

ТРУДЫ
63-Й ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МФТИ
23-29 НОЯБРЯ 2020
ЭЛЕКТРОНИКА, ФОТОНИКА
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Министерство науки
и высшего образования
Российской Федерации

Московский
физико-технический институт
(национальный
исследовательский университет)



Москва
Долгопрудный
Жуковский
2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

ТРУДЫ

63-й Всероссийской научной конференции МФТИ

23–29 ноября 2020

Электроника, фотоника и молекулярная физика

Москва – Долгопрудный – Жуковский

МФТИ

2020

УДК 621.372+539.1
ББК 32.85+22.36
Т78

Труды 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ.
Т78 23–29 ноября 2020 года. Электроника, фотоника и молекулярная
физика. — Москва : МФТИ, 2020. — 365 с.
ISBN 978-5-7417-0756-2

Включены результаты оригинальных исследований студентов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников МФТИ и дружественных учебных и научных организаций. Статьи представляют интерес для специалистов, работающих в области электроники, фотоники и молекулярной физики.

УДК 621.372+539.1
ББК 32.85+22.36

ISBN 978-5-7417-0756-2

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», 2020

Содержание

Программный комитет конференции.....	13
Организационный комитет конференции	14
СЕКЦИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ	15
Использование открытого пакета SALOME в качестве сеточного генератора при моделировании гиперзвуковых течений.....	15
О реализации гексагональных ячеек в рамках компьютерного кода UST3D	16
Расчет аэротермодинамики высокоскоростного летательного аппарата X-51 с использованием компьютерных кодов UST3D и UST3D-AUSMPW	17
Компьютерное моделирование обтекания гиперзвуковым потоком двойного конуса.....	18
Решение пространственной задачи теплового баланса высокоскоростных летательных аппаратов	20
Численное моделирование течения вязкой жидкости и газа в CFD – пакете “Star-CCM+”.....	21
СЕКЦИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	23
Проблема интероперабельности беспилотных летательных аппаратов, объединяемых в группировки	23
Интервальная оценка математического ожидания случайной величины с использованием t- статистики Стьюдента.....	24
Инфокоммуникационная поддержка самозанятых граждан.....	25
Информационная система для поиска научных материалов на платформе Python Django.....	26
Компьютерное моделирование в химии.....	27
О рекомендательной системе для web-ресурса	29
Подход машинного зрения для подсчета и отслеживания объектов.....	31
Предметно-ориентированный язык для управления автономными роботами.....	32
Развитие и опыт внедрения цифровых технологий в конструкторском проектировании	33
Разработка информационной системы учета книг частных коллекций Бурятского государственного университета	35
Распознавание систолического шума на аудиозаписи	36
СЕКЦИЯ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	38
Влияние ионного ассистирования на качество покрытий при электронно-лучевом напылении.....	38
Возможности эллипсометрического контроля в технологии изготовления лазерных гирскопических зеркал.....	39
Исследование порога лазерного разрушения композитных оптических покрытий на основе материалов Ta2O5, SiO2	39
Исследование тепловых характеристик лазерных диодов на основе квантоворазмерных гетероструктур AlGaAs/GaAs.....	40
Компенсация магнитной составляющей ошибки измерений в четырехчастотном лазерном гирроскопе зеemanовского типа	42

Методика исследования кварцевых акселерометров типа Q-flex на двухосном поворотном стенде.....	44
Моделирование нестационарных процессов приповерхностного пиролиза паров кремнийорганики при лазерном воздействии.....	46
Однокомпонентный оптический смеситель четырехчастотного лазерного гироскопа.	47
Прецизионные измерения длины волны оптического излучения с использованием генератора оптических частот	48
Результаты летных испытаний малогабаритной лазерно-спутниковой навигационной системы в условиях Крайнего Севера и динамики БЛА	50
Способ создания композитной структуры на основе оксидных кристаллов	51
СЕКЦИЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ	54
Анализ серии переключения мемристора при помощи компактной модели с локальной модификацией подвижности	54
Варианты обучения нейросетей на массивах мемристоров	55
Вариация входных параметров в модели временного пробоя пористого диэлектрика	55
Влияние металла на резонансную частоту и дальность считывания объемной радиочастотной метки	58
Влияние температурного фактора на контраст электронного резиста HSQ для разных методов проявления	60
Высоковольтные 4H-SiC диоды с охранной полуизолирующей i-областью	60
Изменение электрофизических параметров объемной короткозамкнутой UHF метки при контакте с металлическими поверхностями	62
Исследование барьерных слоев для формирования медных контактных окон	64
Исследование зависимости параметров воздушного изображения от конфигурации осветительной системы в проекционной фотолитографии.....	65
Исследование и разработка цифрового фильтра-дециматора на основе каскадного соединения CIC- и FIR-фильтров	66
Исследование кинетики взаимодействия химически активных частиц с поверхностью кремния в процессе глубокого криогенного травления.....	68
Исследование подходов к обработке изображений спайковыми сетями в робототехнических комплексах	69
Исследование эффекта резистивного переключения в элементе RERAM на основе нитрида кремния.....	70
Моделирование мемристора с учётом влияния температуры на отклонения параметров резистивного переключения.....	71
Моделирование неровности края наноразмерных структур кремниевой микроэлектроники.....	72
Обзор методов моделирования воздушного изображения в задачах фотолитографии	72
Определение архитектуры нейронной сети для ML-OPC	74
Машинное обучение в задаче коррекции маски.....	75
Определение архитектуры нейронной сети для моделирование воздушного изображения в задачах фотолитографии.....	77
Определение и исследование основных факторов влияющих на параметры радиочастотных меток щелевого типа, работающих в UHF- и SHF-диапазонах электромагнитных волн.	78

Особенности моделирования литографического процесса двойного паттернирования.....	80
Особенности реализации спайковой нейронной сети на оптических нейроморфных устройствах.....	81
Перспективы развития отечественной радиационно-стойкой энергонезависимой памяти с хранением электрического заряда	83
Повышение производительности коррекции оптической близости на основе модели.....	84
Применение кластерного анализа для минимизации измерений калибровочных тестовых структур.....	86
Применение методов машинного обучения к задаче экстракции модельных параметров для серии последовательных переключений мемристора.....	86
Разработка библиотеки тестовых структур и исследование на наличие запрещенных шагов для этапа SMO	88
Разработка и оптимизация логического элемента для ПЛИС по технологии 90нм	90
Разработка компактной SPICE-модели КНИ-МОП транзистора, выполненного по субмикронным нормам проектирования.....	91
Разработка конструкции и маршрута изготовления КМОП ИС двухрежимного вычитающего счетчика на базе D-триггера	92
Разработка селекторных приборов на основе двуслойных диэлектриков для матриц резистивной памяти	93
Синтез оксида галлия взаимодействием галлия с кислородом в плазме	94
Выбор архитектуры нейронной сети для решение обратной задачи фотолитографии формализмами нейронных сетей	95
СЕКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	98
Атомистическое моделирование образования сажевых наночастиц в ходе пиролиза ароматических углеводов	98
Влияние конформации лиганда на стабилизацию спинового состояния Fe(III) в спин-кроссовер комплексе [Fe(Sal2trien)]+.....	99
Денатурация белка при различных температурах.....	100
Диффузия в многокомпонентных системах.....	102
Диффузия пузырей ксенона в диоксиде урана	103
Изучение модели липидного бислоя внутренней мембраны митохондрий	104
Изучение теплофизических свойств аллотропов углерода в области экстремальных температур в рамках методов атомистического моделирования с машинным обучением	105
Механизмы столкновений сажевых частиц с молекулами газообразного окружения.....	107
Модификация метода молекулярной динамики с волновыми пакетами с применением теории функционала плотности для исследования неидеальной плазмы и разогретого плотного вещества.....	107
Молекулярно-динамический анализ процесса порообразования и топологии зацеплений в полимерных нанокompозитах с углеродными нанотрубками.....	109
Молекулярно-динамическое моделирование влияния ионной жидкости в составе электролита на сольватационные механизмы.....	110
Неоднородность колебательных свойств в плазменно-пылевом монослое	111
Одномерная модель фильтрации бинарной смеси алканов с ретроградными свойствами.....	112

О неоднородности конечных систем заряженных макрочастиц в плазме газового разряда	113
Поверхностное натяжение межфазных границ углеводородов	114
Поиск сокристаллов CL-20 с помощью эволюционного алгоритма USPEX.....	115
Предсказания свойств энергетических материалов методами машинного обучения.	115
Расчет структуры наиболее стабильных гетеродимеров метилбензимидазол-2-ил-карбамата ..	117
Расчет коэффициента диффузии нанометровых полостей в ОЦК железе методом неравновесной молекулярной динамики.	119
Свойства водного раствора диоксана. Метод молекулярной динамики.....	120
СЕКЦИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ.....	123
Исследование влияния верхней границы раздела на электрические параметры устройств резистивной памяти на основе TiN/SiO _x /Pt.....	123
Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации на процессы электроформовки и резистивного переключения элемента ReRAM.....	125
Изучение оптических характеристик и состава поверхности мультислоев макропористого кремния	126
Исследование влияния температуры роста на физические и функциональные свойства сегнетоэлектрических слоев оксида гафния, выращенных методом импульсного лазерного осаждения	127
Исследование выходных характеристик тонкопленочного солнечного элемента на основе оксида цинка и оксида меди.....	128
Исследование и разработка водной суспензии субмикронных частиц фосфата цинка	130
Исследование кинетики переключений поляризации сегнетоэлектрических конденсаторов на основе Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ слоя	132
Исследование режимов локального ионно-стимулированного осаждения материалов для формирования элементов вакуумной наноэлектроники.....	133
Контролируемый уровень легирования и n-тип проводимости в CVD-графене методом токового отжига	135
Кристаллизация сегнетоэлектрической фазы в тонких пленках Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ при импульсном лазерном отжиге	136
Метод оценки неоднородности электрического поля в МИМ структурах с эффектом резистивного переключения и его экспериментальная апробация.	137
Метод получения кремниевых микроструктур в циклическом процессе плазмохимического травления	139
Моделирование процесса формирования фрактальных металлических пленок	141
Особенности влияния добавки буферного газа в процессе импульсного плазмохимического синтеза на морфологию и размер наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана.....	143
Применение метода регуляризации Тихонова к решению задач эллипсометрической порометрии	145
Универсальный способ получения наночастиц платины с использованием искрового газового разряда для изготовления проводящих наночернил	147
Применение методов акустической спектроскопии, микроскопии для определения геометрических размеров нанопластин лапонита в жидких дисперсиях	148

Разработка метода изготовления высокотемпературных сверхпроводников 3 – поколения	150
Разработка технологии изготовления и исследование электролюминесцентных структур, полученных методом молекулярного наслаивания	152
Тонкопленочные химические сенсоры на основе модифицированных полианилинов	153
Физико-химические и фотокаталитические свойства порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка, полученного импульсным плазмохимическим методом.....	154
Формирование ультратонких полупроводниковых пленок MoS ₂ методом импульсного магнетронного распыления мишени на малой мощности.....	156
Электрическое управление люминесцентными центрами в алмазных униполярных устройствах.....	158
СЕКЦИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ	160
Влияние адатомов на электронную структуру углеродной нанотрубки (8,0): неэмпирическое моделирование	160
Вольт-амперная характеристика углеродной нанотрубки (6,6): неэмпирическое моделирование	162
Исследование процесса каталитической полимеризации фуллерена	163
Исследование углерод-углеродных композитных фрикционных материалов.....	165
Образование двойников и политипов в кремнии и германии при обработке в планетарной мельнице	167
Определение рациональной области применения связующих холодного отверждения в авиационной промышленности.....	168
Поглощение излучения СВЧ-диапазона композитами, содержащими углеродные нанотрубки	170
СЕКЦИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОФИЗИКИ.....	172
Синтез и выращивание кристаллов соединений In ₂ S ₃ , AgIn ₅ S ₈ и твердых растворов (In ₂ S ₃) _x ·(AgIn ₅ S ₃) _{1-x}	172
Влияние ионизирующего излучения на характеристики p-n перехода.....	174
Детектирование субтрагерцевых колебаний с помощью обратного спинового эффекта Холла	175
Исследование особенностей плотности состояний внутри «SIsFS»-структуры и ее влияние на вольт-амперные характеристики системы.....	177
Коэрцитивная сила поликристаллических пленок ферритов-гранатов субмикронных толщин .	179
Математическое моделирование низкоразмерных оптомагнетонных структур	180
Методика реализации масштабируемой нелинейной модели рНЕМТ.....	181
Метод расчета выходного каскада усилителя при проектировании в МИС	183
Невзаимное распространение поверхностных акустических волн в гетероструктуре пьезоэлектрик/искусственный антиферромагнетик.....	185
Поиск новых коллективных состояний в слоистом квазиодномерном соединении TiS ₃	187
Применение магнитоэлектрика в качестве активного элемента ТГц-осциллятора.....	189
Синхронизация волны зарядовой плотности механическими колебаниями вискерев квазиодномерного проводника TaS ₃	191

Структуры кремния для СВЧ диодов, выращенные методом газофазной эпитаксии путем пиролиза моносилана при пониженных давлении и температуре.....	192
Термостабильность порога переключения ячеек магнитооптического пространственно-временного модулятора света	193
Токово-временная эволюция пиннинга волны зарядовой плотности в квазидвумерном соединении $TbTe_3$	194
Циркулярный дихроизм и эффект Фарадея Vi - и Se -содержащих пленок ферритов-гранатов .	196
СЕКЦИЯ ФИЗИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ.....	198
Исследование пороговой скорости кристаллизации наночастиц $Si-Al$ и $Si-Au$	198
методом молекулярной динамики	198
Исследование структурных особенностей наночастиц $Si-Au$ и $Si-Al$	198
Метод декомпозиции скоростей на основе потенциала мягких сфер для расчета энтропии неупорядоченных систем.....	199
Моделирование процесса стеклования и упругих свойств аморфного сплава $Zr-Nb$	200
Молекулярно-динамическое исследование спекания UO_2	201
Оценка погрешностей термодинамических функций идеальных двухатомных газов.....	201
Поиск стабильных структур белка в различных силовых полях с помощью эволюционного алгоритма USPEX.....	203
СЕКЦИЯ ФИЗИКИ И ХИМИИ ПЛАЗМЫ	205
Азимутальные волны в катодной плазме и магнитном слое интенсивного $E \times B$ разряда.....	205
Аналитический расчёт равновесных магнитных конфигураций в токамаках с плазмой эллиптического сечения.....	206
Генерация аргонового СВЧ-разряда в пробочной ловушке в многомодовом режиме.....	208
Зондирование плазмы пучком тяжелых ионов для токамаков с D -образным сечением.....	210
Исследование взаимодействия сильноточного электронного пучка с конструкционными материалами предназначенными для первой стенки мощных плазменных установок	211
Исследование распространения возмущений, вызванных сильноточным электронным пучком в прозрачных материалах.	213
Исследование частотной структуры геодезической акустической моды в плазме токамака $T-10$	215
Квазианалитическое моделирование динамики ионных пучков в потоке нейтрального газа под воздействием электрических полей с учетом пространственного заряда и эффекта рекомбинации.	217
Комплекс оптических методик для исследования динамики разряда в промежутках миллиметровых длин: развитие искрового разряда в воздухе в геометрии острие-плоскость ...	217
Малогобаритный низкочастотный плазмотрон атмосферного давления для дезинфекции и активации поверхностей	219
Методика предсказания срыва в плазме токамака с применением нейронных сетей.....	221
Моделирование равновесных магнитных конфигураций с отрицательной треугольностью для токамака $T-15MD$	222
Оптимизация камеры плазмотрона технологической индуктивно-связанной плазмы	223
Особенности томсоновского рассеяния в максвелловской плазме при воздействии ультракоротких лазерных импульсов.....	225

