of control systems for unmanned vehicles of the “smart city” based on 5G technologies. Journal of Physics: Conference Series. 2019. №1347. P. 783-787. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012122.
4. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, D.O. Varlamov, P.A. Skvortsov, M.R. Rybakova. Behavior of contacts based on a thin-film Al-Ti system on silicon under conditions of annealing in thermal shock mode. Asia Life Sciences. 2019. №21(1). P. 655-622.
5. B. Bhaduri, H. Pham, M. Mir, G. Popescu. Diffraction phase microscopy with white light. Optics letters. 2012. №37(6). P. 4–6. DOI:10.1364/OL.37.001094.

**СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА:  
ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

6. M. Fanous, M. P. Caputo, Y. Jae Lee, L. A. Rund, C. Best-Popescu, M.E. Kandel, R.W. Johnson, T. Das, M. J. Kuchan, G. Popescu. Quantifying myelin content in brain tissue using color Spatial Light Interference Microscopy (cSLIM). PLOS ONE November. 2020. P. 13.
7. Z. Wang, L. Millet, M. Mir, H. Ding, S. Unarunotai, J. Rogers, et al. Spatial light interference microscopy (SLIM). Optics express. 2011. №19(2). P. 16–26. DOI: 10.1364/OE.19.001016.
8. С.М. Зуев, Д.О. Варламов, В.В. Кукса. К анализу характеристик лазерного осветительного устройства. Приборы и техника эксперимента. 2021. № 6. С. 57-62.

УДК 528.029.67

## РАЗРАБОТКА ТРЕБОВАНИЙ К ИСТОЧНИКАМ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ РЕЗЕРВУАРНЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ИСКУССТВЕННЫХ ФОТОННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

**Шабельник К.В.**

аспирант, 2 курс, ИПТИП, кафедра оптико-электронных приборов и систем, РТУ МИРЭА

**Белкин М.Е.**

д.т.н., профессор, ИПТИП, кафедра оптико-электронных приборов и систем, РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа посвящена развитию высокоэффективных технологий создания нового класса интенсивно развивающихся в мире систем искусственного интеллекта на базе фотонных нейронных сетей, одним из наиболее перспективных подходов к построению которых считается парадигма обработки временной информации с использованием, так называемых, резервуарных вычислений. Рассматриваются варианты построения структурной схемы современной резервуарной вычислительной системы. С целью ее оптимальной реализации разработан набор технико-экономических требований к полупроводниковому источнику когерентного оптического излучения, являющемуся ключевым элементом данной схемы, и проведено сравнение параметров современных лазерных излучателей.*

***Ключевые слова:** источник оптического излучения, резервуарная вычислительная система, фотонная нейронная сеть.*

## DEVELOPMENT OF REQUIREMENTS TO OPTICAL EMITTING SOURCES FOR RESERVOIR COMPUTING SYSTEMS OF ARTIFICIAL PHOTONIC NEURAL NETWORKS

**Shabelnik K.V.**

Postgraduate student, 2<sup>nd</sup> year, Institute of Prospective Technologies and Industrial Programming, Department of Optoelectronic devices and systems, MIREA – Russian Technological University

**Belkin M.E.**

Dr. Sc., professor, Institute of Prospective Technologies and Industrial Programming, Department of Optoelectronic devices and systems, MIREA – Russian Technological University

***Annotation.** The work is devoted to the development of highly efficient technologies for creating a new class of intensively worldwide progressing artificial intelligence systems based on photonic neural networks, one of the most promising approaches to the design of which is the paradigm of processing temporal information using so-called reservoir computing. The variants of engineering a*



*block diagram of a modern reservoir-computing system are considered. For the purpose of its optimal implementation, a set of technical and economical requirements for a semiconductor source of coherent optical radiation, which is a key element of these flowcharts, has been developed.*

**Keywords:** optical emitting source, reservoir-computing system, photonic neural network.

## **1. Введение**

Резервуарные вычислительные системы (РВС), первоначально называемые сетью экзосостояний или машиной с жидким состоянием, представляют собой парадигму обработки временной информации, созданную на основе модели человеческого мозга [1]. Данный процесс включает в себя изучение интерпретации «считывания» нелинейных переходных процессов для разработанных многомерных динамик, когда последняя возбуждается информационным сигналом, подлежащим компьютерной обработке. Новая вычислительная парадигма основана на методах рекуррентных нейронных сетей и машинного обучения. В начале текущего столетия предложенный подход был реализован в фотонном исполнении нелинейной динамической системы, что открыло путь к развитию сверхширокополосных фотонных нейронных сетей (ФНС), обеспечивающих быстрое и надежное распознавание устной речи, рукописных текстов, изображений и других сложных объектов [2-5]. Высокая вычислительная эффективность продемонстрирована, например, в задачах распознавания речи [6]. Скорость распознавания достигает 1 млн. слов в секунду при крайне малом уровне ошибок в словах.

Целью статьи является разработка технико-экономических требований к источникам когерентного оптического излучения для РВС, базирующихся на оптико-электронном принципе построения. Статья организована следующим образом: раздел 2 будет посвящён принципам и вариантам построения современной фотонной РВС; в разделе 3 будет рассмотрена разработка технических и экономических требований к источникам оптического излучения; а в разделе 4 обобщаются результаты и описываются дальнейшие работы в данном направлении.

## **2. Принципы и варианты построения современной фотонной резервуарной вычислительной системы**

Резервуарные вычислители исследуются и разрабатываются мировыми научными сообществами нейросетевых вычислений, когнитивных наук о мозге и машинного обучения, а также сообществами нелинейной физики и нелинейной динамики. Ниже будет приведено качественное описание принципов резервуарных вычислений в конкретном контексте их реализации на базе многомерной инерционной нелинейной динамики.

### **2.1. Стандартная модель**

Важной вычислительной концепцией, используемой в резервуарных вычислениях, является нелинейное динамическое расширение обрабатываемой информации в фазовое пространство более высокой размерности так, чтобы могло быть эффективно применено простое линейное считывание этого расширения и обработка с использованием параллельных вычислений [5]. На рис. 1 схематично показано, как информация кодируется и вводится в нелинейную динамическую систему. А именно, в динамическом резервуаре запускаются переходные процессы, затем выполняется операция линейного считывания так, чтобы можно было извлечь и вычислить ожидаемое решение. Это линейное считывание концептуально осуществляется с целью нахождения в фазовом пространстве резервуара гиперплоскости, местоположение которой характерно для вычисляемой задачи. Нахождение этой гиперплоскости является целью

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

процедуры обучения, которая заключается в извлечении оптимизированных величин, характеризующих уравнение гиперплоскости, то есть коэффициентов линейной комбинации, оперирующей координатами в фазовом пространстве во время переходной динамики. На рисунке приняты следующие обозначения:  $W^I$  – маска ввода данных, выполняющая операцию распределения входной информации по узлам резервуарных вычислений;  $W^N$  – матрица динамически нелинейных узлов;  $W^R$  – функция считывания, выполняющая операцию извлечения вычисленных выходных данных из состояний узла;  $f(x)$  – характеристика нелинейного преобразования в контуре обратной связи;  $h(x)$  – линейная импульсная характеристика контура. Остальные обозначения будут понятны из дальнейшего описания.

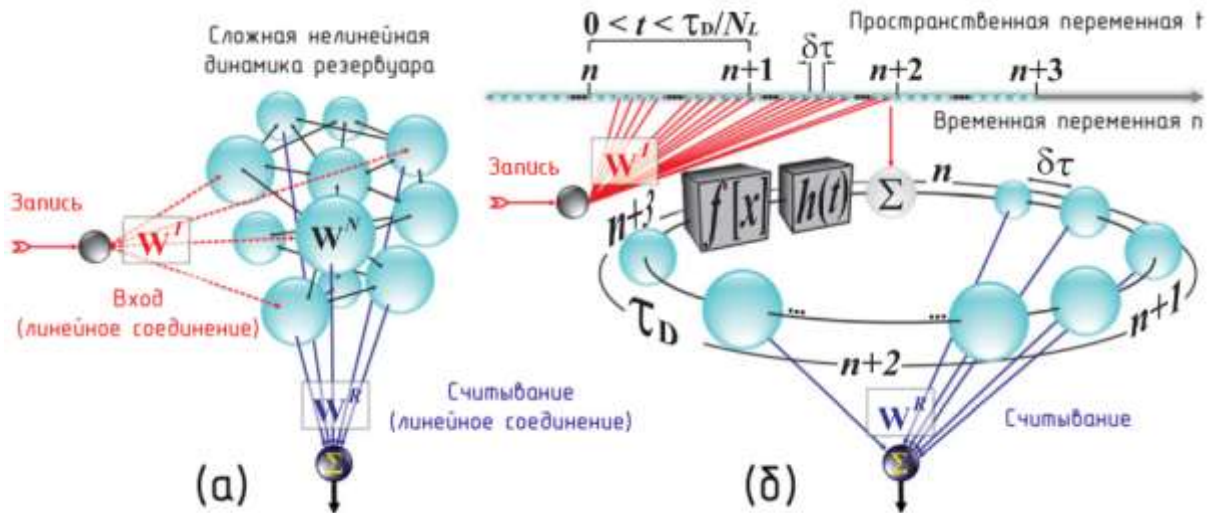


Рис. 1. Принципы построения резервуарного вычислителя.