Получение наноструктурированных высокопористых поверхностей металлов под воздействием гелиевой плазмы в установке ПЛМ «НИУ «МЭИ»	227
Радиальная структура геодезической акустической моды и квазикогерентной моды в плазме токамака Т-10 в режимах с омическим и СВЧ-нагревом.....	229
Результаты испытания литиевой капиллярно-пористой системы стационарной плазменной нагрузкой в установке ПЛМ НИУ МЭИ.....	231
СЕКЦИЯ ФИЗИКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ СТРУКТУР И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ..	234
1Н ЯМР зондирование алюминиевых центров в изобутилалюмоксанах	234
Исследование связи структуры и свойств щеточных полимеров с кристаллизующимися боковыми цепями	235
Кластеры с двойным обменом как новый класс ячеек для квантовых клеточных автоматов с дополнительными функциями	236
Комплексы редкоземельных металлов (3+) с гексофторацетилацетонатом: синтез, строение и свойства.....	238
Конструкция мембранно-электродного блока ванадиевой проточной редокс-батареи для тестирования и оптимизации геометрии проточных полей	240
Проточный редокс-катод для водородно-воздушного топливного элемента	241
СЕКЦИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	242
Анизотропия структурных изменений при миграции носителей заряда в кристаллах бифталатов калия и рубидия	242
Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны InAs/GaSb T2SL от количества и толщины слоев	243
Измерение чирпа с помощью ФМ дискриминатора	244
Исследование электрофизических характеристик эпитаксиальных структур GaP методом ECV	245
Математическая модель длинноволновой границы чувствительности фотодиодов на основе МЛЭ и ЖФЭ ГЭС КРТ	247
Метод цифровой коррекции сигналов многорядных фотоприемных устройств для регистрации малоразмерных объектов.....	249
Обеспечение надежности элементов и компонентов радиоэлектронных систем.....	249
Определение электрофизических параметров материалов группы нитридов экспериментальными методами с учетом модели зонных состояний	250
Оптические свойства гетероструктур с квантовыми ямами на основе AlGaAs/GaAs.....	251
Особенности изготовления индиевых микроконтактов для фотоприемных модулей по lift-off технологии.....	253
Разработка зондовой станции на чипе для тестирования памяти на основе оксидов гафния.	255
Расчет и исследование зонной структуры и коэффициента поглощения InSb	256
СЕКЦИЯ ФОТОНИКИ.....	258
Измерение коэффициента оптического поглощения нелинейно-оптических кристаллов PPLN на длине волны излучения 3 мкм.....	258
Измерение коэффициентов рассеяния и поглощения кремнийорганических полимеров, используемых в волоконной оптике.....	260

Измерения продольного распределения температуры кристалла PPLN в процессе генерации второй гармоники	262
Измерения температурной и дисперсионной характеристик постоянной Верде керамики Tb ₂ O ₃	264
Исследование влияния коэффициента отражения слоя алюминия на соотношение сигнал-шум электронно-оптического преобразователя	266
Исследование кинетики оптических свойств биологических тканей в процессе разогрева лазерным излучением.....	267
Исследование отраженного лазерного излучения от поверхностей биологических тканей	269
Исследование рассеяния мощного лазерного излучения на длине волны 1070 нм в нелинейно-оптических кристаллах трибората лития	271
Исследование систем охлаждения кварцевых световодов, легированных редкоземельными металлами, в условиях генерации лазерного излучения.	273
Исследование формы линии пьезоэлектрического резонанса в кристаллах трибората лития....	275
Линейная частотная модуляция излучения лазерного диода в режиме затягивания	276
Локализация ударного воздействия методом обращения времени с применением волоконно-оптической системы регистрации	278
Математическое моделирование электрической проводимости биологических тканей на основе уравнений электродиффузии ионов	279
Модель спектральной зависимости изменений состояния поляризации лазерного излучения в магнитооптическом кристалле с учетом переотражения излучения от граней кристалла	281
Определение оптических свойств силоксановых полимеров по изменению числовой апертуры кварц-полимерного оптического волокна.....	283
Оптические потери излучения в волокнах с медной оболочкой на разных длинах волн	285
Преобразование фемтосекундных импульсов в фотонно-кристаллических световодах для целей многофотонной микроскопии.....	287
Применение двухкоординатного акустооптического дефлектора в качестве сканера фокуса ...	288
Радиочастотная импедансная спектроскопия тканей высших растений в процессе лазерного облучения	290
Экситонные свойства монокристаллов галогенидного перовскита CsPbBr ₃	292
Экситон-поляритоны в плоском волноводе полного внутреннего отражения с квантовой ямой	294
СЕКЦИЯ ХИМИИ	297
Антирадикальная активность 2-арил-8,8-диметил-5-(п-хлорфенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2H- пиридо[4,3,2-de]циннолин-3-онов	297
ИК-излучающие OLED на основе комплексов иттербия с 2-(тозиламино)- бензилиден-N-(2- галогенбензоил)-гидразонами	298
Изменение энергии активации в процессе восстановления наночастиц серебра в растворе хитозан-серебро в зависимости от молекулярной массы полимера.....	299
Инфракрасные красители на основе аза-BODIY: получение и анализ спектральных свойств ...	300
Исследование люминесцентных свойств витлокито-подобных люминофоров Ca ₉ Li _{1/2} R _{3/6} (PO ₄) ₇ , R = La, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er	302
Исследование стереоселективности взаимодействия нестероидного противовоспалительного препарата кетопрофена с L- и D-триптофаном	303

Исследование термических и спектроскопических свойств фторидных стекол, активированных катионами Eg^{3+}	304
Катализаторы конверсии монооксида углерода	305
Компьютерное моделирование в химии.....	306
Люминесцентные и антиоксидантные свойства карбоксилатов редкоземельных элементов, содержащие фрагмент 2,6-ди-трет-бутилфенола	308
Материалы отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов на основе композита кремний/восстановленный оксид графена.....	309
Нанесение дополнительных слоев гидроксипатита для упрочнения кальцийфосфатной пенокерамики	310
Определение эффективности сорбционной очистки воды от растворенных органических веществ методом Кубеля	312
Применение методов рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУР) и рентгеновской дифракции (РД) в практике создания наполненных наночастицами фотополимеризующихся композиций.....	313
Распад пеницилламинового нитрозильного комплекса железа в присутствии альбумина в различных условиях	314
Усовершенствование технологии чернения молибдена.....	315
Формирование кристаллических наночастиц TiO_2 в различных условиях при наличии гетерогенной примеси.....	316
Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на титане и их превращения в модельном растворе SBF	318
СЕКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	320
Биосовместимые металл-органические координационные полимеры для функциональной упаковки пищевых продуктов.....	320
Гидродинамические и оптические характеристики макромолекул полиалкилметакрилатов с различной длиной боковых цепей	322
Изучение комплексообразования ионов цинка в условиях конкурентной координации методом спектроскопии ЯМР	323
Клеточные комплексы переходных металлов для устройств молекулярной спинтроники.....	325
Направленный дизайн полиядерных комплексов переходных металлов для устройств молекулярной спинтроники	326
Настройка структуры жидкокристаллических систем с помощью варьирования концевых групп	327
Сольвотермальный синтез металл-органических координационных полимеров в условиях <i>in situ</i> разложения растворителя	329
СЕКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.....	331
Влияние ионного состава среды на реакцию тиолов с пероксидом водорода.....	331
Высокотемпературный микрореактор, интегрированный во времяпролетный масс-спектрометр с фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом.....	332
Долгоживущая замедленная флуоресценция тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин-циклогексан при комнатной температуре.....	333
Использование смеси олеиламина и олеиновой кислоты как ключ к улучшению спектральных характеристик коллоидных квантовых точек сульфида свинца. ...	336

Исследование механизма образования коллоидных нанокристаллов теллуридов при использовании ТОФ/теллур в качестве прекурсора	338
Литий-кислородный химический источник тока под давлением	341
Наноконпозиты типа ядро@оболочка $Fe_7C_3@Fe_xO_y@Carbon$, полученные при разложении ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$	342
О некоторых особенностях современной практики описания процессов горения.....	344
Оптимизация протоколов нанесения MALDI-матриц для масс-спектрометрической визуализации тканей опухолей мозга.....	346
Программируемые биомиметические свойства новых полимерных материалов с щеточной структурой.....	347
Рекомбинация атомов кислорода после фотолиза озона.....	348
Синтез и исследование кристаллов гексахлорогафната цезия.....	350
Совмещение методов атомно-силовой микроскопии и сверхбыстрой <i>in situ</i> нанокалориметрии в рамках создания «нанолaborатории на чипе» для изучения свойств сверхмалого количества вещества	351
Фотопроводимость и электронная структура тиено[3,2- <i>b</i>]индола	352
Эффективная вязкость псевдопластичной среды в окрестности двумерной ньютоновской капли при течении в микроканале	354
СЕКЦИЯ ЭМИССИОННОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	357
Автоэлектронная эмиссия углеродных волокон на основе ПАН	357
Автоэмиссионные свойства катодов из УНТ-нити	358
Исследование флуктуаций автоэмиссионного тока катодов из углеродных волокон	359
Катоды на основе ПАН волокон и пирографита	359
Многоэмиттерные катодно-модуляторные узлы с углеродными материалами.....	360
О возможном влиянии резистивности на повышение однородности автоэмиссии катода из углеродных материалов	361
Особенности катодолюминесцентных ультрафиолетовых ламп для систем очистки воздуха...	363
Применение фотокатализа на основе TiO_2 в рециркуляторах воздуха	364
Разработка и оптимизация многокатодной системы в автоэмиссионных УФ лампах	364
Разработка стенда для испытаний автокатодных ламп	365
Свойства углеродных волокнистых материалов, применяемых для изготовления автоэлектронных катодов	365

Программный комитет конференции

Н.Н. Кудрявцев, ректор МФТИ – председатель

В.А. Баган, проректор по научной работе – заместитель председателя

А.А. Воронов, проректор по учебной работе, и.о. директора ЛФИ

Е.А. Белянко, директор ФРКТ

С.С. Негодяев, директор ФАКТ

В.В. Иванов, директор ФЭФМ

А.М. Райгородский, директор ФПМИ

Д.В. Кузьмин, директор ФБМФ

П.А. Фори, директор ИНБИКСТ

Организационный комитет конференции

Д.А. Диких, руководитель направления «Образование» ЦУП – председатель

С.О. Русскин, представитель ФРКТ

Е.Ю. Чиркина, представитель ЛФИ

Ю.А. Борисов, представитель ФАКТ

А.В. Шадрин, представитель ФЭФМ

Е.Г. Молчанов, представитель ФПМИ

Е.Е. Куликов, представитель ФБМФ

Е.И. Нехаева, представитель ИНБИКСТ

М.В. Костелева, представитель УНЦ ГСН

М.В. Кучеренко, представитель инновационно-технологического центра

Е.П. Яковлева, начальник отдела содействия трудоустройства выпускников

Е.Д. Жебрак, начальник отдела координации поисковых исследований

Секция вычислительных моделей молекулярной физики и физико-химической механики

Председатель: С.Т. Суржиков (д.ф.-м.н., академик РАН, профессор)

Зам. председателя: А.С. Дикалюк (к.ф.-м.н.)

Секретарь: В.О. Гуменнов

Дата: 23.11.2020 Время: 10:00

УДК 533.92:533.6.01

Использование открытого пакета SALOME в качестве сеточного генератора при моделировании гиперзвуковых течений

А.С. Крючкова^{1,2}

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

²Московский институт теплотехники

Несмотря на обилие на современном рынке коммерческих и открытых CFD-программ, существует относительно мало надёжных инструментов моделирования гиперзвуковых течений, прошедших валидацию на реальных конфигурациях. На предприятиях космической отрасли часто отдают предпочтение использованию авторских кодов. Однако одним из ключевых препятствий для более эффективного использования таких кодов являются ограниченные возможности авторских модулей построения сетки. Чаще всего авторские модули не имеют интерфейса и используют для задания геометрии и расчётной сетки аналитические выражения, что затрудняет моделирование обтекания более сложной геометрии. В то же время широкое распространение получают открытые генераторы сеток, имеющие своим преимуществом наличие графического интерфейса и развитый функционал построения сеток. В этой связи многообещающей перспективой видится использование открытых пакетов в качестве модуля построения сетки для проведения последующих расчётов в авторских программах. Проблема заключается, однако, в том, что широкий класс авторских кодов основан на использовании структурированных сеток, в то время как генерируемые пакетами сетки не являются в прямом смысле структурированными, т.е. конечная сетка не содержит информации о соответствии своих элементов индексам i, j, k . Таким образом, для интеграции требуется предварительная обработка сетки, заключающаяся в сортировке элементов и присвоении им соответствующих индексов.

Данная работа сфокусирована на разработке методики обработки сетки, построенной в открытом пакете SALOME [1], для дальнейшего проведения гиперзвуковых расчётов в программе NERAT-3D [2-4]. Реализован скрипт на языке Python, взаимодействующий с интерфейсом программы SALOME, считывающий и сортирующий построенные в программе поверхностные гексаэдральные сетки. На базе полученных поверхностных сеток скрипт достраивает объёмную сетку и сохраняет её в формате NERAT-3D. По разработанной методике построены структурированные гексаэдральные сетки для моделей HIFiRE-1 [5] и HIFiRE-5 [6]. Проведено моделирование гиперзвукового обтекания конфигураций в NERAT-3D, получены распределения давления и тепловых потоков.

Литература

1. About SALOME // SALOME-PLATFORM.ORG: сайт. Франция, 2005. URL: <https://www.salome-platform.org/user-section/about/> (дата обращения: 05.10.2020).
2. Bargmann V., Michel L., Telegdi V.L. Surzhikov S.T. 2D CFD/RGD Model of Space Vehicles. // Proc. of the Int. Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. October 2003, Lisbon, Portugal. European Space Agency, SP-533, 2003, pp.95–102.

3. *Omaty P., Rouzaud O., Surzhikov S.T.* Radiation Heat Transfer Models for Re-Entry Aerothermodynamics. // 25th Int. Symp. On Rarefied Gas Dynamics. 2006. pp. 909–914.
4. *Суржи́ков С.Т.* Радиационная газовая динамика спускаемых космических аппаратов. Многотемпературные модели. М.: ИПМех РАН, 2013. 706 с.
5. *Kimmel R. L., Adamczak D.* HIFiRE-1 Background and Lessons Learned // 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition 09 - 12 January 2012, Nashville, Tennessee
6. *Kimmel R. L., Adamczak D., Berger K., Choudhar M.* HIFiRE-5 Flight Vehicle Design // 40th Fluid Dynamics Conference and Exhibit - June 2010, Chicago, USA

УДК 533.6.011.55

О реализации гексагональных ячеек в рамках компьютерного кода UST3D

Д.С. Яцухно

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

В настоящей работе представлены результаты численного моделирования обтекания стандартных баллистических моделей [1], выполненных с помощью компьютерного кода [2], реализующего метод расщепления по физическим процессам в рамках метода контрольного объема. Существенной модификацией настоящего кода является реализация шестигранных гексагональных ячеек в дополнение к уже существующим тетраэдральным.

На рис. 1–2 продемонстрированы результаты соответствующих расчетов. Наиболее ярким эффектом применения ячеек гексагональной формы является существенное повышение гладкости фронта ударной волны.

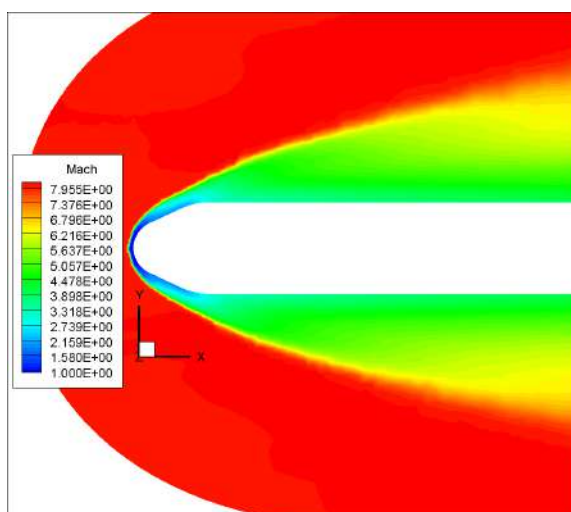


Рис. 1. Распределение числа Маха (тетраэдральные ячейки, $M=8.1$)

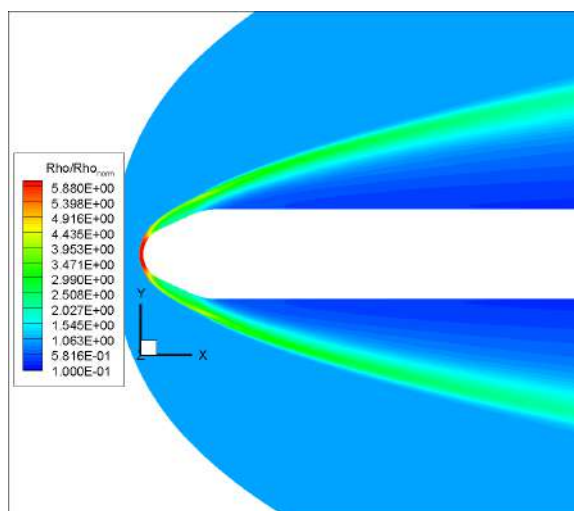


Рис. 2. Распределение безразмерной плотности (гексагональные ячейки, $M=8.1$)

Литература

1. Gray J.D. and Lindsay E.E. Force Tests of Standart Hypervelocity Ballistic Models HB-1 and HB-2 at Mach to 10 // Arnold Engineering Development Center (AEDC) TDR-63-137, 1963
2. Surzhikov S.T. Validation of computational code UST3D by the example of experimental aerodynamic data Journal of Physics: Conference Series, 2017, vol.815, no.12023 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/815/1/012023>

533.6.011.55+519.6

Расчет аэротермодинамики высокоскоростного летательного аппарата X-51 с использованием компьютерных кодов UST3D и UST3D-AUSMPW

П.В. Сильвестров

АО Корпорация «Тактическое ракетное вооружение»

В рамках данной работы было выполнено компьютерное моделирование аэродинамики модели высокоскоростного летательного аппарата, движущегося с числом Маха $M = 6$ и углом атаки $\alpha = 4^\circ$. Данная модель являлась аналогом изделия Boeing X-51A Waverider, который представляет собой прототип перспективной крылатой ракеты, снабженной гиперзвуковым прямоточным воздушно-реактивным двигателем (ГПВРД) [1].