а) Пространственно расширенная динамическая сеть узлов; б) Нелинейная динамическая структура с задержками в контуре обратной связи, эмулирующая виртуальные узлы, адресация которых реализуется посредством временного мультиплексирования

В классической сети, образованной  $K$  пространственно распределенными узлами  $x(n) = [x_1(n), \dots, x_k(n), \dots, x_K(n)]^T$ , дискрет временной динамики сети (по мере увеличения  $n$ ) предполагает связь каждого узла с другими по сети соединений  $W^N$ . В дополнение к внутренней динамике сеть РВС также развивается благодаря входной информации, подлежащей обработке. Ввод информации регулируется матрицей  $W^I$ . Этот результат приводит к динамике сети для каждого узла с амплитудой  $x_k$  в момент времени  $n$ , которая может быть выражена следующим образом:

$$x_k(n) = f_{NL} \left[ \sum_{j=1}^K w_{kj}^N x_j(n-1) + \sum_{q=1}^Q w_{kq}^I x_q(n) \right] \quad (1),$$

где  $f_{NL}$  – нелинейная чувствительность узла к накопленным стимулам, поступающим как от внутренних соединений РВС, так и от соединений с входной информацией. Наиболее часто используемой формой для представления  $f_{NL}$  является функция тангенса, также известная как сигмовидная функция. При таком формализме операция считывания, извлекающая вычисленный сигнал  $M$ -мерного решения  $y(n)$ , состоит в линейной комбинации состояний узла:

$$y_m(n) = \sum_{k=1}^K w_{mk}^R x_k(n) \quad (2)$$

В отличие от стандартных подходов к вычислениям с использованием рекуррентных нейронных сетей, обучение в РВС обычно получается в результате быстрой регрессионной операции, которая всегда сходится [3].

2.2. Резервуарная вычислительная система, основанная на дифференциальной динамике с запаздыванием

Впоследствии вместо описанной выше разделенной пространственно-временной архитектуры, состоящей из динамической сети взаимосвязанных узлов, было предложено использовать инерционную нелинейную динамику (ИНД) [3]. Данное аппаратное решение, особенно привлекательно, когда речь идет о фотонной реализации РВС, для которой высокоскоростные оптоэлектронные устройства потенциально могут обеспечить беспрецедентную скорость обработки в практически бесконечномерном фазовом пространстве [5]. Чтобы проиллюстрировать действие ИНД, рассмотрим простейшую скалярную модель для систем с запаздыванием следующего вида:

$$\tau x(t) = -x(t) + f_{NL}[x(t - \tau_D)] \quad (3)$$

где  $\tau_D$  – временная задержка, а  $\tau$  – характерное время отклика, ограничивающее максимально быстрые временные масштабы, допустимые в колебательном контуре. В обычном случае «большой задержки», когда  $\tau \ll \tau_D$ , который хорошо известен тем, что позволяет создавать хаотические аттракторы высокой размерности [4], бесконечномерный характер такой инерционной динамической системы может быть прямо объяснен типом начальных условий, фактически требуемых для однозначного определения данной траектории. Она состоит из функционала  $x(t)$  при  $t \in [-\tau_D, 0]$ , принадлежащего бесконечномерному пространству.

### 2.3. Выводы

Из проведенного краткого рассмотрения можно сделать следующие выводы.

1) Центральная часть РВС представляет собой нелинейную рекуррентную динамическую систему, приводимую в действие одним или несколькими входными сигналами. Ключевым моментом, лежащим в основе его работы, заключается в том, что реакция резервуара на входной сигнал, то есть то, как внутренние переменные зависят от текущих и ранее записанных входных данных, реализуется в форме вычислений. Опыт показывает, что во многих случаях вычисления, выполняемые РВС, могут быть чрезвычайно разнообразными с наличием большого числа внутренних переменных (состояний). Точная архитектура РВС не является существенной: например, в некоторых работах РВС близко имитирует взаимосвязи и динамику биологических нейронов в мозге [6], но возможны многие другие архитектуры.

2) Чтобы добиться качественных вычислений при входных сигналах, зависящих от времени, РВС должна быть способна вычислять большое количество различных функций своих входных сигналов. То есть, она должна быть достаточно объемной, и ее отклики должны зависеть не только от текущих входных данных, но и от входных данных до некоторого конечного времени в прошлом.

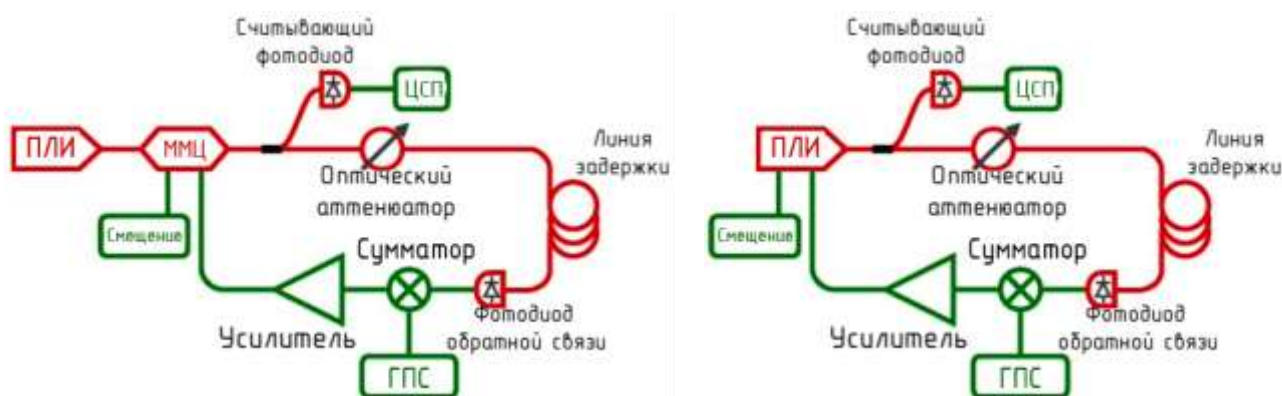
3) Резервуарные вычисления – это универсальная и гибкая концепция, что следует из двух ключевых моментов: а) детали схемы реализации самого резервуара не так важны, за исключением динамического нелинейного режима, который может быть настроен с помощью некоторого набора глобальных параметров; б) единственной частью системы, которая обучается, является линейный выходной слой. Благодаря такой вычислительной гибкости описан-

ные РВС поддаются большому количеству экспериментальных реализаций, например для таких задач, как прогнозирование временных рядов, выравнивание нелинейных каналов или распознавание речи [2].

### 3. Разработка требований к источникам оптического излучения

Как следует из предыдущего раздела, в схеме РВС должны быть реализованы следующие операции: нелинейное динамическое преобразование входного электрического сигнала и переменная временная задержка обрабатываемого сигнала. В фотонной РВС они реализуются в оптическом диапазоне. А именно, первая операция выполняется в электрооптическом преобразователе (ЭОП), а вторая – в многоотводной оптической линии задержки (ОЛЗ). Используя полувековой опыт построения волоконно-оптических систем передачи (ВОСП) [7], которые в настоящее время достигли зрелости, являясь основной средой сверхскоростной передачи информации в отрасли телекоммуникации, можно с уверенностью определить, что и в данном случае в качестве ЭОП должен применяться либо электрооптический модулятор (ЭОМ), либо полупроводниковый лазерный излучатель (ПЛИ), а в качестве ОЛЗ – одномодовое оптическое волокно соответствующей протяженности.

Упрощенные варианты структурной схемы экспериментальной установки для исследования фотонной РВС приведены на рис. 2. В частности, на рис. 2 (а) приведена схема с внешней модуляцией интенсивности излучения ПЛИ, где в качестве ЭОП служит оптический модулятор Маха-Цандера (ММЦ). Кроме того, на рис. 2 (б) приведена схема с непосредственной модуляцией по интенсивности излучения, где в качестве ЭОП используется непосредственно ПЛИ.