Расчеты проводилось с использованием оригинального и модифицированного авторских компьютерных кодов UST3D [2] и UST3D-AUSMPW [3], которые позволяют моделировать аэротермодинамику летательных аппаратов с произвольной геометрией. Данные авторские компьютерные коды реализуют модель вязкого сжимаемого теплопроводного газа, описываемую пространственной нестационарной системой уравнений Навье-Стокса, решаемой на трехмерных неструктурированных тетраэдральных сетках.

В компьютерном коде UST3D для определения потока массы через границы расчетных ячеек используется метод донорных ячеек [4]. В компьютерном коде UST3D-AUSMPW в качестве метода расщепления потоков используется одна из схем семейства AUSM (Advection Upstream Splitting Method) алгоритмов [5-12], а именно схема AUSM PW [12]. Главная особенность алгоритма AUSM PW заключается в введении весовую функцию от давления для обработки неустойчивостей в пристеночной области и весовой функции от числа Маха для устранения неустойчивостей в областях сильных возмущений.

По результатам исследования было проведено перекрестное тестирование данных компьютерных кодов на основе сравнения распределений аэродинамических параметров, значений аэродинамических характеристик, а также скорости установления решения. Показано, что указанные компьютерные коды дают достаточно достоверную картину распределения полей искомых величин, а также рассчитывают аэродинамические характеристики с высокой точностью относительно друг друга. Также был сделан вывод о том, что авторский компьютерный код UST3D-AUSMPW позволяет проводить расчеты в несколько раз быстрее.

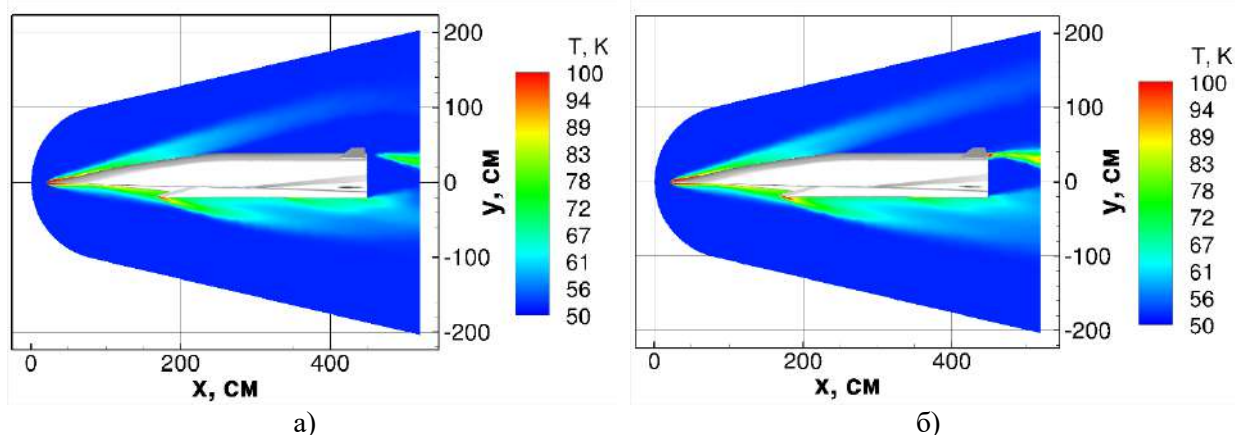


Рис.1. Распределение температуры вдоль поверхности летательного аппарата X-51 при $M = 6$ и угле атаки $\alpha = 4^\circ$ с использованием авторского компьютерного кода: а) UST3D; б) UST3D-AUSMPW

Литература

1. X-51A Waverider. [Электронный ресурс] // U.S. Air Force. 2011. URL: <https://www.af.mil/About-Us/Fact-Sheets/Display/Article/104467/x-51a-waverider>
2. *Surzhikov S.T.* Validation of computational code UST3D by the example of experimental aerodynamic data. *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 815. 012023, 2017.
3. *Сильвестров П.В., Суржиков С.Т.* Расчет аэротермодинамики высокоскоростного летательного аппарата X-43 с использованием компьютерных кодов UST3D и UST3D-AUSMPW. // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* – Вып. 20 (4), 2019.
4. *Roache P.* *Computational Fluid Dynamics*, Hermosa Publishers, P. 434.
5. *Железнякова А.Л., Суржиков С.Т.* Расчет гиперзвукового обтекания тел сложной формы на неструктурированных тетраэдральных сетках с использованием схемы AUSM. // *ТВТ*. Т. 52. № 2, 2014, с. 283–293. DOI: 10.7868/S0040364414020215.
6. *Liou M.S., Steffen C.* A new flux splitting scheme. *J. Comput. Phys.*. Vol. 107, 1993, pp. 23-39.
7. *Liou M.S.* A Sequel to AUSM: AUSM+. *J. Comput. Phys.* Vol. 129, 1996, pp. 364-382.
8. *Liou M.S.* A Sequel to AUSM, Part II: AUSM+-up. *J. Comput. Phys.* Vol. 214, 2006, pp. 137-170.
9. *Edwards J.R., Franklin R. and Liou M.S.* Low-Diffusion Flux-Splitting Methods for Real Fluid Flows with Phase Transitions. *AIAA J.* Vol. 38. No. 9, 2000, pp. 1624-1633.
10. *Chang C.H., Liou M.S.* A New approach to the simulation of compressible multifluid flows with AUSM+ scheme. 16th AIAA CFD Conference. Orlando, FL. June 23-26, 2003. AIAA Paper 2003-4107.
11. *Edwards J.R., Liou M.S.* Low-diffusion flux-splitting methods for flows at all speeds. *AIAA J.* Vol. 36. No. 9, 1998, pp. 1610-1617.
12. *Kim K., Kim C. and Rho O.H.* Methods for the Accurate Computations of Hypersonic Flows I. AUSMPW+ Scheme. *Journal of Computational Physics*. Vol. 174, No. 1, 2001, pp. 38-80.
13. *Van Leer B.* Flux-vector splitting for the Euler equations. 8th Int. Conf. on Num. Meth. in Fluid Dyn. Lecture Notes in Physics. Berlin: Springer. Vol. 129, 1982, pp. 507-512.
14. *Liou M.S., Wada Y.* A Flux Splitting Scheme with High-Resolution and Robustness for Discontinuities. AIAA Paper 94-0083, 1994.
15. *Wada Y., Liou M.S.* An accurate and robust flux splitting scheme for shock and contact discontinues. *SIAM J. Scientific Computing*. Vol. 18, 1997, pp. 633-657.
16. *Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М.* Метод крупных частиц в газовой динамике. – М.: Наука, 1982, 391 с.
17. *Железнякова А.Л., Суржиков С.Т.* Применение метода расщепления по физическим процессам для расчета гиперзвукового обтекания пространственной модели летательного аппарата сложной формы. // *ТВТ*. Т. 51. № 6., с. 897–911.
18. *Лунев В.В.* Гиперзвуковая аэродинамика. – М.: Машиностроение, 1975, 328с.
19. *Яцухно Д.С., Суржиков С.Т.* Метод расщепления по физическим процессам в задаче моделирования обтекания перспективного высокоскоростного летательного аппарата. // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение*. № 1, 2018, с. 20–33. DOI: 10.18698/0236-3941-2018-1-20-33.
20. *Bertin J.* Hypersonic Aerothermodynamics. AIAA Education Series, 1994. P. 627.

533.6.011.55

Компьютерное моделирование обтекания гиперзвуковым потоком двойного конуса

Н.А. Харченко

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН
АО «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение»

В работе представлена классическая валидационная задача гиперзвукового моделирования о взаимодействии ударной волны с пограничным слоем при ламинарном обтекании воздушным потоком двойного конуса. Основной вычислительной сложностью рассматриваемой задачи является подробное разрешение пристеночной области с целью дальнейшего воспроизведения экспериментальных распределений поверхностных характеристик давления и теплового потока. В зависимости от условий невозмущенного потока исследуемого режима обтекания, в задаче имеет место наличие рециркуляционной зоны, представляющей собой вихревое движение, оказывающие существенное влияние на структуру пристеночного течения.

Целью серии экспериментальных исследований, проводимых в CUBRC на установке LENS XX, было создание валидационного базиса, используемого для подтверждения в задачах гиперзвукового моделирования возможностей компьютерных кодов вычислительной аэротермодинамики [1].

В данной работе валидационная задача гиперзвукового моделирования о взаимодействии ударной волны с пограничным слоем при ламинарном обтекании воздушным потоком двойного конуса численно решалась в трёхмерной постановке с использованием вычислительного кода ГРАТ. В основе вычислительного кода ГРАТ лежит решение трёхмерной нестационарной системы уравнений движения вязкого, теплопроводного, химически реагирующего газа на неструктурированных сетках, важным преимуществом которых является автоматизация построения для сложных геометрических форм [2–4]. Основной целью данного исследования является воспроизведение экспериментальных распределений поверхностных характеристик давления и теплового потока.

Результатом проведённых аэротермодинамических расчётов ламинарного обтекания гиперзвуковым потоком двойного конуса вычислительным кодом ГРАТ стало получение полей газодинамических функций для экспериментального режима с числом Маха 11.3. Основным результатом выполненного исследования стало хорошее согласие полученных распределений поверхностных характеристик давления и теплового потока с экспериментальными данными.

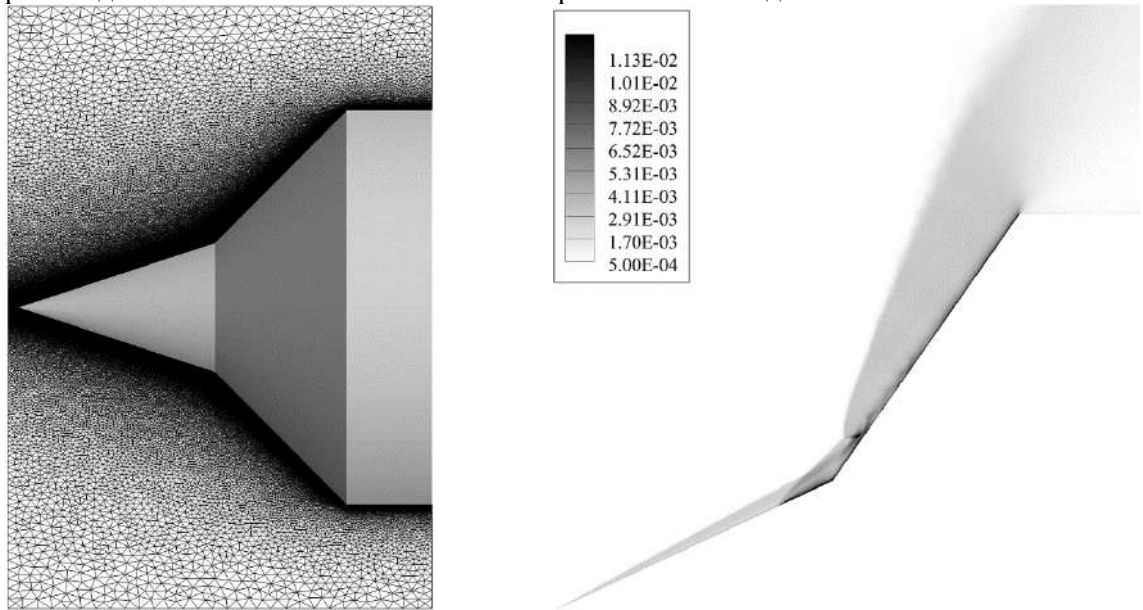


Рис. 1. Расчетная сетка и ударно-волновое взаимодействие при гиперзвуковом обтекании двойного конуса. Распределение плотности (кг/м^3)

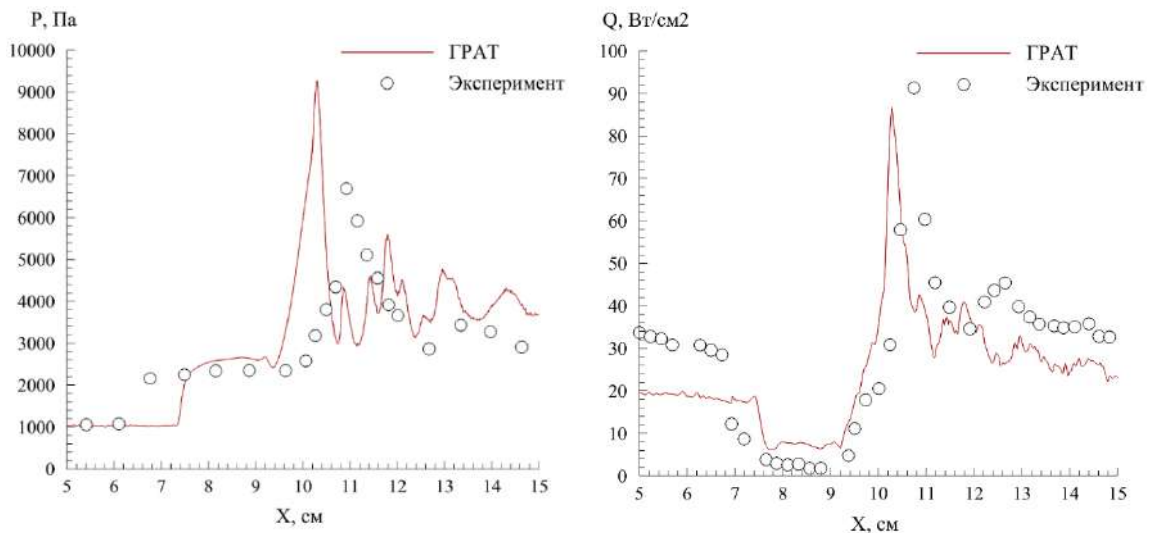


Рис. 2. Поверхностные распределения давления и теплового потока при гиперзвуковом обтекании двойного конуса

Литература

1. MacLean M, Holden M, Dufrene A Comparison between CFD and Measurements for Real-gas Effects on Laminar Shockwave Boundary Layer Interaction // AIAA Aviation 2014.

2. *Kharchenko N.A., Kotov M.A.* Aerothermodynamics of the Apollo-4 Spacecraft at Earth Atmosphere Conditions with Speed more than 10 km/s // J. of Physics: Conf. Ser. 2019 V. 1250.
3. *Kharchenko N.A., Kotov M.A.* Analysis of the high speed gas flow over a sphere in the range of Mach numbers 2 – 12 // J. of Physics: Conf. Ser. 2018. V. 1009.
4. *Kharchenko N.A., Kryukov I.A.* Aerothermodynamics calculation of the EXPERT reentry flight vehicle // J. of Physics: Conf. Ser. 2018. V. 1009.

УДК 536.212.2

Решение пространственной задачи теплового баланса высокоскоростных летательных аппаратов

И.А. Корюков

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Институт проблем механики и.м. А.Ю. Ишлинского РАН
АО «Корпорация «Тактическое ракетное вооружение»

В данной работе рассматривается решение пространственной задачи теплового баланса высокоскоростных летательных аппаратов, на примере модели летательного аппарата HIFiRE-1. Для решения поставленной задачи модель HIFiRE-1 была упрощена, была убрана хвостовая часть. [1, 2]

Пространственная задача теплового баланса высокоскоростных летательных аппаратов решалась с использованием компьютерного кода Thermal Conductivity 3D (TC3D). В Thermal Conductivity 3D (TC3D) решается уравнение теплопроводности [2, 3], которое относится к уравнениям параболического типа второго порядка:

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (1)$$

где ρ – плотность материала; λ – коэффициент теплопроводности материала; C_P – коэффициент теплоемкости материала.

Значения плотности, коэффициента теплопроводности и коэффициента теплоемкости задавались постоянными, следовательно, уравнение (1) становится линейным.

Для решения уравнения теплопроводности (1) использовался метод контрольного объема, реализованный на неструктурированных тетраэдральных сетках. Аппроксимация производных температуры по пространству записывалась следующим образом:

$$\left\langle \frac{\partial T}{\partial \alpha} \right\rangle_{V_i} = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \frac{\partial T}{\partial \alpha} dV = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} T \mathbf{i} \cdot d\mathbf{S} \approx \frac{1}{V_i} \sum_{j=1}^4 S_i^j n_{i,j}^\alpha T_i^j \quad (2)$$

где $i = 1 \dots N$; $j = 1 \dots 4$; $\alpha = x, y, z$; V_i – объем i -го тетраэдра; S_i^j – площадь поверхности j -й грани i -го элемента; $n_{i,j}^\alpha$ – компонента единичной нормали j -й грани i -го элемента.

При расчете пространственных производных на гранях контрольного объема берется полусумма значений функции температуры в центрах соседних от грани ячеек. На рисунке 1 показана схема возможного взаимного положения соседних элементов расчетной сетки.

Компьютерный код TC3D использует распределения плотности теплового потока на поверхности ВЛА, полученные с помощью компьютерных кодов, способных моделировать внешнюю аэротермодинамику на основе системы уравнений Навье-Стокса.

В качестве исходных параметров использовались результаты тепловых потоков, полученные вычислительным кодом NERAT. [4]

При решении задачи на модели HIFiRE-1, для внешней поверхности задавались два типа граничных условия: граничное условие первого рода, когда температура на внешней стенке геометрии задается постоянной (3), и граничное условие второго рода, когда на поверхности геометрии задается плотность теплового потока (4).

$$T_{w-out} = 1000 \text{ K} \quad (3)$$

$$q = \lambda \frac{\partial T}{\partial n} \left[\frac{\text{эрг}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} \right] \quad (4)$$

Тепловой поток задавался постоянным $q = 100 \text{ Вм} / \text{см}^2$, т.к. плотность теплового потока на поверхности может достигать таких значений гиперзвуковых скоростях набегающего потока.

Для всех тестовых расчётов на внутренней поверхности стенки моделей температура задается постоянной и равной $T_{w-in} = 300 \text{ К}$.

Для проведения тестовых расчетов с использованием геометрии HIFiRE-1 были использованы данные о распределении плотности теплового потока на поверхности (5).

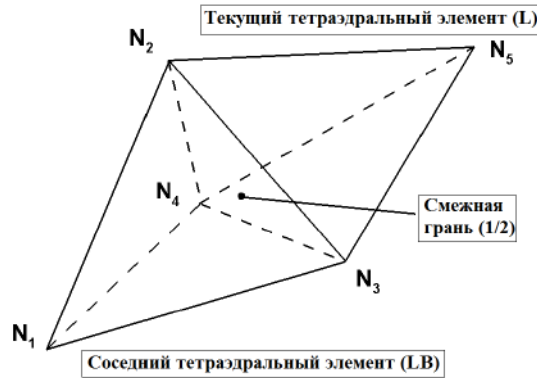


Рис. 1. Схема расположения соседних тетраэдральных элементов

Литература

1. Сильвестров П.В., Суржиков С.Т. Численное моделирование наземного эксперимента HIFiRE-1 // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение, 2020, №3, с.29-46.
2. Kimmel R.L., Adamczak D., Gaitonde D., Rougeux A. and Hayes J.R. HIFiRE-1 Boundary Layer Transition Experiment Design // AIAA 2007-534.
3. Крайнов А.Ю., Рыжих Ю.Н., Тимохин А.М. Численные методы в задачах теплопереноса // Томск: Том. ун-т, 2009. 114с.
4. Surzhikov S.T. Calculation analysis of the experimental data of HIFiRE-1 using the computer code NERAT-2D // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1009 (2018) 012001.
5. Суржиков С.Т. Тепловое излучение газов и плазмы // Москва, издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2004.
6. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах // Изд.-во. «Металлургия», 1989г.
7. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники // М.: Атомиздат, 1967г. – 474с.

УДК 004.942

Численное моделирование течения вязкой жидкости и газа в CFD – пакете “Star-CCM+”

В.А. Усанов¹, А.В. Стародумов²

¹ Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН

² ОКБ им А. Льюльки – филиал ПАО “ОДК-УМПО”

Рассмотрено численное моделирование движения вязкой жидкости, на примере авиационного керосина, в каналах топливной форсунки газотурбинного двигателя, а также движения газа в камере сгорания. Моделирование проводилось путём численного решения уравнения Навье-Стокса совместно с уравнениями неразрывности [1] для несжимаемой вязкой жидкости (1), (2) и вязкого газа (3), (4):

$$\rho \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} + \rho v_j \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \mu \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\rho \bar{v}_i \bar{v}_j \right) + \rho \bar{f}_i \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\rho \overline{v_i v_j} \right) + \rho \bar{f}_i \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (4)$$

здесь \bar{f}_i – осреднённые объёмные силы, $\left(-\rho \overline{v_i v_j} \right)$ – компоненты тензора рейнольдсовских

напряжений, $\mu \left(\frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} \right)$ – вязкостные силы.

После проведённого численного моделирования течения жидкого топлива во внутренних каналах форсунки были получены её гидравлические параметры. По итоговым значениям, полученным после 3400 итераций расчёта, определили:

- 1) Массовый расход топлива получился $G_{\text{расч}} = 0,0548$ кг/с;
- 2) Угол распыла топлива составил примерно 100° ;
- 3) Максимальная скорость потока в форсунке составляет 49 м/с.

Все полученные данные хорошо согласуются с реальными данными, полученными после проведения эксперимента на реальном образце. Это свидетельствует о том, что расчёт проведён правильно, а погрешность в массовом расходе топлива в 4,4% достаточно мала.

По результатам моделирования течения газа в камере сгорания определили следующее: коэффициент сохранения полного давления составляет $\sigma_{\text{к.с.}} = 0,94$; скорость воздуха на входе камеры сгорания равна 120 м/с, на выходе – около 100 м/с. Также были получены траектории потока и поля полного давления внутри КС.

Литература

1. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: Дрофа, 2003– 840с.

Секция информационных технологий

Председатель: С.А. Никитов (д.ф.-м.н., член-корр. РАН, профессор, зам. зав. кафедрой)

Зам. председателя: А.В. Хельвас

Секретарь: Ш.М. Гаджимирзаев

Дата: 28.11.2020 Время: 10:00

УДК 004.77

Проблема интероперабельности беспилотных летательных аппаратов, объединяемых в группировки

Е.Е. Якименко

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Согласно общепринятому определению, интероперабельность - способность двух или более информационных систем или компонентов к обмену информацией и к использованию информации, полученной в результате обмена (ISO/IEC/IEEE 24765:2010 [1], ГОСТ Р 55062-2012 [2]). Проблема интероперабельности возникает в гетерогенных системах, то есть при взаимодействии разнородных элементов информационной системы.

Беспилотные летательные аппараты (БЛА) представляют собой класс устройств с широким разнообразием как в плане физических характеристик аппарата (грузоподъемность, тип крыла и т.д.), так и в плане программно-аппаратного обеспечения. Основными тенденциями в области БЛА являются использование в БЛА инновационных вычислительных систем различной реализации и объединение аппаратов в группировки. Под группировкой БЛА обычно подразумевают набор разнотипных беспилотников, в отличие от роев, где в группу объединяются однотипные. Использование машин с различными характеристиками позволяет существенно расширить возможности по мониторингу пространства и сбора информации. При этом группировки БЛА могут быть использованы не только в военных, но и в гражданских целях.

Так как в группировках используются разнотипные БЛА, зачастую изготовленные с учетом различных стандартов радиосвязи, возникает проблема их взаимодействия с пунктом управления (наземным, воздушным или морским), а также между собой – то есть возникает проблема интероперабельности внутри группировки. Кроме того, группировки также могут взаимодействовать с внешними абонентами, например, пилотируемым самолетами или же другими объектами, находящимися в смежном пространстве. Поэтому можно считать, то проблема интероперабельности БЛА делится на две: проблема внутренней интероперабельности и проблема внешней интероперабельности. Проблема внутренней интероперабельности БЛА, потенциально объединяемых в группировки, является объектом исследования данной работы.

Согласно ГОСТ Р 55062-2012 [2], проблема интероперабельности должна решаться поэтапно. Важнейшим этапом является этап построения проблемно-ориентированной модели интероперабельности БЛА. Данная модель может быть получена путем расщепления эталонной модели интероперабельности, приведенной в ГОСТ Р 55062-2012 [2], с учетом специфики ИС. В случае группировок БЛА необходимо учитывать, что разнообразие архитектур группировок достаточно велико, то есть здесь необходимо решать проблему внутренней интероперабельности БЛА постепенно переходя от более простой архитектуры к более сложной. Тем не менее уже сейчас можно отметить, что для построения проблемно-ориентированной модели интероперабельности вне зависимости от типа архитектуры удобно будет воспользоваться в качестве основы уровнями интероперабельности, приведенными в документе НАТО STANAG 4586 «Standard Interfaces of UCS for NATO UAV Interoperability» [3]. В работе приведено предложение проблемно-ориентированной мо-

дели интероперабельности БЛА для одного из типов архитектур группировок БЛА. На основе проблемно-ориентированной модели уже можно будет построить профиль интероперабельности, который в свою очередь даст возможность построения дорожной карты разработки стандартов.

Работа была выполнена в рамках Госзадания.

Литература

1. ГОСТ Р 55062-2012 ГОСТ Р 55062-2012. Системы промышленной автоматизации и их интеграция. Интероперабельность. Основные положения. [Электронный ресурс]: профессиональные справочные системы «Техэксперт». / Консорциум Кодекс. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200102958> (дата обращения: 05.10.2020).
2. ISO/IEC/IEEE 24765:2010 Systems and software engineering – Vocabulary [Электронный ресурс]. URL: <https://www.cse.msu.edu/~cse435/Handouts/Standards/IEEE24765.pdf> (дата обращения: 05.10.2020)
3. Standard Interfaces of UCS for NATO UAV Interoperability [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sto.nato.int/publications/STO%20Educational%20Notes/STO-EN-SCI-271/EN-SCI-271-03.pdf> (дата обращения: 05.10.2020)

УДК 004.42

Интервальная оценка математического ожидания случайной величины с использованием t-статистики Стьюдента

В.Р. Петуховская

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

В настоящее время активное развитие сферы машинного обучения приводит к экспоненциальному росту количества данных, так и сложности математических моделей, поэтому ощущается настоятельная потребность в критическом осмыслении корректности применения статистических методов как основы доказательности выводов и трактовки результатов [1,2].

В данной работе рассматривается задача создания оконного приложения с помощью объектно-ориентированного языка Java, используя инструментарий Swing, который предназначен для создания приложений, с целью расчета точечных оценок и интервальной оценки математического ожидания случайной величины с использованием t-статистики.

Математическое ожидание и дисперсию σ_x^2 оценивают по выборочному среднему \bar{X} и дисперсии S_x^2 , вычисляемым по формулам:

$$m_x \rightarrow \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (1)$$

$$\sigma_x^2 \rightarrow S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = \frac{1}{n-1} \left(\sum_{i=1}^n X_i^2 - n\bar{X}^2 \right) \quad (2)$$

Указанные оценки являются состоятельными и несмещенными. Оценка \bar{X} является эффективной, а S_x^2 стремится к эффективной при $n \rightarrow \infty$. Несмещенность S_x^2 достигается тем, что в знаменателе используется величина, называемая числом степеней свободы выборки $\nu = n - 1$, оставшихся после определения \bar{X} .

Интервальной оценкой параметра θ называется интервал $[l_1; l_2]$, границы которого являются функциями выборочных значений X_1, X_2, \dots, X_n и к которому с заданной вероятностью p принадлежит оцениваемый параметр θ :

$$P\{\theta \in [l_1; l_2]\} = p \quad (3)$$

При определении интервальной оценки математического ожидания m_x нормальной генеральной совокупности используют t – статистику (σ_x^2 - известна),

$$t = \frac{|\bar{X} - m_x|}{\sigma_x / \sqrt{n}}. \quad (4)$$

Если дисперсия σ_x^2 неизвестна, то используют ее оценку S_x^2 и тогда

$$t = \frac{|\bar{X} - m_x|}{S_x/\sqrt{n}}. \quad (5)$$

Выборочное распределение t – статистики является t – распределением Стьюдента с числом степеней свободы $\nu = n - 1$. Тогда для случая двусторонней оценки можно записать

$$m_x \in \left[\bar{X} - \frac{S_x}{\sqrt{n}} t_{\nu} \left(\frac{q}{2} \right), \bar{X} + \frac{S_x}{\sqrt{n}} t_{\nu} \left(\frac{q}{2} \right) \right] \quad (6)$$

где $t_{\nu} \left(1 - \frac{q}{2} \right)$ – табличное значение, найденное по таблице квантилей распределения Стьюдента для уровня значимости q и числа степеней свободы $\nu = n - 1$.

Программа реализована в среде разработки NetBeans IDE 11.3 в виде – jar-файла. Интерфейс программы разработан с использованием инструментария «Swing» в среде NetBeans IDE 11.3.

Разработка приложения производилась путем разбиения пакета на классы, которые, в свою очередь, выполняют разные функции.

Окно программы, представленное ниже, позволяет произвести все необходимые расчеты. В окно для ввода данных, необходимо ввести одномерный массив, как показано на рис.1 ниже, состоящий из случайных величин. Вывод расчета точечных оценок и интервальной оценки отображается напротив соответствующих меток.

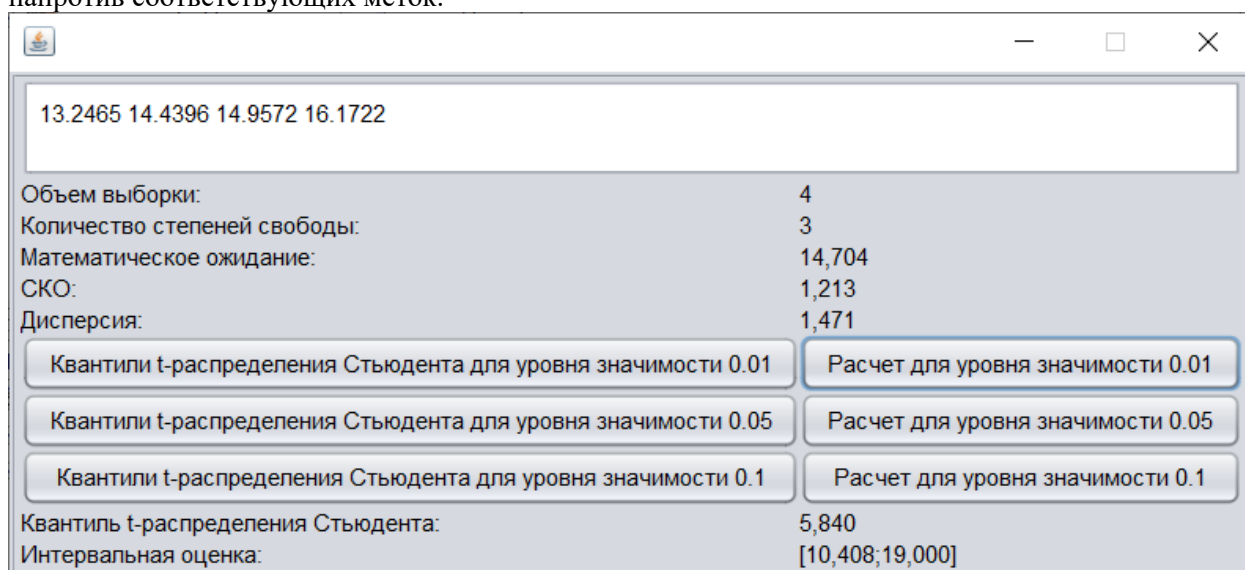


Рис.1. Пример работоспособности оконного приложения

Литература

1. Данилов В.В. Алгоритм выбора оптимальных значений гиперпараметров нейронных сетей на основе критерия Стьюдента // CLOUD OF SCIENCE.2020.7 том №1. С.165-179.
2. Ильин В.П. Методические особенности применения t-критерия Стьюдента в медико- биологических исследованиях // Бюллетень ВСНЦ со РАМН.2011. №5 (81). С.160-161.
3. Портянкин И.А. Swing: Эффективные пользовательские интерфейсы. Библиотека программиста. – М: Издательский дом «Питер». – 2005. – 528.

УДК 004

Инфокоммуникационная поддержка самозанятых граждан

Н.Ю. Поляева

Самарский федеральный исследовательский центр РАН,
Институт проблем управления сложными системами РАН
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Поволжский государственный университет телекоммуникаций и информатики

В Российской Федерации давно прослеживалась проблема контроля над гражданами, которые работают на себя без регистрации, осуществляя предпринимательскую деятельность и не платя

налоги. Так с 2019 года применяется новый специальный налоговый режим для самозанятого населения – налог на профессиональный доход. Переход на новую систему налогообложения осуществляется добровольно, он позволяет легально вести бизнес и получать доход от подработок без рисков получить штраф за незаконную предпринимательскую деятельность [1]. Е.Н. Пятшева относит к категории самозанятых физические лица, самостоятельно осуществляющих на свой риск предпринимательскую деятельность без регистрации какого бы то ни было статуса и привлечения наёмных работников. При этом они не платят налогов и страховых взносов и не отслеживаются государством в качестве участников трудового сектора [2].