а) Схема с внешней модуляцией  
модуляцией

б) Схема с непосредственной

Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

В общем, показанные на рисунке схемы представляют собой замкнутый оптико-электронный контур, где красным цветом обозначены оптические и оптоэлектронные компоненты, включающие ПЛИ, ММЦ, оптический аттенюатор, волоконную ОЛЗ и два фотодиода, с помощью которых осуществляется обратное оптико-электрическое преобразование, а зеленым – электрические компоненты, включающие узел постоянного смещения, электронный усилитель, пассивный сумматор электрических сигналов, а также два стандартных измерительных прибора: генератор произвольных сигналов (ГПС) и цифровой сигнальный процессор (ЦСП),

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

соответственно выполняющие функции формирования входного сигнала и обработки выходного сигнала фотонной РВС. Детальное сопоставление двух приведенных на рис. 2 вариантов построения фотонных РВС показывает их высокую идентичность. То есть можно предположить, что они обладают сравнительно одинаковыми ключевыми параметрами. Следовательно, основное преимущество схемы с непосредственной модуляцией (см. рис. 2 (б)) заключается в ее экономичности, поскольку для ее реализации не требуется ЭОМ – самый дорогостоящий оптоэлектронный компонент. Более того, значительные потери в ЭОМ, составляющие 5-7 дБ, приводят к необходимости существенного увеличения выходной оптической мощности стоящего перед ним ПЛИ (см. рис. 2 (а)), что также приводит к увеличению себестоимости РВС. Таким образом, оптимальным вариантом построения фотонной РВС с точки зрения будущей практической применимости можно считать схему с непосредственной модуляцией, и дальнейшее рассмотрение будет связано с выбором оптимального источника оптического излучения для ее реализации.

В настоящее время известны два класса ПЛИ: лазер с торцевым излучением (ПЛТИ) и лазер с поверхностным излучением (ПЛПИ). Наиболее широко применяемыми представителями первого класса являются развитые еще в прошлом столетии лазеры с резонатором Фабри-Перо и лазеры с распределенной обратной связью (ЛРОС) [8]. Первый из них при модуляции тока инжекции цифровым сигналом переходит в многочастотный режим, поэтому уже не применяется в современных ВОСП. Второй – остается одночастотным, иначе «динамически одночастотным», в связи с чем получил самое широкое распространение в современных высокоскоростных цифровых ВОСП. Кроме того, в 90-х годах прошлого столетия за рубежом началось интенсивное развитие второго класса: поверхностно-излучающих лазеров с вертикальным каналом распространения излучения в микрорезонаторе. (ПИЛ). В связи с его достоинствами по сравнению с ЛРОС, например, малой мощностью потребления, экономичностью производства, более слабой температурной зависимостью энергетической характеристики, применение данного лазера является одним из перспективных направлений развития локальных волоконно-оптических сетей различного назначения. Подробно достоинства, недостатки, основные параметры и режимы работы ПИЛ описаны в [9].

Результаты разработки конкретных технико-экономических требований к источнику оптического излучения фотонной РВС, построенной по схеме рис. 2 (б), и сравнительного анализа типичных параметров примененных в ней ПЛТИ или ПЛПИ представлены в табл. 1.

*Таблица 1. Требования к источнику оптического излучения*

	Требование к параметру источника		Типичные параметры	
			ПЛТИ	ПЛПИ
Технические	Рабочий спектральный диапазон, нм	1530-1565	1530-1565	1530-1565
	Пороговый ток, мА	Не более 10	10	2
	Крутизна электрооптического преобразования, мВт/мА	Не менее 0,2	0,15	0,25
	Выходная оптическая мощность в рабочем режиме, мВт	Не менее 3	20	3
	Полоса прямой модуляции, ГГц	Не менее 10	20	18

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

	Ширина линии излучения, МГц	Не более 1	0,5	1,0
	Мощность потребления в рабочем режиме, Вт	Минимальная	0,2	0,02
	Температурная зависимость энергетической характеристики, мВт/°С	Не более 0,1	0,1	0,06
	Относительный шум интенсивности, дБн/Гц	Не более -140	-150	-145
	Фазовый шум на частоте 2,5 ГГц при отстройке 10 кГц, дБм/Гц	Не более -120	-130	-125
Экономические	Стоимость, USD	Минимальная	1500	800

### 4. Заключение

Рассмотренные в статье критерии выбора источника оптического излучения для фотонных резервуарных систем и результаты сравнения двух вариантов их построения показали, что оптимальной является схема с непосредственной модуляцией и что при использовании в ней полупроводникового лазера с поверхностным излучением обеспечивается примерно в два раза меньшая стоимость и температурная зависимость энергетической характеристики, а также на порядок меньшая мощность потребления при сравнимых остальных технических параметрах. Таким образом, данный источник оптического излучения является оптимальным кандидатом для применения в будущих резервуарных вычислительных системах искусственных фотонных нейронных сетей.

В общем, гибкость фотонных резервуарных вычислений и их успех в решении сложных задач классификации делают их многообещающим способом реализации вычислений в физических системах, отличных от цифровой электроники. В частности, это может обеспечить инновационные решения для сверхбыстрых вычислений или вычислений со сверхнизким энергопотреблением.

В плане практического применения, данная работа представляется существенным шагом к созданию отечественного оборудования для будущих сверхскоростных оптических вычислительных систем на базе фотонных нейронных сетей. В дальнейшей работе по данной тематике предполагается разработка и исследование фотонной резервуарной вычислительной системы на базе схемы непосредственной модуляции отечественного полупроводникового лазера с поверхностным излучением, подготовленного к серийному производству АО «ОКБ-Планета», Новгород.

### Список использованных источников

1. Jaeger H., Lukosevicius M., Popovici D. and Siewert U. Optimization and applications of echo state networks with leaky-integrator neurons. *Neural Networks*. 2007, v. 20, p. 335–352.
2. Larger L., Soriano M. C., Brunner D., Appeltant L., Gutiérrez J. M., Pesquera L., Mirasso C.R., and Fischer I. Photonic Information Processing beyond Turing: An Opto-electronic Implementation of Reservoir Computing. *Optics Express* 2012, v. 20, p. 3241.
3. Duport F., Schneider B., Smerieri A., Haelterman M., and Massar S. All-Optical Reservoir Computing. *Optics Express*, 2012, v. 20, p. 22783.

**СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА:  
ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

4. Paquot Y., Duport F., Smerieri A., Dambre J., Schrauwen B., Haelterman M., and Massar S. Optoelectronic Reservoir Computing, *Science Reports*, 2012, v. 2, p. 287.
5. Brunner D., Soriano M. C., Mirasso C. R., and Fischer I. Parallel Photonic Information Processing at Gigabyte per Second Data Rates Using Transient States. *Nature Communication*, 2013, v. 4, p. 1364.
6. Triefenbach F., Jalalvand A., Schrauwen B. and Martens J. Phoneme recognition with large hierarchical reservoirs. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2010, v. 23, p. 1–9.
7. Фриман Р. Волоконно-оптические системы связи: Пер. с англ./ Под ред. Н.Н. Слепова - М.: Техносфера, 2006. – 496 с.
8. Физика полупроводниковых лазеров: Пер. с японск. /Под ред. В. Л. Величанского. – М. Мир, 1989. – 310 с.
9. Белкин М. Е., Яковлев В. П. Викселоника – новое направление оптоэлектронной обработки радиосигналов. *Электроника НТБ*, 2015, № 3, с. 92-112.

УДК 681.782.473

## МЕТОДЫ ИМИТАЦИИ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Емельянов А.М.**

бакалавр группы ЭЛБО-01-20, кафедры оптико-электронных приборов и систем, института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Ширяев М. А.**

преподаватель лаборатории радиоэлектронных средств детского технопарка «Альтаир»  
РТУ МИРЭА

**Гасин А.С.**

бакалавр группы ЭЛБО-01-20, кафедры оптико-электронных приборов и систем, института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Зеневич Г.А.**

бакалавр группы ЭЛБО-01-20, кафедры оптико-электронных приборов и систем, института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Сможный А.М.**

бакалавр группы ЭЛБО-01-20, кафедры оптико-электронных приборов и систем, института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация.** Работа включает в себя обобщение и анализ существующих на данный момент концепций и готовых технологий по реализации систем имитации солнечного излучения, преимущественно для использования в качестве искусственного освещения растений. Описаны основные аспекты их разработки, подробно рассмотрены несколько вариантов подобных конструкций. С помощью программы TracePro Expert исследованы параметры одной из таких систем и сделаны выводы касательно перспективы её применения в проекте собственной разработки.*

***Ключевые слова:** имитация солнечного излучения, фоточувствительность растений, распределение света, спектральная характеристика, светодиоды.*

## SOLAR RADIATION SIMULATION METHODS

**Emelyanov A.M.**

bachelor group ELBO-01-20, Department of Optoelectronic Devices and Systems, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Shiryayev M.A.**

teacher of the laboratory of radio-electronic means of the children's technopark «Altair»  
RTU MIREA

**Gasin A.S.**

bachelor group ELBO-01-20, Department of Optoelectronic Devices and Systems, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Zenevich G.A.**

bachelor group ELBO-01-20, Department of Optoelectronic Devices and Systems, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Smozhny A.M.**



bachelor group ELBO-01-20, Department of Optoelectronic Devices and Systems, Institute of Advanced Technologies and Industrial Programming RTU MIREA

**Annotation.** *The article includes a generalization and analysis of currently existing concepts and ready-made technologies for the implementation of solar radiation simulation systems, mainly for use as artificial lighting of plants. The main aspects of their development are described, several variants of such constructions are considered in detail. With the help of the TracePro Expert program, the parameters of one of these systems were investigated and conclusions were drawn regarding the prospects of its application in a self-developing project.*

**Keywords:** *imitation of solar radiation, photosensitivity of plants, light distribution, spectral characteristics, LEDs.*

Имитация естественного солнечного света с возможностью динамического контроля его параметров в системах искусственного освещения растений уже довольно долгое время является актуальной темой для научных исследований и инженерных разработок. Появление и массовое распространение светодиодов как компактных, экономичных и обладающих узким спектром источников света заметно упростило техническое решение этой задачи и только увеличило интерес к данному направлению.

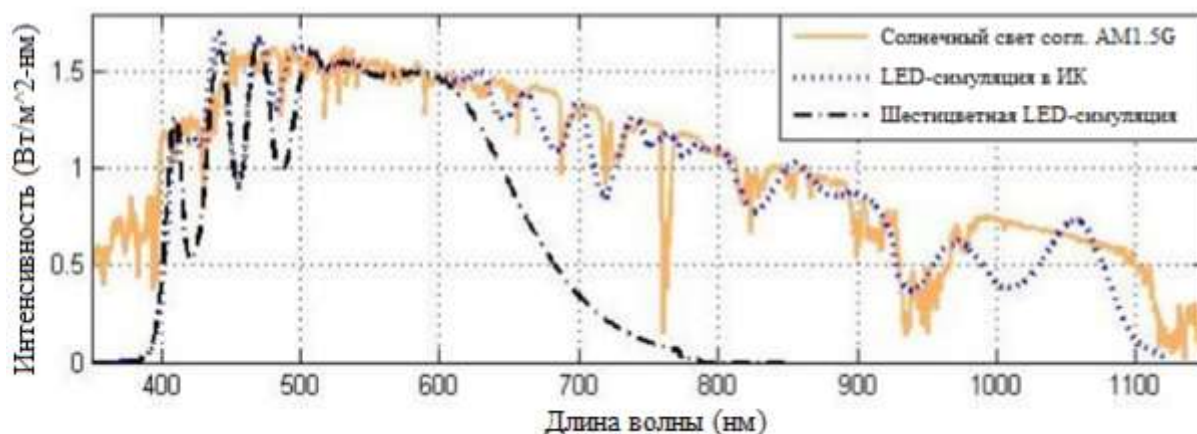
Причины такой тенденции различны. Во-первых, симулирование солнечного света позволяет выращивать культуры в местах, где условия внешнего естественного освещения не подходят для их полноценного развития, а также где оно в принципе отсутствует. Экономическая выгода от использования таких систем для неприспособленных к конкретному локальному климату растений в качестве альтернативы их транспортировки из других регионов очевидна. Во-вторых, применение искусственного освещения позволяет растить культуры, не беспокоясь о тех или иных непредсказуемых природных факторах, способных негативно отразиться на их росте и созревании, а также, в случае растений умеренного климата, не ограничиваться сезонными рамками и планомерно выращивать их круглый год. И, наконец, в-третьих, задавая те или иные параметры искусственных источников света, можно добиваться изменения определённых физиологических свойств растения: ускорять или замедлять рост как отдельных его органов [1,2], так и всего организма в целом, влиять на скорость биохимических реакций [3], в том числе фотосинтеза [4], повышать показатели устойчивости к различным неблагоприятным факторам окружающей среды. Такие манипуляции представляют собой не только сугубо практический, но и научный интерес.

Однако, несмотря на кажущуюся простоту, реализация систем имитации солнечного света является довольно трудной технической задачей, в том числе и их теоретический расчёт. Дополнительно усложняет ситуацию тот факт, что являющиеся важнейшими для большинства растений красный, оранжевый, синий и фиолетовый области спектра в зависимости от заданной интенсивности оказывают различные эффекты на их жизнедеятельность [5-7]. Так, проведённые относительно недавно эксперименты [1,2], где растение в течение двух недель подвергалось воздействию монохроматических синего и красного освещений, а также их смесью в различных пропорциях, показывают, что даже не столь значительные изменения спектрального состава излучения могут оказывать сильное воздействие на показатели роста отдельных органов культуры, в данном случае на удлинение и уширение листьев, что приводило к изменению их формы на более плоскую или, наоборот, к скручиванию. Именно поэтому при разработке системы искусственного освещения крайне важно уделить

внимание тщательному подбору спектральных параметров используемых источников света в зависимости от конкретного выращиваемого растения.

Существует два способа определения спектральной характеристики естественного солнечного света для его дальнейшего воспроизведения. Первый вариант заключается в том, что за основу берётся некоторый определённый и утверждённый ранее стандарт солнечного света, усреднённый для определённой широты и/или конкретной местности [8]. Во втором методе данные о солнечном свете собираются самостоятельно с помощью специального оборудования, после чего аппроксимируются в необходимых временных интервалах и полученный таким образом результат используют в дальнейшей работе [4]. Преимуществом первого, очевидно, является его простота для разработчика непосредственно самой системы источников света, в то время как второй позволяет, во-первых, за неимением стандарта для конкретной местности определить его самостоятельно, а, во-вторых, выбрать абсолютно любые временные промежутки аппроксимации, чем более точно приближает симуляцию к реальности. Однако минусом является переменчивость самой погоды – среди полученных данных могут быть нежелательные и слишком выбивающиеся из средних значений.

Как бы то ни было, зная спектральную характеристику естественного солнечного света, его необходимо каким-либо образом воспроизводить. Подбираются искусственные источники света такие, что образуемая ими спектральная характеристика оказывается максимально приближённой к эталонной (рис. 1). Как уже было оговорено выше, по ряду объективных причин при разработке таких систем в подавляющем большинстве случаев используются светоизлучающие диоды, а, если быть точнее, совокупность светодиодов [9], максимальные значения излучения которых приходятся на пики чувствительности белков и других участвующих в физиологических процессах биохимических соединений [5-7]. Применение других источников света (например, газоразрядных и натриевых ламп) для различных специфических ситуаций вполне возможно, но такое решение, как правило, повышает себестоимость установки и процесса выращивания культуры в целом [8].



*Рис. 1 Спектральная характеристика симуляции солнечного света, приближенной к стандарту AM1.5G, состоящей из шести групп монохромных светодиодов с перспективой включения в проект одной группы ИК-светодиодов [9].*

Следующей проблемой на пути к созданию оптимальной системы искусственного освещения растений является равномерное распределение света от используемых источников с различными длинами волн по площади. Здесь среди вариантов реализации конструкции оптической системы единого консенсуса также нет: различаются как сам набор преломляющих и

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

отражающих элементов, так и способ их расчёта и моделирования. В общем случае суть их заключается в том, чтобы смешать лучи от используемых источников между собой и затем равномерно распределить на зону выращивания культуры. Среди наиболее технологически продвинутых решений можно выделить тенденцию к использованию рефлекторных поверхностей, устроенных таким образом, чтобы перенаправлять все лучи от источников в пределах необходимой площади, чем обеспечивается высокий КПД такой системы и желаемое равномерное распределение света [4,10].

Идея распределения света от источника с помощью параболической отражающей поверхности (рис. 2) в целом удовлетворяет условиям поставленной задачи: свет отражается и тем самым перенаправляется на установленную в фокусе освещаемую поверхность. Меняя геометрию самого зеркала, а также расстояние от него до поверхности, можно добиться наилучшего результата освещения площади [10]. Однако в рассмотренном случае использовались точечные источники света, лучшим из которых по параметрам оказалась ксеноновая газоразрядная лампа. Применение этой же схемы для матрицы или просто группы светодиодов приведёт к тому, что фокусы для отдельных светодиодов не будут совпадать между собой и, как следствие, полного равномерного перемешивания наблюдаться не будет, что в принципе не является критичным для среднестатистических систем.