В настоящее время создан специальный сервис, в котором граждане без проблем и особого труда могут зарегистрироваться, как самозанятые, и оплачивать налог на профессиональный доход. Прослеживается необходимость инфокоммуникационной поддержки самозанятого населения, которая выражается в разработке и внедрении новых сервисов, которые могут облегчить работу самозанятых, уплату налогов, а также позволят найти дополнительный источник дохода и новых клиентов. В настоящее время создаются и внедряются разнообразные приложения поддержки деятельности самозанятых граждан:

- сервисы поиска работы, например, «Мастерплэйс», «Kwork.ru» и др.;
- сервисы для тайм-менеджмента, например, «OneNote», «Any.DO» и др.;
- сервисы для реализации товаров и услуг, например, «Ярмарка Мастеров», страничка в «Instagram», «ВКонтакте» и др.;
- сервисы информационной поддержки, например, «Твое Дело», сервис федеральной налоговой службы и др.

Власти намерены расширить перечень мер поддержки самозанятого населения, в том числе и инфокоммуникационной. Планируется создание условий для расширения клиентской базы, в том числе через цифровые платформы. Поэтому необходимо изучить, проанализировать и провести сравнительный анализ основных информационных сервисов поддержки. Данный анализ необходим для того, чтобы выявить действительно эффективные и необходимые самозанятому приложения и сервисы, которые помогут увеличить клиентскую базу и доход, упростить работу с налоговой и пенсионной службой.

Для развития и поддержки труда в современном информационном обществе необходимо улучшить инфокоммуникационную инфраструктуру и создать единое информационное поле, позволяющее самозанятым гражданам получать необходимую информацию для развития автономного труда. Для реализации таких задач важно деловое взаимодействие с организациями, фирмами, работающими на рынке информационных услуг, наличие административной и ресурсной поддержки, использование современных технологий обработки, передачи и использования информации [3].

Литература

1. Федеральная налоговая служба. URL: <https://npd.nalog.ru/>.
2. Пятшева Е.Н. Налог на профессиональный доход для самозанятых граждан в России // Актуальные проблемы и перспективы развития экономики: Российский и зарубежный опыт. 2019. №21. с.46-51.
3. Абрамян Е.П. Роль информационно-коммуникативных технологий в формировании автономии труда // Историческая и социально-образовательная мысль. 2018. Т. 10, №6-1. с. 59-64.

УДК 004.45

Информационная система для поиска научных материалов на платформе Python Django

А.Э. Гончаров, И.И. Набиуллин, Э.С. Константинов

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева - КАИ

На данный момент существует проблема отсутствия единого реестра для поиска научных материалов. Для этого есть решение в виде программного комплекса на платформе Python Django, который ускорит процесс обучения, изучения IT-специалистами интересующий материал, содержащий языки программирования.

Пользователь, используя программный комплекс, может самостоятельно найти интересующие его научные материалы, например, книга: Django. Разработка веб-приложений на Python, функция поиска научных материалов основана на методе поиска по «ключевым словам». Пользователь может добавлять научный материал, который будет проверен модерацией программного комплекса.

Python – это высокоуровневый интерпретируемый язык, который имеет простой синтаксис и динамическую семантику. Python намного проще, чем другие языки программирования, и помогает создавать красивые приложения с меньшими усилиями и гораздо большей легкостью.

Django – это веб-Фреймворк или, используемый для очень простого создания эффективных и привлекательных веб-сайтов или веб-приложений. Фреймворк – это реальная или концептуальная структура, предназначенная служить опорой или руководством для построения чего-то, что расширяет структуру до чего-то полезного. Некоторые Фреймворки компьютерных систем также включают в себя реальные программы, определяют программные интерфейсы или предлагают программные средства для использования Фреймворков.

Для использования полного функционала программного комплекса необходимо пройти регистрацию, которая основана на Django ORM. Библиотека ORM – это классовая библиотека, написанная на языке программирования, которая инкапсулирует код, необходимый для манипулирования данными. ORM связывает базу данных и программный комплекс

База данных – это инструмент для хранения и организации различной информации. Основной функцией баз данных является – представлять информацию на запросы. Упрощенная схема работы с базой данных показана на рисунке 1.

В программном комплексе используются материалы в виде научных книг, авторских курсов, содержащих подробную информацию о языках программирования. Пользователь сам будет выбирать интересующий его курс и скачивать его.

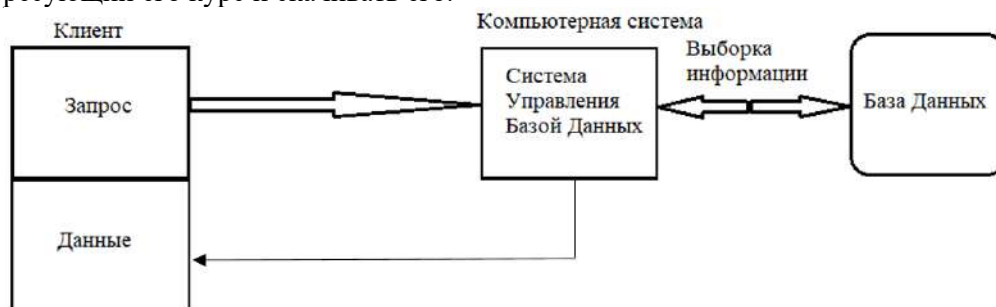


Рис. 1. Упрощенная схема работы с базой данных

Литература

1. Лутц М. Изучаем Python, 4-е издание. Пер. с англ. СПб.: Символ-Плюс, 2011. 1280 с.

УДК 004.94

Компьютерное моделирование в химии

Р.И. Хайбуллин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Изучены тенденции и проблемы применения компьютерного моделирования в химии.

Роль теоретического моделирования в развитии химической науки особенно значима, так как атомы и молекулы скрыты от наблюдения исследователя.

Моделирование широко используется в химии для познания и изучения строения веществ, особенностей протекания химических реакций, для выявления оптимальных условий химико-технологических процессов. Математическое моделирование – метод исследования процессов или явлений на математических моделях. Поскольку математические модели в химии могут быть представлены уравнениями и их системами, необходимо знать и уметь применять численные методы для их решения [3]. Наука компьютерная химия, основана на теории графов, где молекулы вещества моделируются молекулярными графами, а химические реакции – формальными операциями с графами [1]. Моделирование химических реакторов применяется для предсказания результатов химико-технологических процессов при заданных условиях в аппаратах. Для исследования процессов,

в которых протекают фазовые и химические превращения, применяются методы термодинамического моделирования. Анализ показывает эффективность совместного привлечения современных методов физико-химического, математического моделирования и расчета с использованием термодинамических представлений.

Развитие компьютерного моделирования особенно актуально для химии, т.к. потребность мира в материалах с заданными физико-химическими свойствами сдерживается трудоемкостью и многостадийностью синтеза и последующего экспериментального изучения многих классов химических соединений.

В 2013 году Нобелевский комитет, определяя лауреатов премии за исследования в области химии, выбрал ученых, занимающихся компьютерным моделированием сложных химических систем. Главной заслугой Мартина Карплуса, Майкла Левитта и Арье Варшеля стало то, что они нашли способ совместить классическую и квантовую физику в компьютерном моделировании молекул и их химических реакций [5]. В этом исследовании химия пересекается с физикой, биологией, медициной и информационными технологиями.

Компьютерное моделирование позволяет:

- визуализировать объекты любой природы, в том числе абстрактные;
- исследовать явления и процессы в динамике, управлять временем (ускорять, замедлять);
- многократно испытывать модели;
- получать разные характеристики объекта в числовом, графическом виде, находить оптимальную конструкцию объекта без пробных экземпляров;
- проводить эксперименты без негативных последствий для здоровья человека и окружающей среды.

Например, с помощью него возможно узнать, что происходит на промежуточных этапах мгновенной химической реакции с применением катализаторов.

Существует множество программ для расчетов и моделирования в области химии, например, таких как ChemOffice, HyperChem, Gaussian, GAMESS, Spartan, ADF [1]. При использовании вычислительной техники встает проблема реализации необходимых алгоритмов в виде программ. Поэтому, широкую известность приобрели математические пакеты. MATLAB, Mathcad – мощные математические системы, предназначенные для решения широкого круга химических и инженерных задач. Мы ознакомились также с COMSOL Multiphysics – универсальной средой для моделирования сложных процессов. Программа позволяет моделировать химические реакторы. На рис.1 изображена пространственная модель реактора при изготовлении пива.

Вместе с тем, по мнению ведущего специалиста ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр» Дмитрия Решетникова, такой профессии, как специалист по компьютерному моделированию химических процессов, нет, специалисты приходят из смежных областей. Есть обучение методикам, но выгоднее заказывать аутсорсинг подобных задач, чем пытаться решить их самостоятельно [4]. Очевидно, что для решения задач выбора численного метода могут быть привлечены математики, для создания программы с удобным интерфейсом – программисты, но саму математическую модель должны создавать специалисты предметной области, т. е. компетентные в области химической технологии.

Таким образом, наше исследование показало, что компьютерное моделирование в химии достаточно обеспечено информационными технологиями, его будущее предполагает межнаучный подход, цифровизация экономики требует специалистов, обладающих междисциплинарными навыками, в том числе, работы с прикладным программным обеспечением. Однако, в связи с тем, что рынок испытывает недостаток таких специалистов, возможности компьютерного моделирования в химической науке и отрасли не используются в полной мере. Более активное внедрение в процесс обучения в учебных заведениях курсов и задач, использующих технологии компьютерного моделирования в химии, позволит решить данную проблему.

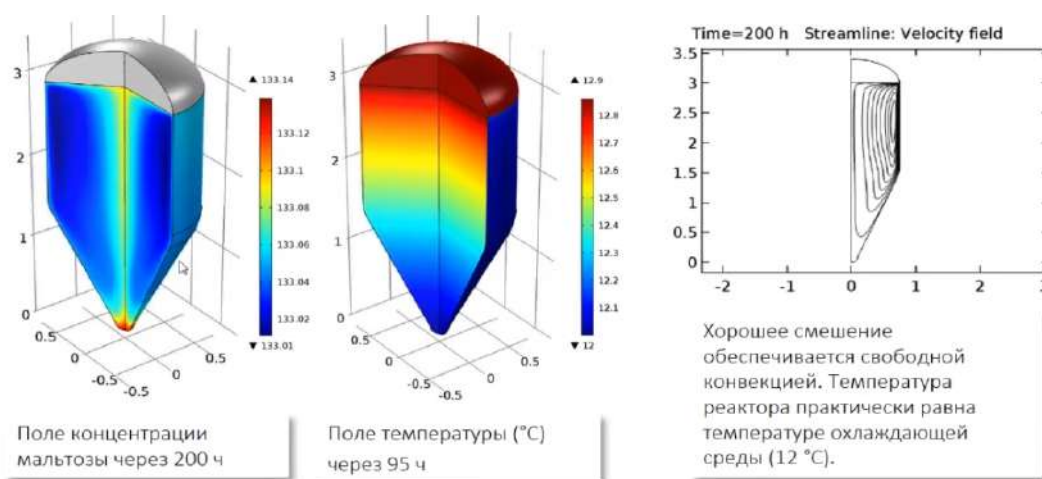


Рис.1. Пространственная модель реактора при изготовлении пива, созданная с применением COMSOL Multiphysics

Литература

1. Базлов Д.А., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Цивов А.В. Компьютерная химия: методические указания. — Ярославль: ЯрГУ, 2013. — 76 с.
2. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие. — Нижний Новгород: Нижегородский университет им. Н.И.Лобачевского, 2019. — 94 с.
3. Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Митянина О.Е., Кузьменко Е.А. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. — 135 с.
4. Математическая модель в химии: снижаем риски, экономим время [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://ect-center.com/blog/matmodelirovaniye_2 свободный — (01.10.2020).
5. Современная химия: компьютер вместо колбы [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://polit.ru/article/2013/10/09/ps_chemistry/ свободный — (28.09.2020).

УДК 519.683

О рекомендательной системе для web-ресурса

П.В. Карнов

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы

Что такое рекомендательная система? Рекомендательная система – это блок программного кода, который разрабатывается для того, чтобы при покупке или использовании товара/услуги предложить пользователю товар/услугу похожего типа. Возьмем самый простой пример – покупка компьютера. После покупки компьютера вам предложат купить мышь или клавиатуру либо любую другую гарнитуру, полезную и необходимую при пользовании компьютером. [1]

Опишем основные характеристики рекомендательной системы с использованием вопросов и ответов.

- Что именно система рекомендует?
(товары / услуги / людей / видео- или фото-контент / музыку)
- Зачем рекомендуется?
(для оказания помощи / для продвижения / с целью обучения / для удобства)
- Кто рекомендует?
(пользователи / критики)
- В какой момент рекомендует?
(при просмотре товаров/услуг, при просмотре видео, при прослушивании музыки)

В настоящее время рекомендательные системы используются во многих сферах и «рекомендуют» по текущим сессиям в браузере. То есть посмотрел пользователь несколько товаров – внизу страницы ему предлагаются похожие. Или купил пользователь два товара, а третий подобран более точно и предложен пользователю.

Чтобы понять, как создаются рекомендательные системы, необходимо знать несколько основных алгоритмов. К основным из них относятся:

- неперсональные алгоритмы, основанные на описании товара;
- коллаборативная фильтрация – алгоритмы, основанные на матричном разложении.

Покажем, как просто и легко можно создать рекомендательный «движок», в котором применяется коллаборативная фильтрация.

Использован язык Python и библиотеки Pandas и Numpy. В роли массива данных будем использовать рейтинги статей.

Этап 1: Как получить схожие статьи?

```
import pandas as pd

ratings_cols = ['user_id', 'article_id', 'rating']
ratings = pd.read_csv('u.data', sep='\t', names=ratings_cols, usecols=range(3))

article_cols = ['article_id', 'title']
articles = pd.read_csv('u.item', sep='|', names=article_cols, usecols=range(2))

ratings = pd.merge(ratings, articles)
articleRatings = ratings.pivot_table(index=['user_id'], columns=['title'], values='rating')
```

Рис. 1. Считывание данных

```
weatherTodayRatings = articleRatings['Weather today']
similarArticles = articlesRatings.corrwith(weatherTodayRatings)
similarArticles = similarArticles.dropna()
df = pd.DataFrame(similarArticles)
```

Рис. 2. Выбор статьи и создание индекса схожести между данной статьёй и всеми другими

```
ratingsCount = 100
articleStats = ratings.groupby('title').agg({'rating': [np.size, np.mean]})
popularArticles = articleStats['rating']['size'] >= ratingsCount
articleStats[popularArticles].sort_values([('rating', 'mean')], ascending=False)[:15]
```

Рис. 3. Удаление непопулярных статей

Это необходимо, чтобы система не предлагала нам неподходящих рекомендаций.

```
df = articleStats[popularArticles].join(pd.DataFrame(similarArticles, columns=['similarity']))
df.sort_values(['similarity'], ascending=False)[:15]
```

Рис. 4. Извлечение популярных статей

Этап 2: Как предоставить пользователю рекомендации в зависимости от предоставленных им оценок?

```
userRatings = ratings.pivot_table(index=['user_id'], columns=['title'], values='rating')
corrMatrix = userRatings.corr(method='pearson', min_periods=100)
```

Рис. 5. Создание индекса схожести в каждой паре статей

```
myRatings = userRatings.loc[0].dropna()
simCandidates = pd.Series()
for i in range(0, len(myRatings.index)):
    sims = corrMatrix[myRatings.index[i]].dropna()
    sims = sims.map(lambda x: x * myRatings[i])
    simCandidates = simCandidates.append(sims)
simCandidates.sort_values(inplace = True, ascending = False)
```

Рис. 6. Получение рекомендации для каждой статьи, просмотренной и оцененной пользователем

```
simCandidates = simCandidates.groupby(simCandidates.index).sum()
simCandidates.sort_values(inplace = True, ascending = False)
```

Рис. 7. Суммируем результаты идентичных статей

```
simCandidates = simCandidates.groupby(simCandidates.index).sum()
simCandidates.sort_values(inplace = True, ascending = False)
filteredSims = simCandidates.drop(myRatings.index)
```

Рис. 8. Оставляем только те статьи, которые пользователь еще не увидел

После представленных действий данный модуль готов к использованию. Таким образом, был продемонстрирован алгоритм создания простой рекомендательной системы. Ее можно добавить к любому web-ресурсу.

Литература

1. Фальк К. Рекомендательные системы на практике // ДМК-Пресс, 2020. С. 448.

УДК 004.896

Подход машинного зрения для подсчета и отслеживания объектов

Ш.М. Гаджимирзаев, Е.К. Конягин, А.В. Хельвас

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Проблема отслеживания движения объектов довольно известна, а проблема отслеживания чемоданов в багажном отделении аэропорта является ее частным случаем, так как в багажном отделении могут возникать, некоторые казусы (застревание колесика чемоданов, выпадение чемоданов из ленты и т.п.). Поэтому данные проблемы являются очень актуальными. И нужно реализовать метод отслеживания объектов и вычислить количество объектов, которые проходят по ленте для улучшения работы багажного отделения аэропорта. [2]

Промышленная задача состояла из 3-х этапов: 1) Установка камер; 2) Реализация алгоритма отслеживания и подсчета количества объектов.