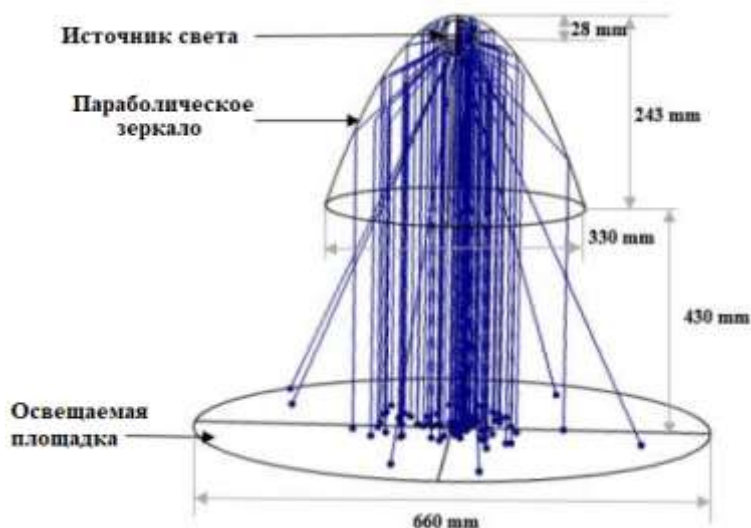
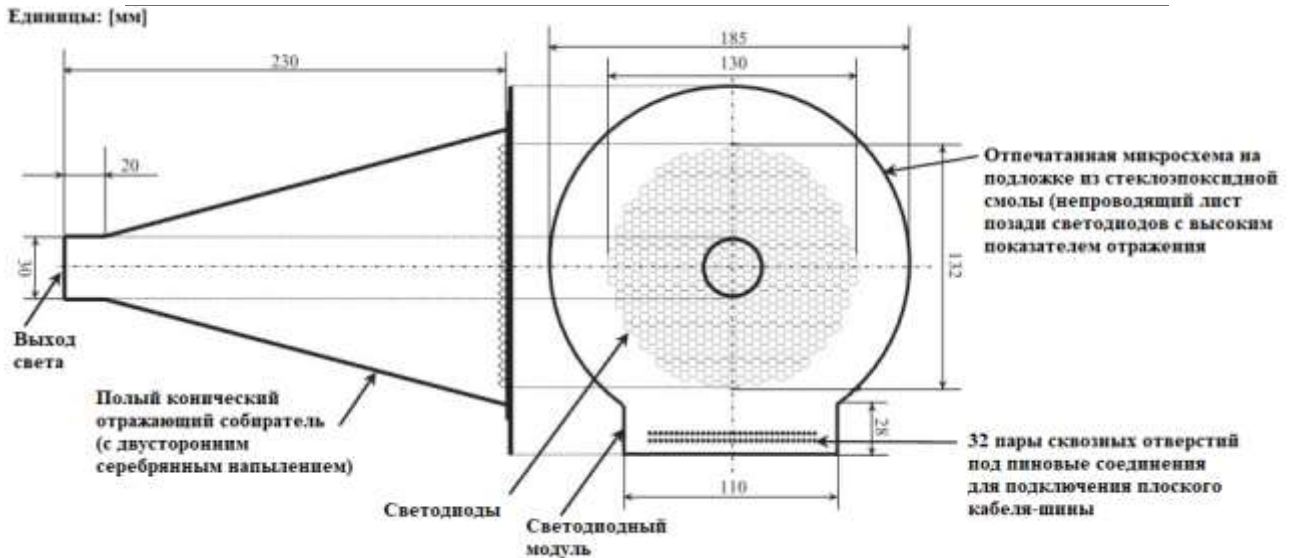


Рис. 2 Использование параболического отражателя в качестве рефлектора для освещения поверхности точечным источником света [10].

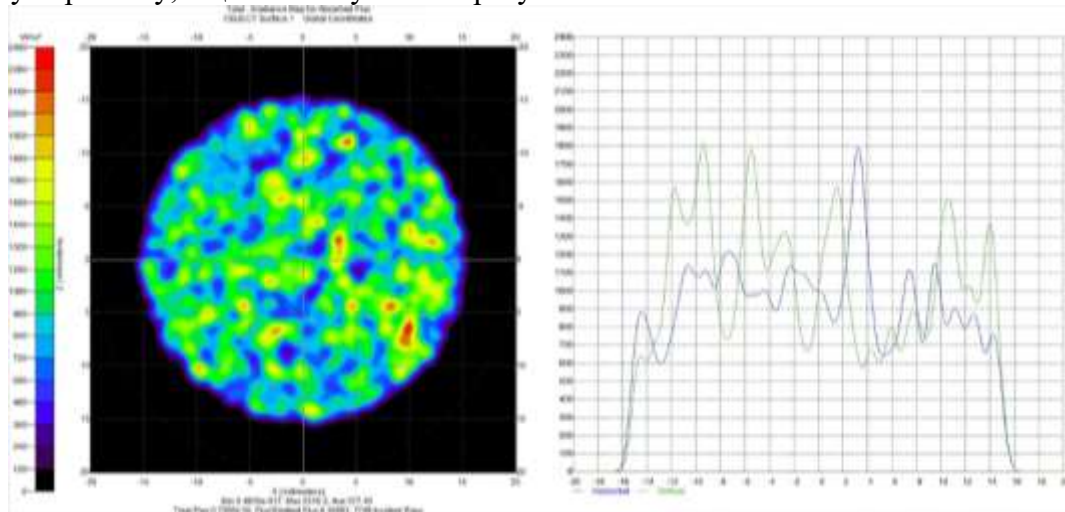
Для точных научных исследований, и в целом для достижения лучшего результата равномерного перемешивания света и его распределения по поверхности, можно использовать систему, состоящую из отражающего конуса с углом порядка 20 градусов, оканчивающимся узким горлышком с параллельными стенками (рис. 3).



*Рис. 3 Конструкция конического отражателя для смешивания света от светодиодной матрицы [11].*

Из всех рассмотренных аналогов данная конфигурация является наиболее удачной как по конструкции, так и по своим характеристикам. Прежде чем использовать подобную схему в разрабатываемой нами системе имитации солнечного излучения, необходимо более детально изучить её основные параметры.

С помощью компьютерной программы TracePro Expert, предоставляющей обширный инструментарий для проектирования и анализа оптических систем, нами была воссоздана 3D-модель данной установки и рассчитано распространение света по освещаемой площадке диаметром 30 мм. Построены график распределения освещённости (рис. 4), его трёхмерная визуализация для большей наглядности (рис. 5), а также диаграмма, отражающая распределение света по длинам волн (рис. 6). Несмотря на ограничения производительности расчёта из-за технических ограничений используемого компьютера, приводящие к условному приближительному пересчёту, в целом полученные результаты весьма показательны.



*Рис. 4 График распределения освещённости.*

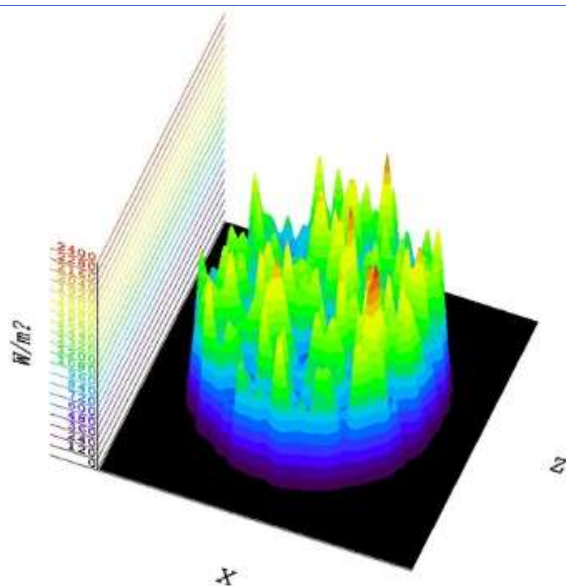


Рис. 5 Трёхмерная визуализация графика распределения освещённости.

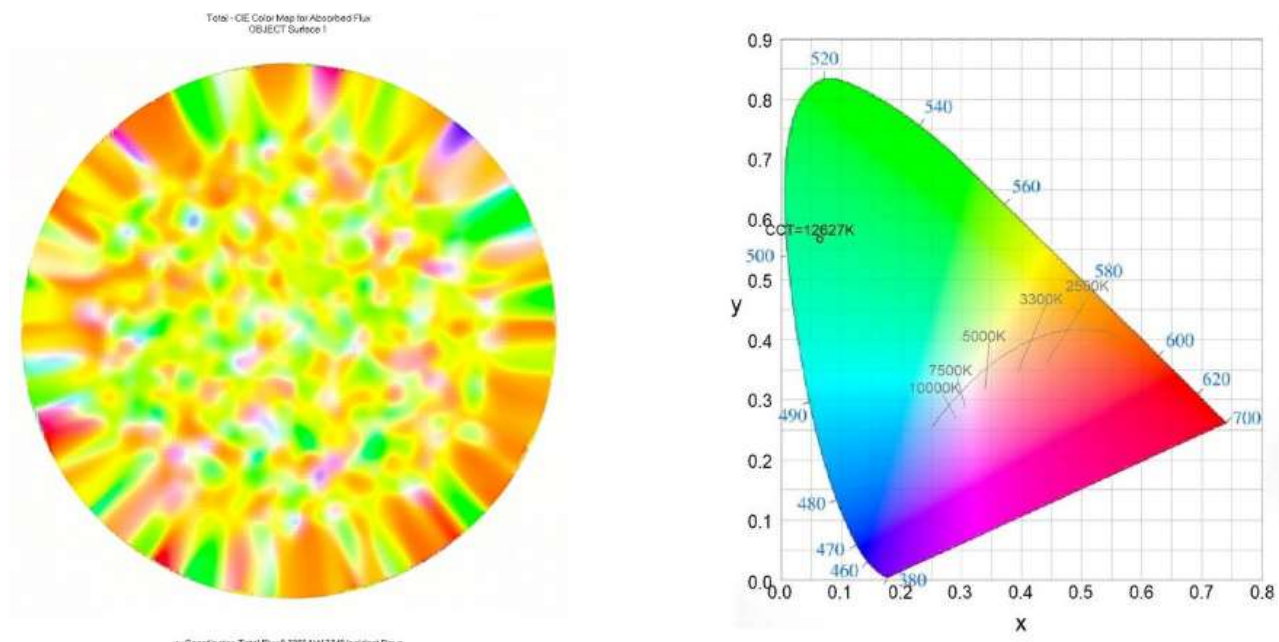


Рис. 6 Диаграмма распределения света по длинам волн.

Стоит отметить, что полученный график распределения света по длинам волн объективным считать нельзя в том числе из-за ограниченного числа рассчитываемых лучей, однако его можно использовать при сравнении с другими оптическими системами как качественную оценку.

В нашем проекте мы планируем использовать квадратную площадку под посадку растения 270×270 мм. Размер же используемой здесь площадки подобран авторами разработки исходя из того, чтобы проводить имитацию солнечного излучения в локальном органе растения для проведения тех или иных экспериментов, а не освещать его полностью [11]. Соответственно, использовать такую схему в готовом или даже отмасштабированном виде не представляется реалистичным.

## СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

В будущем планируется рассчитать аналогичным образом различные варианты собирающих оптических систем под непосредственно наши условия и провести сравнения их как между собой, так и с рассмотренной выше конструкцией.

### Список использованных источников:

1. Jishi T., Matsuda R., Fujiwara K. Manipulation of Intraday Durations of Blue- and Red-Light Irradiation to Improve Cos Lettuce Growth // *Frontiers*. Section: "Plant Science" – 2021. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.778205>
2. Jishi T., Matsuda R., Fujiwara K. Blue Light Monochromatic Irradiation for 12 Hours in Lighting Pattern with Combinations of Blue and Red Light Elongates Young Cos Lettuce Leaves and Promotes Growth under High Daily Light Integral // *Frontiers*. Section: "HortScience" – 2021. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI15959-21>
3. Yu L., Matsuda R., Fujiwara K. Estimating Light Acclimation Parameters of Cucumber Leaves Using Time-Weighted Averages of Daily Photosynthetic Photon Flux Density // *Frontiers*. Section: "Plant Science" – 2021. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.809046>
4. Matsuda R., Ito H. Fujiwara K. Effects of Artificially Reproduced Fluctuations in Sunlight Spectral Distribution on the Net Photosynthetic Rate of Cucumber Leaves // *Frontiers*. Section: "Plant Science" – 2021. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.675810>
5. Hogewoning, S., Trouwborst, G., Maljaars, H., Poorter, H., Van Ieperen, W., Harbinson, J. Blue light dose-responses of leaf photosynthesis, morphology, and chemical composition of *Cucumis sativus* grown under different combinations of red and blue light // *Journal of Experimental Botany*. Section: "Volume 61, Issue 11, June 2010, Pages 3107–3117" – 2010. <https://doi.org/10.1093/jxb/erq132>
6. Terashima, I.; Fujita, T.; Inoue, T.; Chow, W.S.; Oguchi, R. Green Light Drives Leaf Photosynthesis More Efficiently than Red Light in Strong White Light: Revisiting the Enigmatic Question of Why Leaves are Green. // *Plant and Cell Physiology*. Section: "Volume 50, Issue 4, April 2009, Pages 684–697" – 2009. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcp034>
7. Zhen, S.; Van Iersel, M.W. Far-red light is needed for efficient photochemistry and photosynthesis. // *Journal of Plant Physiology* Section: "Volume 209, February 2017, Pages 115-122" – 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2016.12.004>
8. Deepak, Shubham Srivastava, Chandra Shekhar Malvi Light sources selection for solar simulators: A review // *WEENTECH Proceedings in Energy* – 2020. <https://doi.org/10.32438/WPE.060257>
9. Bazzi A., Klein Z., Sweeney Micah., Kroeger K. Solid-State Solar Simulator // *IEEE Transactions on Industry Applications* – 2012. <https://doi.org/10.1109/TIA.2012.2199071>
10. Vihari R., Singh H., Kolokotroni M. Sun Simulator for Indoor Performance assessment of Solar Photovoltaic Cells // *Elsevier*. Section: "ScienceDirect" – 2018. <https://www.researchgate.net/publication/328415092>
11. K. Fujiwara, K. Eijima, A. Yano Second-generation LED-artificial sunlight source system available for light effects research in biological and agricultural sciences. // *Conference: The 7th LuxPacifica 2013 At: Bangkok* <https://www.researchgate.net/publication/293491473>

УДК 681.786.2

## СВЯЗЬ ПОМЕХОУСТОЙЧИВОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ В ПРИЁМНИКАХ ПРЯМОГО ФОТОДЕТЕКТИРОВАНИЯ, КО- ГЕРЕНТНОГО И НЕКОГЕРЕНТНОГО ПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

**Абросимов И.Н.**

К.Т.Н.,

доцент кафедры оптико-электронных приборов и систем, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Кузнецов В.В.**

К.Т.Н.,

доцент кафедры оптико-электронных приборов и систем, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Иванов В.К.**

старший преподаватель, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

**Маняк А.П.**

старший преподаватель, Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА

***Аннотация:** Рассмотрены приемники электромагнитного излучения различного принципа действия с внутренним усилением. Помехоустойчивость приемников зависит от отношения сигнал-шум  $S/N$ , нижний предел которого определяется порогом чувствительности, вклад в который вносят собственные, радиационные, вносимые шумы и помехи. Показано, что помехоустойчивость зависит от шумов и помех, методов приема и модуляции сигналов. В работе уделено внимание процессам усиления, которые наряду с позитивной ролью характеризуются нестабильностью усиления, представляющей собой случайный процесс.*

***Ключевые слова:** помехоустойчивость, фотоприемник, шумы, порог чувствительности, коэффициент усиления.*

## RELATIONSHIP BETWEEN NOISE IMMUNITY AND SENSITIVITY IN METHODS OF DIRECT AND PHOTODETECTION, COHERENT AND INCOHERENT PARAMETRIC TRANSFORMATIONS

Abrosimov I.N.

Ph.D. of Engineering Sciences, Associate Professor,  
Chair of Optics-electronic devices and systems, Institute of Advanced Technologies and Industrial  
Programming of MIREA – Russian Technological University

**Kuznetsov I.V.**

Ph.D. of Engineering Sciences, Associate Professor,  
Chair of Optics-electronic devices and systems, Institute of Advanced Technologies and Industrial  
Programming of MIREA – Russian Technological University

**Ivanov O.K.**

Senior Lecturer, Chair of Optics-electronic devices and systems, Institute of Advanced Technolo-  
gies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

**Manyak A.P.**

Senior Lecturer, Chair of Optics-electronic devices and systems, Institute of Advanced Technolo-  
gies and Industrial Programming of MIREA – Russian Technological University

***Annotation:** receivers of electromagnetic radiation of various principles of action with internal amplification are considered. The immunity of the receivers depends on the signal-to-noise ratio  $S/N$ , the lower limit of which is determined by the sensitivity threshold, to which is contributed by its own, radiation, introduced noise and interference. It is shown that noise immunity depends on noise and interference, methods of receiving and modulating signals. The paper pays attention to the processes of strengthening, which, along with a positive role, are characterized by instability of strengthening, which is a random process.*

***Keywords:** noise immunity, photodetector, noise, sensitivity threshold, gain.*

Помехоустойчивость является важным требованием различных технических устройств. Такое свойство подразумевает функционирование устройства с реализацией заданных параметров и эксплуатационных характеристик. Более строгим является понятие потенциальной помехоустойчивости, предложенной Котельниковым В.А. в 1946 году и позже опубликованным в его работе [1]. По утверждению автора, указанное свойство может иметь идеальный приемник с минимальными искажениями между посланным и принятым сигналами.