Установка камер осуществлялась вертикально для наилучшего обзора за чемоданами на ленте и использовался штатив для неподвижной съемки, чтобы избавиться от хаотичного движения камеры. Также нужно было настроить параметры камеры для избавления от нечеткости и лишнего шума.

Работа алгоритма состоит из решения следующих подзадач:

1) Получение разницы кадров - для его получения нужно текущий кадр отнять от предыдущего. Все для того, чтобы получить очертание движущих объектов. [1]

2) Преобразование цветного видео в черно-белый - работа с цветным видео может потребовать большое количество ресурсов компьютера, поэтому лучше преобразовать его в черно-белый.

3) Гауссово размытие - было использовано для снижения количества шумов.

4) Бинаризация - используется для того чтобы весь статичный фон преобразовать в черный цвет, а белым цветом обозначить движущиеся объекты.

5) Нахождение контура - из результата бинаризации нужно найти контуры распознавания того или иного объекта.

6) Получение BoundingBoxes - после получения контуров можно реализовать Bboxes, которые будут выделять прямоугольником интересующие нас объекты.

7) NMS - используется, чтобы из большого количества BBoxes удалять те BBoxes, которые могут перекрывать друг друга. [2]

Код алгоритма написан с помощью языка программирования Python, библиотеки компьютерного зрения OpenCV и библиотеки поддержки высокоуровневых математических функций Numpy.

Получение разницы кадров осуществляется во время обработки потока видео с помощью метода `cv2.absdiff('текущий кадр', 'предыдущий кадр')`, после которого мы получаем очертание движущегося объекта. [1]

Затем мы преобразуем разницу кадров в черно-белый цвет с помощью метода `cv2.cvtColor(diff, cv2.COLOR_BGR2GRAY)`.

Далее мы производим гауссово размытие с помощью метода `cv2.GaussianBlur(gray, (5,5), 0)` над черно-белым кадром.

После чего мы реализуем бинаризацию с помощью метода `cv2.threshold(blur, 80, 255, cv2.THRESH_BINARY)`.

С помощью метода `cv2.findContours(thresh, cv2.RETR_TREE, cv2.CHAIN_APPROX_SIMPLE)` мы находим очертание движущихся объектов.

Для получения `BoundingBoxes` или ограничивающих рамок мы используем метод `cv2.rectangle('текущий кадр', 'координаты очертания рамки', 'размер рамки', 'цвет рамки', 'размер цвета')`.

В итоге мы используем метод `NMS non_max_suppression_fast('Ограничивающие рамки', 'вероятность перекрытия')`. [2]

Результат работы алгоритма можно увидеть на рисунке ниже.



Рис 1. Результат работы алгоритма рамка с чемоданом и в левом верхнем углу количество объектов

Литература

1. *Rosebrock A.* OpenCV People Counter // <https://www.pyimagesearch.com/2018/08/13/opencv-people-counter/> (дата обращения 25.10.2020)
2. *Sambasivarao. K.* Non-maximum Suppression // <https://clck.ru/RjrBr> (дата обращения 23.10.2020)

УДК 004.434

Предметно-ориентированный язык для управления автономными роботами

А.В. Ермаков

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

В недалёком прошлом и в настоящее время роботы используются для автоматизации монотонных повторяющихся действий на производстве. Поскольку для таких роботов изначально проектируется рабочее пространство, не допускающее вмешательство никаких внешних сил, то такие роботы не нуждаются в датчиках для получения информации об окружении и не нуждаются в алгоритмах динамического планирования в изменчивом окружении.

На сегодняшний день набирают популярность роботы, которые взаимодействуют с динамическим окружением и являются более сложными в сравнении с промышленными роботами и автоматизированными сборочными линиями. С развитием и удешевлением робототехники становится актуальным проведение исследований по взаимодействию внутри мультиагентной системы, состоящей из нескольких роботов одинаковых по возможностям или нет.

Коллектив роботов самостоятельно распределяет внутри себя задачи и работает над общей целью. Использование мультиагентной системы по сравнению с единичным роботом имеет несколько достоинств, например, несколько роботов, объединив свои усилия, могут выполнить задачу, которая не под силу одиночному роботу, либо несколько роботов способны выполнить задачу быстрее: поиск, исследование местности, транспортировка грузов. С точки зрения надёжности, использование нескольких агентов повышает отказоустойчивость – вышедшего из строя робота могут заменить «собратья».

С аппаратной точки зрения роботы имеют датчики для получения информации об окружающей среде, мобильное шасси в том или ином виде и исполнительные устройства, с помощью которых робот может взаимодействовать с окружением. Исполнительные устройства и сама конструкция робота разнятся в широких пределах в зависимости от цели, для которой был разработан робот. С программной точки зрения роботы управляются специализированной операционной системой ROS (robot operating system), которая обеспечивает низкоуровневое взаимодействие с аппаратной составляющей [1].

В работе рассмотрен один из возможных подходов к управлению автономными роботами, которые не требуют или минимизируют вмешательство человека-оператора, способны самостоятельно распределять задачи внутри коллектива и находить решения – последовательности действий, исполнение которых приведёт к выполнению поставленных задач.

Суть подхода состоит в том, что в роботов закладываются «врождённые знания» – списки правил-паттернов поведения, которые описывают зависимости от входных данных с датчиков и внутренних состояний робота к последовательности действий. Существуют различные стратегии разработки систем управления движениями автономных роботов. Одним из простейших способов управления автономными мобильными роботами является использование IF-THEN правил [2]. Однако, правила требуют больших усилий по написанию; существует вероятность допустить ошибку; необходимо описать все возможные ситуации, что часто невозможно из-за большого или близкому к бесконечному количеству состояний окружения, а позже решать проблему оптимизации, что не всегда возможно или чрезмерно сложно.

Описан предметно-ориентированный язык (domain-specific language, DSL), синтаксис которого учитывает проблемную область применения для управления роботами [3]. Использование DSL вместо языков программирования общего назначения позволяет абстрагироваться от среды исполнения и разделить зоны ответственности между написанием правил-паттернов поведения и общими алгоритмами. Рассмотрена трансляция кода правил DSL в следующие языки: Lua, Python.

Результатом стала разработка синтаксиса DSL, его интерпретатора, а также кодогенераторов. Проведены сравнения производительности интерпретации правил. В работе были разработаны и описаны синтаксис декларативных правил поведения автономных роботов.

Литература

1. *Quigley M. [et al.] Programming Robots with ROS: a practical introduction to the Robot Operating System // O'Reilly Media, Inc. 2015.*
2. *Narvydas G. [et al.] Autonomous mobile robot control using IF-THEN rules and genetic algorithm // Information technology and control 37. 2008. pp. 193-197.*
3. *Rutle A. [et al.]. Commonlang: a DSL for defining robot tasks // Technical University of Aachen. 2018.*

УДК 004.021

Развитие и опыт внедрения цифровых технологий в конструкторском проектировании

А.В. Трищенко, С.Н. Ганчук, О.И. Максимов, А.В. Уразов, А.А. Щербаков

Российский федеральный ядерный центр -
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики

Цифровые технологии стремительно ворвались в нашу жизнь и превратились в повседневную реальность современного общества.

Наступившая эра цифровизации наглядно проявляется в том, что цифровая информация и информационные ресурсы на мировом рынке стали важнейшим продуктом. Организации и страны,

разрабатываемые цифровые продукты, занимают ведущие позиции в мировой экономике, определяют дальнейшие направления развития конкурентоспособной продукции [1].

Цель работы заключается в разработке и внедрении компонентов цифровой технологии поддержки ЖЦИ на этапе конструкторского проектирования, обеспечивающих повышение эффективности разработки и производства изделий машиностроения (ИМ) и их составных частей, за счет автоматизированного управления данными об изделии в едином информационном пространстве.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач по:

- 1) разработке методов создания и управления средствами импортозамещающих ИС:
 - ЭСИ;
 - ЭМСЕ, включая полномасштабную геометрическую 3D-модель ИМ и его составных частей;
 - ЭМД;
 - электронными чертежами;
 - электронными спецификациями;
- 2) разработке методики создания электронных макетов изделия с целью оптимизации выполнения проектно-конструкторских работ по ИМ и его составными частями.

Объектом исследования является процесс использования цифровых технологий в едином информационном пространстве при конструировании ИМ как сложного технического объекта.

Предметом исследования является методология создания полномасштабных электронных геометрических моделей ИМ с применением системы управления ЖЦИ в автоматизированных системах в защищенном исполнении.

Новизна данной работы заключается в исследовании и разработке научно-обоснованного методологического подхода к совершенствованию процесса разработки ИМ на основе улучшения их информационного обеспечения посредством использования импортозамещающих цифровых технологий.

Научная значимость исследований и представленных результатов заключается в том, что:

- предпринята попытка дать системное описание проблем и решений перехода от традиционной бумажной технологии проектирования ИМ, опирающейся, в основном, на известные практические методы, опыт и знания специалистов, а также нормативную базу, регламентирующую ручную чертежную технологию проектирования, к организации на предприятии сквозной технологии 3D-проектирования, в основе которой лежит цифровая модель ИМ;
- предложена методология, позволяющая организовать информационное сопровождение сквозной технологии 3D-проектирования ИМ, отличительной особенностью которой, является использование системы управления ЖЦИ с учетом ее интеграционной связки с различными ИС, в частности САПР, позволяющей автоматизировано формировать электронную КД на ИМ и представлять ее в виде ЭСИ.

Применение данной методологии позволяет впервые, ввиду специфики конструирования ИМ как сложного технического объекта, обеспечить управление всей информацией о нем и связанных с ним процессах на протяжении всего его жизненного цикла, начиная с проектирования и производства, до снятия его с эксплуатации и утилизации.

Практическая ценность результатов заключается в следующем:

- разработаны рекомендации по внедрению цифровых технологий в части ОКР по ИМ, как наукоемкого, высокотехнологичного и сложного технического объекта, с длительным сроком использования и хранения;
- разработаны методы по улучшению и оптимизации процессов проектирования ИМ на базе системы управления ЖЦИ и ее интеграции с САПР, позволяющие организовать единое информационное пространство для обеспечения сквозного проектирования ИМ и его составных частей;
- часть из предложенных методов реализована в виде специализированного программного обеспечения собственной разработки, расширяющего функциональные возможности САПР для задач проектирования ИМ, например, автоматизированное создание ЭМК, моделирующих геометрию ИМ и имитирующих их МЦХ;
- выработаны требования и критерии, повышающие качество разрабатываемой электронной КД на ИМ;
- проведена опытная проверка полученных теоретических и практических результатов, выполнено внедрение результатов исследований.

Структура методологии проектирования ИМ средствами цифровых технологий представлена на рисунке 1.

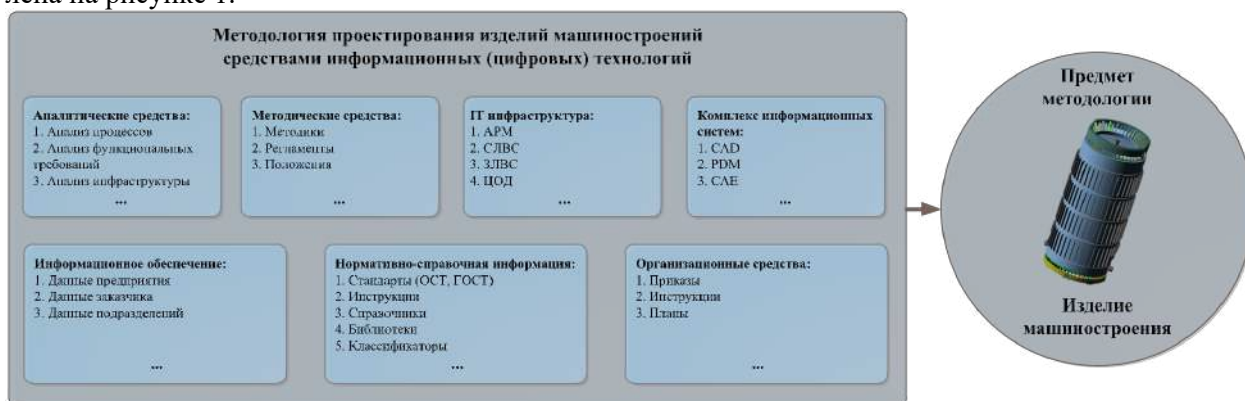


Рис. 1. Структура методологии проектирования ИМ средствами цифровых технологий

Литература

1. *Изетова Э.* Информационные технологии в зеркале философии. Электронный ресурс, режим доступа: <http://infocom.uz/2005/12/23/informatsionnyie-tehnologii-v-zerkale-filosofii/> (дата доступа 14.01.2018).

УДК 004.9

Разработка информационной системы учета книг частных коллекций Бурятского государственного университета

Санжиев В. А.

Бурятский государственный университет

Учебный материал позволяет получить теоретические знания и практические умения в определенной предметной области учебного процесса. Но, помимо обучения по общим дисциплинам, на старших курсах высших и средних специальных учебных заведений вводится специализация, из-за чего у студентов возникает потребность в специализированной литературе [1].

На ряд вопросов существует несколько различных точек зрения, либо сама по себе литература может быть труднодоступной. Поэтому студенту, только начинающему осваивать какую-либо специфику, трудно самостоятельно разобраться в подборе литературы. Но такие подборки литературы уже составлены специалистами вуза и хранятся как у них лично, так и в кафедральных библиотеках. Таким образом существует проблема публикации данных о наличии литературы в кафедральных библиотеках. Так как литература в таких библиотеках личная (и обычно в единственном экземпляре), необходимо контролировать её использование студентами. Данную проблему может решить информационная система (ИС), благодаря которой будет производиться учет выданной студентам литературы вуза.

Система разрабатывается в Институте математики и информатики Бурятского государственного университета (БГУ) в виде веб-ресурса.

Каждому гостю ИС доступен поиск литературы с выбором категорий и авторов. Для того, чтобы подать заявку на получение имеющегося в наличии экземпляра, гостю необходимо пройти этап регистрации и подтвердить свою личность, в зависимости от которой будет назначена соответствующая роль (администратор или обычный пользователь). Под пользователем подразумевается авторизованный в данном веб-ресурсе студент или сотрудник университета. Пользователь, имеющий доступ к созданию, контролю и выдаче частной коллекции книг, называется администратором. Также в случае отъезда одного администратора на длительный срок, он сможет передать права на учет выбранных экземпляров литературы из собственной коллекции другому доверенному администратору.

Разрабатываемое мобильное приложение реализует функционал авторизации ИС и Qr-сканирования для того, чтобы администраторы могли менять статус выдачи их экземпляров книг через камеру устройства.

На рис. 1 приведена схема поиска, выдачи и возврата книг внутри ИС по вышеописанным определениям.



Рис. 1. Функционал ИС.

Литература

1. Яковлев И.П. Интеграционные процессы в высшей школе. - Ленинград: ЛГУ, 1980. - 115 с.

УДК 612.19

Распознавание систолического шума на аудиозаписи

И.С. Кириллов¹, Ю.Д. Гарнов¹, А.А. Хызыров²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Диализный центр ООО «ДиаЛайф»

Изучалась возможность определения наличия систолического шума (звук сердцебиения) на аудиозаписи. На микрофон записывалось сердцебиение, которое слышно у артериовенозной фистулы. Для определения наличия систолического шума на записи были построены сверточные нейронные сети на спектрограммах аудиофайлов.

Результаты данной работы применимы для классификации звуков на наличие систолического шума. А аудиофайлы с систолическим шумом уже анализируются для определения тромбоза артериовенозной фистулы, как например, в работе [1].

В качестве исходных данных были взяты 600 звуковых записей. Аудиофайлы разрезались на равные промежутки длиной по 5 секунд. Промежутки между собой не перекрывались для предотвращения переобучения прогнозной модели. Если длительность исходного аудиофайла после обрезки была не кратна 5 секундам, то «лишняя» часть обрезалась и не использовалась для построения спектрограммы. Такой подход позволяет избежать искажения изображений и повышает точность прогнозных моделей.

В результате преобразований было получено 1996 спектрограмм, 944 из которых содержали систолический шум, в то время как 1052 спектрограммы были получены по аудиозаписям без систолического шума. На рисунках ниже приведены примеры спектрограмм для аудиозаписи с систолическим шумом (рис. 1), аудиозаписи с систолическим шумом и посторонними звуками (рис. 2), аудиозаписи без содержания систолического шума (рис. 3).

Точность модели оценивалась по метрике ассигасу, т.к. в датасете дисбаланс классов не сильно выражен (~60% наблюдений относятся к положительному классу, ~40% к отрицательному).

Наилучшее качество было достигнуто на 3 эпохе и равняется 85% на тренировочной части и 87,3% на тестовой. Обучение после 3 эпохи привело к эффекту переобучения, когда модель теряет обобщающую способность. Таким образом, для получения наивысшего качества для данной нейросетевой архитектуры достаточно трех проходов по данным.