Помехоустойчивость является необходимым свойством работоспособности различных устройств. В то же время может иметь место ее снижение в результате воздействия природных или искусственных помех и сигналов. Состояние развития элементной базы переключающих устройств до 60-х годов не располагало бесконтактными электронными устройствами. Распространенными элементами переключения были в то время релейные переключатели, работа которых, сопровождалась возникновением электрических разрядов, имеющих практически бесконечный, неравномерный спектр электромагнитных колебаний. Нарушение помехоустойчивости возникало из-за необходимости термостатирования параметрического приемника в тропосферной радиостанции, предназначенной для работы при температурах окружающей



среды от -50 до +50 градусов. Из-за необратимости ситуации разработчиками подобной аппаратуры было допущено краткосрочное нарушение помехоустойчивости в результате переключения релейных устройств. Позже успешное развитие электроники позволило заменить релейные переключатели на бесконтактные.

Создание и исследование приёмников оптического и радиотехнического диапазонов является одной из важных научно-технических задач. Она связана с приёмом электромагнитного излучения в широких спектральных диапазонах. Условия распространения электромагнитного излучения различных частот имеют определённые отличия. Радиодиапазон отличается лучшей прозрачностью атмосферы, что позволяет транслировать сигналы и сообщения на достаточно большие расстояния. Достоинством радиоволн является возможность их отражения от нижних слоёв атмосферы. Это явление связано со значением плазменной частоты ионизированных слоёв атмосферы, вызывающей эффект отражения от указанного слоя воздушной среды. Такой механизм отражения от ионосферы отсутствует для частотных диапазонов оптического излучения. Его можно реализовать при искусственном увеличении плазменной частоты до концентраций, сопоставимых с концентрациями электронов в металлах или вырожденных полупроводниках. В результате сравнения радиотехнического и оптического диапазонов можно отметить определённые преимущества и ограничения каждого из них. Достоинством радиотехнического диапазона наряду с хорошей отражательной способностью от нижних слоёв атмосферы в определённом диапазоне частот является отсутствие или малый уровень радиационных шумов. Оптический диапазон охватывает спектральный диапазон частот от дальнего инфракрасного до ультрафиолетового. Он характеризуется лучшей временной и пространственной разрешающей способностью, за счет малых длин волн электромагнитного излучения данного диапазона. Указанный фактор позволяет эффективно использовать оптический диапазон электромагнитного излучения для связи и решения других дистанционных задач. Ограничение использования оптического диапазона электромагнитных колебаний связано с влиянием турбулентности и неоднородности атмосферы, роль которых увеличивается с уменьшением длины волны.

Порог чувствительности определяется вкладом собственных, радиационных, вносимых шумов и помех. Среди перечня собственных шумов учтем дробовые и тепловые шумы, которые имеют бесконечный, равномерный спектр частот. Уровни радиационных сигнального и фонового шумов зависят от длины волны излучения, и однозначно могут быть учтены с помощью формулы Планка [2]. Экспоненциальный множитель в формуле Планка характеризует соотношение тепловых и квантовых шумов, содержащихся в оптическом излучении. В случае наличия позитивного неравенства между радиационными и тепловыми сомножителями, появляется возможность пренебречь радиационными шумами. Неравенство имеет следующий вид:

$$hf \ll kT \quad (1)$$

где:  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  Дж  $\times$  с - постоянная Планка;

$k = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$  – постоянная Больцмана;

$f$  – несущая частота оптического излучения;

$T$  –термодинамическая температура.

Вносимые шумы представляют собой источники внешних шумов, подключенных к фотоприемнику. Эти устройства могут быть усилителями, фильтрами, измерительными приборами. Наличие внутреннего усиления фотоприемника позволяет устранить или снизить вклад вносимых шумов. Процесс снижения вносимых шумов за счет внутреннего усиления фотоприемника  $K$  отображает формула [3].

$$\sum F = F_{\phi} + \frac{F_2}{K - 1} \quad (2)$$

где:  $\sum F$  - сумма шумов вносимых фотоприемником и последующими каскадами с коэффициентом шума  $F_2$  и т. д.

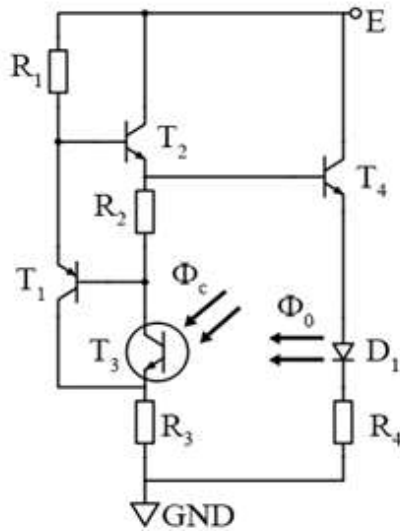
Наличие внутреннего усиления дает возможность уменьшить или пренебречь вносимыми шумами последующих каскадов, но временная нестабильность его величины может быть аддитивной или мультипликативной помехами. Аддитивная помеха близка по природе собственным шума, а мультипликативная отображается операцией перемножения сигнала и помехи. Процесс усиления сопровождается появлением линейных и нелинейных искажений. Результатом их появления является неравномерность амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) или площади усиления и изменение линейности и крутизны динамической характеристики устройства. Нелинейные искажения можно оценивать клирфактором (коэффициент нелинейных искажений, позволяющий учесть влияние гармоник и комбинационных составляющих на качество приема сигнала) или более грубо по величине коэффициента относительного отклонения динамической характеристики  $\delta_{\text{нел}}$  от линейной [4,5].

$$\delta_{\text{нел}} = \frac{1}{u_2} (u_1 - u_2) \quad (3)$$

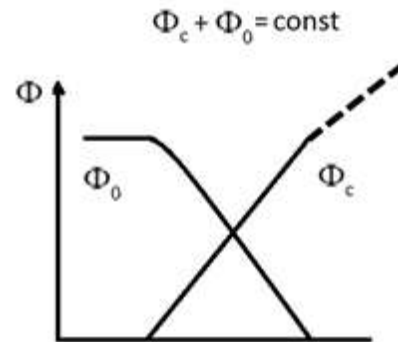
где:  $u_1$  – амплитуда сигнала в отсутствие нелинейных искажений;  $u_2$  – амплитуда сигнала при наличии искажений, причем  $u_1 \geq u_2$ .

Амплитудные значения  $u_2$  и  $u_1$  являются нестационарными величинами а коэффициент относительного отклонения от линейности является случайной функцией амплитуды и времени. То есть коэффициент относительного отклонения сигнала от линейности  $\delta_{\text{нел}}$  можно считать помехой, обусловленной нестабильностью коэффициента усиления.

Улучшение линейности динамической характеристики и уменьшение нестабильности коэффициента усиления достигают применением отрицательных обратных связей. Одним из таких примеров является схема, приведенная на Рис. 1.а, которая охвачена электронными и оптоэлектронными обратными связями [6]. Их применение улучшает стабильность параметров фототранзисторного усилителя и обеспечивает постоянство рабочего режима фототранзистора и постоянство суммарного светового потока  $\Phi$ . При изменениях сигнального  $\Phi_c$  и опорного  $\Phi_o$  световых потоков происходит взаимокompенсация обоих источников. Результатом суммирования указанных световых потоков является сохранение постоянства интенсивности суммарного потока. На Рис. 1.б. изображена диаграмма указанных световых потоков.



*Рис. 1.а. Принципиальная схема фототранзисторного приемника с отрицательными обратными связями*



*Рис. 1.б. Графики световых потоков сигнального и опорного источников излучения*

Исследование параметров фотоприемника по указанной схеме проводилось с некогерентными источниками излучения. Но при использовании когерентных сигнального и опорного источников и применении согласующей оптики для синфазности волновых фронтов, фототранзисторный усилитель может выполнять функции когерентного приемника. Упрощенная формула для когерентного фотопреобразования будет иметь вид [7]:

$$\bar{E}^2 = \frac{1}{2} E_0^2 + E_0 E_c \cos(\omega_0 - \omega_c) t + \frac{1}{2} E_c^2 \quad (4)$$

где:  $E_c$  и  $E_0$  – уровни светового и опорного источника излучения, причем  $E_0 \gg E_c$  ;

$\omega_0$  и  $\omega_c$  – соответственно несущие частоты опорного и сигнального источников излучения.