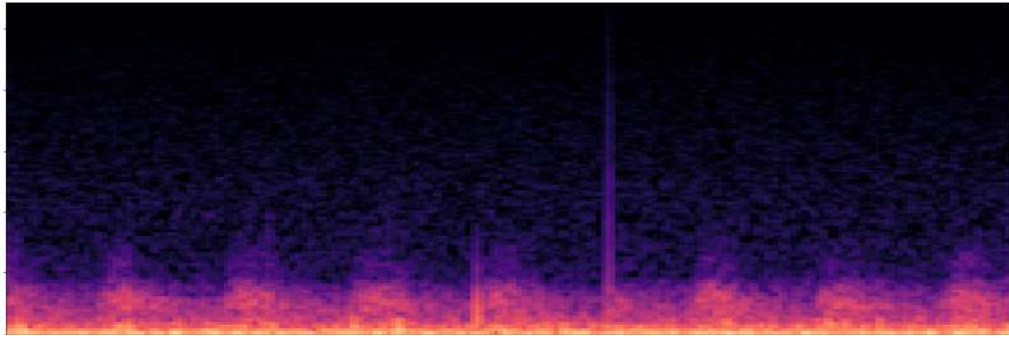


Рис. 1. Пример аудиозаписи с систолическим шумом

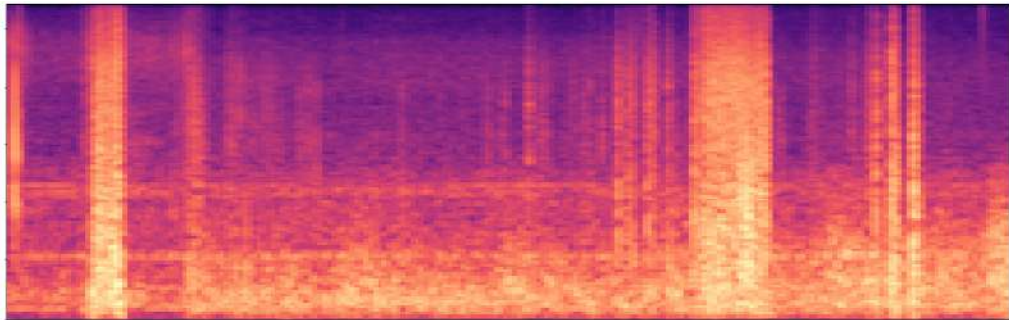


Рис. 2. Пример аудиозаписи с систолическим шумом и посторонними звуками

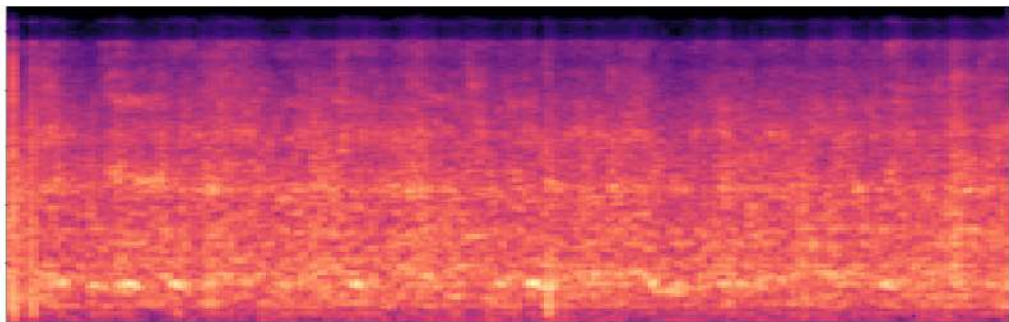


Рис. 3. Пример аудиозаписи без содержания систолического шума

Литература

1. *Pablo V'asquez O., Marco Mungu'ia M., Bengt Mandersson Arteriovenous Fistula Stenosis Detection using Wavelets and Support Vector Machines // Proceedings, APSIPA Annual Summit and Conference 2018, 12-15 November 2018, Hawaii. P. 665.*

Секция квантовой электроники

Председатель: А.А. Мармалюк (д.т.н.)
Зам. председателя: А.А. Фомичев (д.ф.-м.н., профессор)
Секретарь: В. Семенов

Дата: 28.11.2020 Время: 10:00

УДК 535.016

Влияние ионного ассистирования на качество покрытий при электронно-лучевом напылении

Перфилов Д.О.

АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

Методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) изготовлены образцы оптических покрытий (монослой TiO_2) различной физической толщины от 200 до 600 нм. Первая партия образцов участвовала в процессе ЭЛИ с использованием источника ассистирования, работающего на кислороде (ассистирование ионами кислорода), вторая партия изготовлена без применения технологии ионного ассистирования.

Влияние ионного ассистирования оценивалось при помощи спектрофотометрического и эллипсометрического методов измерений полученных образцов. Результаты измерений использованы для расчета показателей преломления.

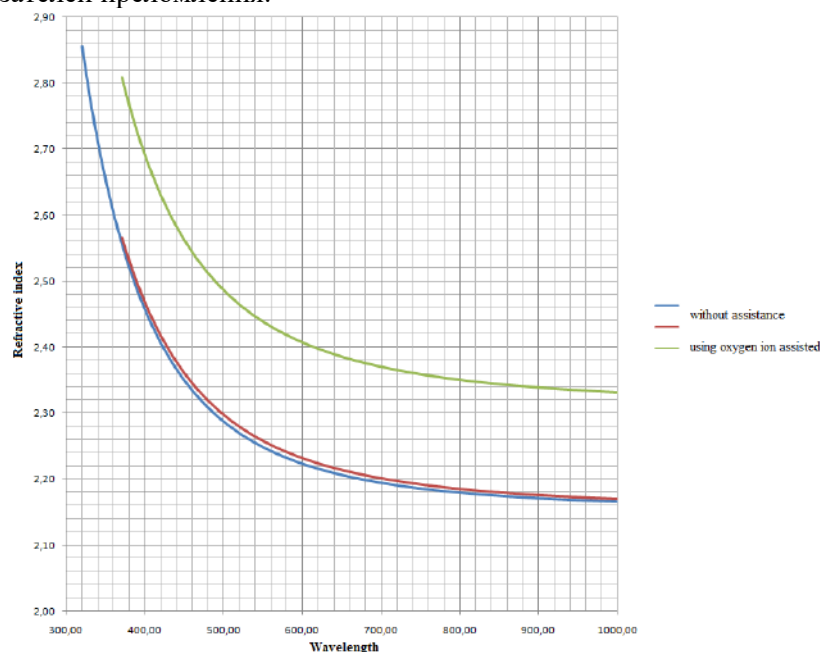


Рис. 1 Дисперсии показателей преломления пленок TiO_2 , полученные в процессах ЭЛИ с/без применения технологии ассистирования ионами кислорода.

Литература

1. *Furman Sh. A., Tikhonravov A. V.* Basics of optics of multilayer systems. Edition Frontieres, Gif-sur-Yvette. 1992.
2. *Иванов А., Смирнов Б.* Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование. Наноиндустрия. 2012.

Возможности эллипсометрического контроля в технологии изготовления лазерных гироскопических зеркал

А.В. Кулагин, В.В. Фокин

АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

В процессе изготовления лазерных зеркал с коэффициентами отражения 99.999% и более одним из наиболее важных вопросов является вопрос контроля поверхностей «чистых» подложек и параметров тонких плёнок, необходимый для совершенствования существующей технологии производства. Т.к. многослойные интерференционные покрытия имеют предельные параметры, предельно малые коэффициенты потерь на рассеяние и поглощение света, а для подложек, соответственно, предельно малую шероховатость поверхности, на которую наносится покрытие, то для контроля необходимы методы контроля для наблюдения изменений, происходящих в результате тех или иных воздействий, достаточно чувствительные, чтобы данные изменения увидеть. Одним из таких методов контроля является эллипсометрия [1]. При проведении однократного эллипсометрического измерения одновременно определяются два параметра – так называемые эллипсометрические углы Ψ и Δ :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (1)$$

где δ_p и δ_s – фаза р- и s-поляризованной компоненты светового пучка.

$$\operatorname{tg}(\Psi) = \frac{|R_p|}{|R_s|}, \quad (2)$$

где R_p и R_s – коэффициенты отражения для р- и s-поляризованной компоненты светового пучка.

Очевидно, что высокую чувствительность определяет параметр Δ , т.е. разность фаз между р- и s-поляризованными компонентами светового пучка.

В данной работе формулируются основные проблемы, с точки зрения авторов, существующие при проведении измерений «чистых» диэлектрических поверхностей подложек лазерных зеркал и параметров тонких плёнок, которые на них наносятся. Предлагаются способы их решения, включая вопросы, касающиеся постановки экспериментов, в особенности в тех случаях, когда мы находимся на пределе возможностей имеющегося контрольно-измерительного оборудования. Отдельное внимание уделяется интерпретации измеренных данных, т.к. в том, что касается определения показателей преломления материалов и толщин наносимых слоёв, измерения не являются прямыми.

Литература

1. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. под ред. чл. -корр. АН СССР А. В. Ржанова и К. К. Свиташева. - М: Мир, 1981.

Исследование порога лазерного разрушения композитных оптических покрытий на основе материалов Ta_2O_5 , SiO_2

Оглоблин М.С.

АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

Методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) изготовлены серии образцов многослойных оптических интерференционных покрытий (зеркала с центральной длиной волны 1064 нм) с различными соотношениями диэлектрических материалов Ta_2O_5 , SiO_2 в слоях с высоким показателем преломления. Часть образцов дополнительно была подвергнута отжигу в различных температурных режимах.

Исследование порога лазерного разрушения проводилось на длине волны $\lambda = 1064$ нм с длительностью импульса $t = 10$ нс в режиме с плавным увеличением мощности импульса и в «ударном» режиме. Получены результаты стойкости оптических покрытий в зависимости от композиционного

состава диэлектрических пленок и режимов отжига. Дополнительно высказаны предположения влияния отжига на появление дефектов в пленках.

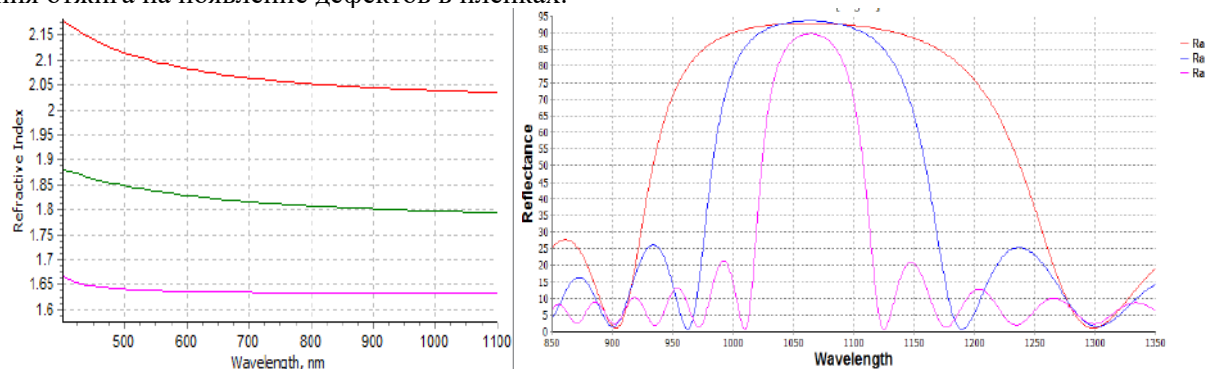


Рис. 1 Дисперсии материалов в слоях с высоким показателем преломления (слева) и расчетные характеристики оптических покрытий на их основе (справа)

Литература

1. M. Juré, M. Lappschies, L. Jensen, K. Starke, D. Ristau. Laser-induced damage in gradual index layers and Rugate filters, Proc. SPIE 6403, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2006
2. Г. И. Бабаянц, С. Г. Гаранин, В. Г. Жупанов, Е. В. Клюев, А. В. Савкин, С. А. Сухарев, О. А. Шаров, “Разработка и исследование диэлектрических покрытий с высокой лучевой прочностью”, Квантовая электроника, 35:7 (2005)

УДК 535:621.373.8

Исследование тепловых характеристик лазерных диодов на основе квантоворазмерных гетероструктур AlGaAs/GaAs

Н.В. Гультиков, М.А. Ладугин, А.А. Мармалюк

АО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стельмаха

Для мощных полупроводниковых лазерных излучателей такие параметры, как выходная оптическая мощность, срок службы устройства и спектральные характеристики, во многом зависят от условий работы полупроводникового лазера. Температура прибора имеет особое значение, так как повышение температуры активной области излучателя ведет к повышению пороговой плотности тока, увеличению оптических потерь и снижению внешней дифференциальной квантовой эффективности [1]. Тепловая энергия в кристалле выделяется вследствие безызлучательной рекомбинации носителей заряда, их термализации, джоулевых потерь и поглощения излучения в пассивных областях кристалла. Исследование температурного распределения в мощных полупроводниковых лазерных излучателях может помочь обеспечить их стабильную и эффективную работу. Ранее посредством численного эксперимента нами были найдены температуры активных областей лазерных диодов (ЛД) на основе одиночных и двойных эпитаксиально-интегрированных гетероструктур InGaAs/AlGaAs/GaAs, излучающих в спектральном диапазоне 1030-1080 нм. Модель позволила достаточно точно предсказать значения температур исследуемых ЛД за исключением области больших перегревов [2].

В настоящей работе представлены результаты анализа теплового поведения ЛД на основе квантоворазмерных гетероструктур AlGaAs/GaAs ($\lambda = 800 - 810$ нм) с помощью численного моделирования. На рис. 1а и 1б изображены соответственно схема гетероструктуры на теплоотводе и распределение температуры исследуемой трехмерной модели ЛД. Найдены вклады в общее тепловое сопротивление теплоотвода, компенсатора, припоя и полупроводниковой гетероструктуры. Обнаружено, что основной вклад в тепловое сопротивление вносит компенсатор (рис. 1в). Проанализировано поведение теплового сопротивления прибора в зависимости от длины резонатора, ширины ЛД и активной области (АО), толщин контактных, эмиттерных и волноводных слоев, толщины и теплопроводности припоя, а также размеров компенсатора. Часть зависимостей представлены на рис. 1г.

Исследовано влияние мольной доли AlAs x в эмиттерных и волноводных слоях на тепловое сопротивление ЛД. На рис. 2а представлена зависимость теплопроводности $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от x , из которой видно, что для улучшения тепловых характеристик гетероструктуры необходимо использовать составы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с низким или высоким содержанием алюминия. Наши расчеты показывают, что, например, для составов эмиттера $x = 0.8$ и волновода $x = 0.6$ тепловое сопротивление уменьшается на 8%, а для составов с низким содержанием алюминия для эмиттера $x = 0.2$ и волновода $x = 0.1$ - на 7% (рис. 2б). Однако при проектировании мощных ЛД следует понимать преимущества и недостатки различных конструкций полупроводниковых гетероструктур относительно технологии их получения и работы при высоких токах накачки. Повышение мольной доли AlAs неизбежно ведет к увеличению внедрения атомов кислорода в процессе выращивания посредством МОС-гидридной эпитаксии [4], которые являются центрами безызлучательной рекомбинации, увеличивая температуру АО и снижая выходную оптическую мощность. Уменьшение же глубины квантоворазмерной АО ухудшает локализацию носителей заряда и увеличивает вероятность их выброса в волноводные слои, таким образом снижая мощностные характеристики при повышенных температурах и токах накачки [5]. Поэтому оптимальными с точки зрения получения высоких мощностных характеристик являются составы эмиттерных и волноводных слоев с низкой теплопроводностью.

На основании данных результатов предложены конструкции лазерного излучателя с улучшенными тепловыми характеристиками, позволяющие уменьшить тепловое сопротивление прибора на 15%, что теоретически приведет к увеличению максимальной выходной оптической мощности на ~10%.