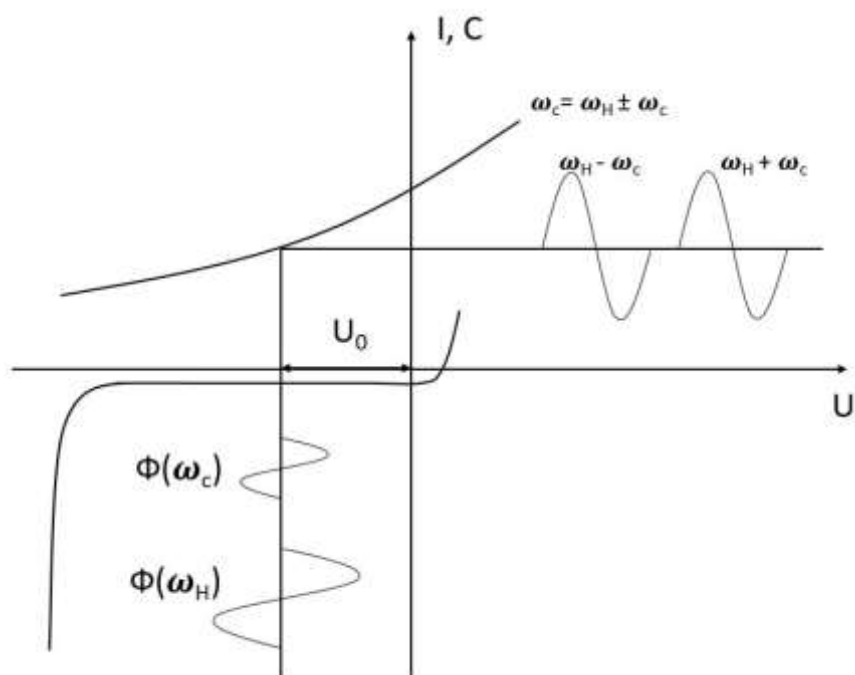
Полезным сигналом фотопреобразования является сигнал разностной частоты. Принцип действия когерентного фотопреобразователя и режимы работы рассмотрены в работах [2,8]. При полосе пропускания  $\Delta f$  и  $E_0 \gg E_c$  отношение сигнал-шум S/N можно представить выражением:

$$\frac{S}{N} = \frac{\eta P_c}{h f_c \Delta f} \quad (5)$$

где:  $h$  – постоянная Планка;  $\eta$  – квантовый выход;  $P_c$  и  $f_c$  – соответственно мощность и частота сигнала.

Параметрическим нелинейным фотоприемником является фотопреобразователь, работа которого связана с модуляцией емкости фотодиода. Принцип действия фотоприемника основан на преобразовании двух разных сигналов и получения сигналов с разностной и сум-

марной частотами. Режим работы такого фотопараметрического преобразователя связан с совместным использованием вольтамперной и вольтфарадной характеристик фотодиода. Вольтфарадная и вольтамперная характеристики приведены на Рис. 2.



*Рис. 2. Вольтфарадная и вольтамперная характеристики фотодиода (фотоварикапа)*

Установка рабочего режима фотоварикапа обеспечивается установкой обратного напряжения. Таким образом задается рабочая точка фотодиода и стационарное значение барьерной емкости, диаграмма которой изображена во втором квадранте. Затем на фотодиодный приемник поступает исследуемый сигнал с частотой  $\omega_c$ , который взаимодействует с другим сигналом частотой  $\omega_H$ . Этот сигнал является накачкой и должен иметь значительно больший уровень интенсивности по сравнению с исследуемым сигналом. В результате получается сигналы разностной и суммарной частот, один из которых выбирается в качестве рабочего.

Рабочие участки вольтфарадной характеристики находятся во втором квадранте, а вольтамперной в третьем. Отличие указанного приемника от других заключено в меньшем уровне дробовых шумов, зависимость напряжения  $U_{др}$  которых представлено следующим выражением:

$$U_{др}^2 \approx 2eI_0X_c^2\Delta f = 2eI_0\left(\frac{1}{\omega C_6}\right)^2\Delta f \quad (6)$$

где:  $e$  – заряд электрона;  $I_0$  – обратный ток диода;  $X_c$  – реактивное емкостное сопротивление;  $C_6$  – значение барьерной емкости;  $\Delta f$  – полоса частот.

Выражение (6) отображает зависимость уровня дробовых шумов от частоты.

В итоге, в данной статье нами отмечено единство электромагнитной природы, радио и оптических сигналов, и отличия их условий распространения и отражения, влияние на помехоустойчивость различных источников шумов, искажений и помех, показана позитивная роль внутреннего усиления фотоприемников и негативное влияние нестабильности усиления и других параметров приемников как факторов случайных помех и искажений. А также мы привели пример одного из схемотехнических способов борьбы с искажениями на примере фототранзисторного усилителя.

Из рассмотренных устройств меньший уровень шумов имеет параметрический фотопреобразователь с модуляцией ёмкости, так как с повышением частоты значение дробовых шумов него снижается. Естественно, вклад дробовых шумов можно устранить или снизить до малых значений. Указанные устройства могут работать при низких температурах до предела фотонного ограничения, когда уровень квантовых шумов будет соизмерим с тепловыми шумами. Оценка эффективности когерентного и некогерентного фотоприёма для амплитудно- и частотно- модулированного сигналов проведена в работе [10].

В приведенной работе было уделено внимание только искажениям и помехам, создаваемыми самими устройствами. Но в развитие данной темы можно заметить, что, например, в случае ЛФД-приёмника, обладающего внутренним усилением, фиксация его рабочей точки на вольтамперной характеристике не избавляет его от динамических процессов, сопровождаемых случайными флуктуациями возмущений, влияющими на отношение сигнал/шум на спадающем участке вольтамперной характеристики.

#### **Список использованных источников:**

1. Котельников В.А. Теория потенциальной помехоустойчивости. М-Л.: ГОСЭНЕРГО-ИЗДАТ, 1998. - 162 с.
2. М. Росс. Лазерные приёмники. Пер. с англ. М.: «МИР», 1969. - 520 с.
3. Ван дер Зил А. Шум. Источники, описание, измерение. Пер. с англ. М.: «Сов. радио», 1973. - 228 с.
4. И.Н. Карманов, А.В Кошелев, И.В Микин, С. А Шойдын. Фотоника сверхкоротких импульсов: монография - Новосибирск: СГУТиТ, 2015. – 246 с.
5. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Иванов В.К., Набегаев И.И. Параметры и метрологические ограничения импульсных фотометров наносекундной длительности // Международная научно-техническая конференция Оптические технологии, материалы и системы (Оптотех - 2021) [Электронный ресурс]: Сборник докладов конференции «Оптические технологии, материалы и системы» ИПТИП РТУ МИРЭА, 16-17 декабря 2021 г., Москва. – М.: РТУ МИРЭА, 2022. – С. 331-337.
6. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Осинцев О.Н., Маняк А.П. Эффективность применения обратных связей в фототранзисторном усилителе. В сборнике: Российская научно-техническая конференция с международным участием «Информатика и технологии. Иновационные технологии в промышленности и информатике» ("РНТК ФТИ-2018") Сборник докладов конференции. Под редакцией Коноваловой Н.В. 2018. - С. 209-214.
7. Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия. Отв. ред. М. Е. Жаботинский. М.: «Сов. Энциклопедия», 1969. - 432 с.

## **СЕКЦИЯ 5. ОПТИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНИКА: ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ**

8. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Иванов В.К., Маняк А.П. Анализ свойств и параметров фотодиодного приёмника в режимах детектирования и параметрического преобразования. Национальная научно-техническая конференция с международным участием. Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2022): Сборник докладов конференции Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, Москва, 11–15 апреля 2022 года / Под редакцией А.Н. Юрасова. Том 2. – Москва: МИРЭА - Российский технологический университет, 2022. - С. 396-404.

9. Коржик В.И. и др. Расчет помехоустойчивости систем передачи дискретных сообщений: Справочник/Коржик В.И., Финк Л.М., Щелкунов К.Н.: Под ред. Л.М. Финка.-М.: Радио и связь, 1981. - 232 с., ил.

10. Гальярди Р.М., Карп Ш. Оптическая связь: Пер. с англ./Под ред. А.Г. Шереметьева – М.: «Связь», 1978. - 424с., ил.

11. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В. Иванов В.К. Отображение метрологических характеристик исследуемого объекта и параметров информационных сигналов в рельефе поверхности тела неопределенности//Технологии и материалы для экстремальных условий: Материалы XVII Всероссийской конференции (01 ноября 2022г., Москва), -М.: МЦАИ, 2022. – С. 88-96.