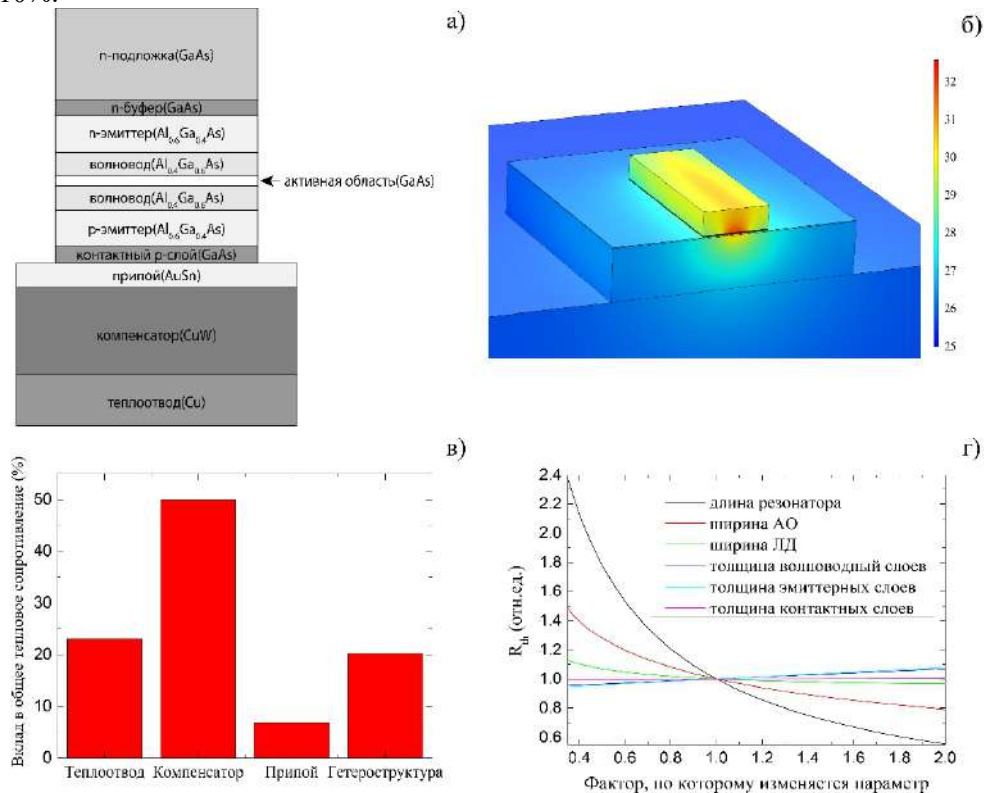


Рис. 1. Схематичное изображение исследуемого ЛД (а); рассчитанное распределение температуры (б); относительные вклады в общее тепловое сопротивление теплоотвода, компенсатора, припоя и полупроводниковой гетероструктуры (в); зависимости теплового сопротивления ЛД от длины резонатора, ширины АО, ширины ЛД, толщин волноводных, эмиттерных и контактных слоев (г).

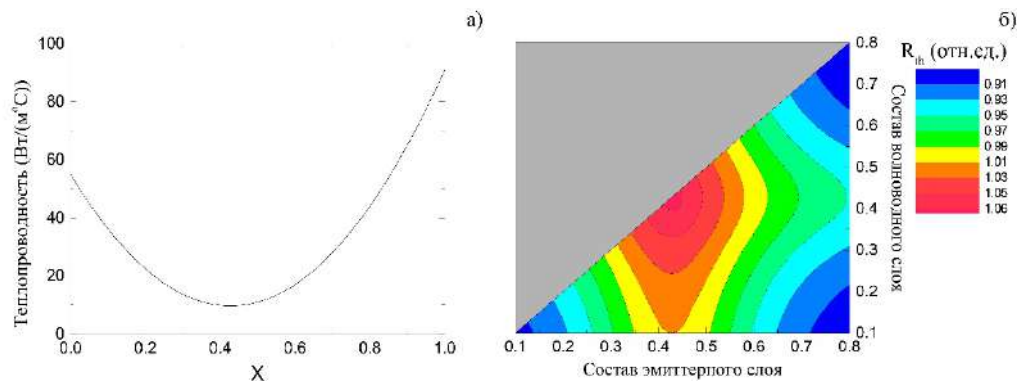


Рис. 2. Зависимость теплопроводности $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от мольной доли AlAs x [3] (а); зависимость теплового сопротивления от состава волноводного и эмиттерного слоев, полученные путем численного моделирования (б).

Литература

1. Кейси Х.С., Панини М.Б. Лазеры на гетероструктурах. Т. 1. – М.: Мир, 1981. – 300с.
2. Ladugin M.A. [et al.]. Continuous-wave laser diodes based on epitaxially integrated InGaAs/AlGaAs/GaAs heterostructures // Quantum Electronics. 2019. V. 49, N 10. P. 905-908.
3. Levinshteln M., Rumyantsev S., Shur M. Handbook series on semiconductor parameters. V.2. Ternary and quaternary A_3B_5 semiconductors – New Jersey: World Scientific, 1996. – 205p.
4. Mihashi Y. [et al.]. Influence of oxygen on the threshold current of AlGaAs multiple quantum well lasers grown by metalorganic chemical vapor deposition // Journal of Crystal Growth. 1994. V.141, N 1-2. P.22-28.
5. Ладугин М.А. [и др.]. Температурная зависимость пороговой плотности тока и внешней дифференциальной квантовой эффективности в полупроводниковых лазерах ($\lambda = 900\text{--}920$ нм) // ФТП. 2010. Т. 44, № 10. С. 1417-1421.

УДК 535

Компенсация магнитной составляющей ошибки измерений в четырехчастотном лазерном гироскопе зеемановского типа

Ю.Ю. Брославец, П.В. Ларионов, Э.А. Миликов, А.А. Фомичев

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
АО «ЛАЗЕКС»

Четырехчастотный лазерный гироскоп одновременно работает на двух парах волн ортогональных круговых поляризацій, при этом магнитная чувствительность волн ортогональных круговых поляризацій имеет разные знаки, что позволяет при усреднении сигнала вычесть влияние магнитных полей на измерения угловой скорости вращения [1]:

$$\frac{(N_{\text{лкл}}^+ - N_{\text{пкл}}^+) + (N_{\text{лкл}}^- - N_{\text{пкл}}^-)}{4kT} = \frac{(v_2 + \beta H + k\Omega - v_2 - \beta H + k\Omega - v_2 + \beta H + k\Omega + v_2 - \beta H + k\Omega)T}{4kT} = \Omega \quad (1)$$

где

v_0 – частота, соответствующая центру контура усиления в активной среде;

v_2 – величина смещения частот генерируемых волн под воздействием магнитного поля зеемановской магнитооптической частотной подставки;

βH – величина смещения частот генерируемых волн под воздействием внешнего магнитного поля, где β – магнитная чувствительность, H – напряженность продольной (направленной вдоль активного канала) компоненты внешнего магнитного поля;

$k\Omega$ – величина смещения частот генерируемых волн, вызванного вращением с угловой скоростью Ω вокруг оси чувствительности четырехчастотного лазерного гироскопа, где k – масштабный коэффициент четырехчастотного лазерного гироскопа;

- T – длительность периода работы зеэмановской магнитооптической частотной подставки;
- N – количество импульсов биений на фотоприемниках за положительный (+) или отрицательный (-) полупериод работы зеэмановской магнитооптической частотной подставки: ЛКП – для волн левой круговой поляризации, ПКП – для волн правой круговой поляризации, СW – для волн, распространяющихся в резонаторе по часовой стрелке, ССW – для волн, распространяющихся в резонаторе против часовой стрелки.

Однако магнитная чувствительность волн ортогональных круговых поляризаций хоть и имеет разные знаки, но не совпадает по абсолютной величине вследствие различной дисперсии коэффициента усиления в гелий-неоновом лазере по частоте. Учесть разницу магнитных чувствительностей волн ортогональных круговых поляризаций позволяет детектирование и обработка сигналов биений волн, распространяющихся в одном направлении в резонаторе четырехчастотного лазерного гироскопа [2]:

$$\Omega = \frac{N_{\text{ЛКП}}^+ - N_{\text{ПКП}}^+ + N_{\text{ЛКП}}^- - N_{\text{ПКП}}^-}{4kT} - \frac{H(\beta_1 - \beta_2)}{2k} =$$

$$= \frac{N_{\text{ЛКП}}^+ - N_{\text{ПКП}}^+ + N_{\text{ЛКП}}^- - N_{\text{ПКП}}^- - \frac{(N_{\text{СW}}^+ - N_{\text{ССW}}^+ + N_{\text{СW}}^- - N_{\text{ССW}}^-) \cdot (N_{\text{ЛКП}}^+ - N_{\text{ЛКП}}^- - N_{\text{ПКП}}^+ + N_{\text{ПКП}}^-)}{N_{\text{СW}}^+ + N_{\text{ССW}}^- - N_{\text{ССW}}^+ - N_{\text{СW}}^-}}{4kT} \quad (2)$$

Для четырехчастотного лазерного гироскопа с непланарным симметричным оптическим резонатором в форме правильного тетраэдра рассчитана величина вклада в измерение угловой скорости вращения, вызванная разницей в магнитной чувствительности волн ортогональных круговых поляризаций:

$$\Delta\Omega = \frac{H(\beta_1 - \beta_2)}{2k} = \frac{H}{2k} \frac{(N_{\text{ЛКП}}^+ - N_{\text{ЛКП}}^-) - (N_{\text{ПКП}}^+ - N_{\text{ПКП}}^-)}{2H_z T} =$$

$$= \frac{1}{4kT} \frac{H}{H_z} [(N_{\text{ЛКП}}^+ - N_{\text{ЛКП}}^-) - (N_{\text{ПКП}}^+ - N_{\text{ПКП}}^-)] = \quad (3)$$

$$= \frac{1}{4kT} \frac{HL}{\mu_0 NI} [(N_{\text{ЛКП}}^+ - N_{\text{ЛКП}}^-) - (N_{\text{ПКП}}^+ - N_{\text{ПКП}}^-)]$$

где

- $\beta_{1,2}$ – магнитные чувствительности волн ортогональных круговых поляризаций;
- H_z – напряженность продольной (направленной вдоль активного канала) компоненты магнитного поля зеэмановской магнитооптической частотной подставки;
- μ_0 – магнитная проницаемость вакуума;
- N – число витков катушки зеэмановской магнитооптической частотной подставки;
- I – ток в катушке зеэмановской магнитооптической частотной подставки;
- L – длина катушки зеэмановской магнитооптической частотной подставки.

Для определения напряженности продольной компоненты магнитного поля зеэмановской магнитооптической частотной подставки использовано приближение соленоида с постоянным током [3].

При воздействии на четырехчастотный лазерный гироскоп внешнего магнитного поля уровня магнитного поля Земли (до 65 мкТл), вклад слагаемого, содержащего разность магнитных чувствительностей ортогональных круговых поляризаций, достигает 0,1°/час при измерении угловой скорости вращения Земли (12,4°/час на широте г. Москвы). Метод математической обработки сигналов четырехчастотного лазерного гироскопа, учитывающий разницу магнитных чувствительностей волн ортогональных круговых поляризаций [1, 2], позволяет компенсировать данную ошибку.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект 18-07-01183 «Квантовый предел точности в зеемановском четырехчастотном лазерном гироскопе».

Литература

1. *Брославец Ю.Ю., Ларионов П.В., Миликов Э.А., Морозов А.Д., Семенов В.Г., Тарасенко А.Б., Фомичев А.А.* Оптический смеситель излучения четырехчастотного лазерного гироскопа зеемановского типа // Патент РФ №2709428, опубл. 17.12.2019 Бюл. №35.
2. *Миликов Э.А., Семенов В.Г., Брославец Ю.Ю., Фомичев А.А.* Оптические схемы регистрации сигналов в четырехчастотном лазерном гироскопе // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2020, ISBN 978-5-7262-2648-4 - 704 с., с. 203-204.
3. *Савельев И. В.* Курс общей физики. — Т. 2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика.

УДК 681.586

Методика исследования кварцевых акселерометров типа Q-flex на двухосном поворотном стенде

П.А.Филатов, А.Б.Тарасенко, А.Д.Морозов, А.А.Фомичев

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Разработана методика исследования кварцевых акселерометров типа Q-flex, используемых как инерциальные датчики в лазерных бесплатформенных инерциальных навигационных системах (БИНС). Целью методики являлось: определение метрологических характеристик (МХ) акселерометров, в различных эксплуатационных условиях; построение температурных моделей МХ [2] и аппроксимация моделей полиномом второй степени; оценка погрешности обработки данных.

В разработанную методику входит программа поворотов на двухосном стенде (ДС) имитации пространственного движения «Asuitas» и программа обработки данных.

Экспериментальная часть заключается в повторяющихся поворотах акселерометров, закрепленных внутри стенда, вокруг горизонтальной оси ДС с выдержкой 100 секунд в положениях 0° и 180° . Повороты осуществляются при изменении внешней температуры внутри камеры тепла-холода (КТХ) в температурном диапазоне $[-20;60]$ градС. При помощи разработанной программы на ЭВМ происходит усреднение сырых данных, разделение данных, полученных в разных положениях ДС, расчет МХ.

К основным МХ относятся такие точностные характеристики инерциальных датчиков как масштабный коэффициент (МК), погрешность масштабного коэффициента (ПМК) δK , смещение нуля (СН) δa [1].

$$A = (1 + \delta K) A' + \delta a \quad (1)$$

$$\delta K = \frac{A \uparrow - A \downarrow}{2g} - 1 \quad (2)$$

$$\delta a = \frac{A \uparrow + A \downarrow}{2} \quad (3)$$

Здесь A - показания акселерометра, A' - реальное ускорение, $A \uparrow$ - ось чувствительности акселерометра направлена вверх (0° положение вокруг горизонтальной оси ДС); $A \downarrow$ - ось чувствительности направлена вниз (180° положение вокруг горизонтальной оси ДС), g – ускорение свободного падения.

Из данных полученных в эксперименте и после применения программы обработки получены вычисленные значения МК, ПМК и СН в указанном диапазоне температур при скорости изменения температуры 40;20;10 градС/час. На «рис.1» представлены построенные температурные модели МК, ПМК, СН для различных скоростей изменения температуры. В таблице «1» приведены значения СКО и «воспроизводимости».

К достоинствам методики относится реализация поворотов, которая позволяет определить МХ не только в квазистационарных температурных точках или посредством интерполяции, недо-

статком которой являются получение недействительной картины изменения МХ. К недостаткам методики относится дополнительная погрешность, вносимая программой обработки данных. Эта погрешность обусловлена тем, что к части данных, накопленных во время выдержки в 100 секунд, добавляются данные акселерометров, измеренные во время поворотов между положениями 0° и 180°, СКО при этом изменится не более чем на 10%.

Также в работе проанализирован «выход» акселерометров при достижении квазистационарных температурных точек. Этот параметр необходим для прогнозирования поведения характеристик БИНС в условиях критических температур.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект 18-07-01183 «Квантовый предел точности в зеemanовском четырехчастотном лазерном гироскопе».

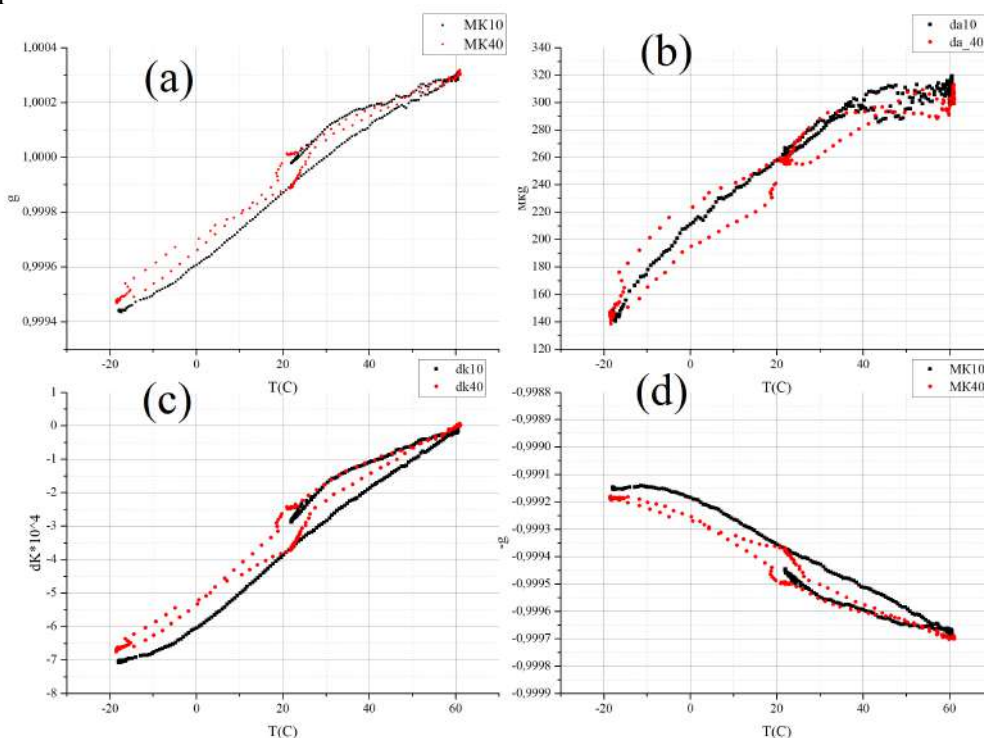


Рис. 1. Красные точки - МХ при 40градС/час; Черные точки - МХ при 10 градС/час. (a,d) – непосредственное изменение сигнала акселерометра A_{\uparrow} , A_{\downarrow} ; (b) – изменение СН; (c) – изменение ПМК. По оси X температура.

СН				МК			
Воспроизводимость СН, μg		СКО СН при квадратичной аппроксимации, μg		Воспроизводимость МК ($\pm g$), отн.ед. $\times 10^{-4}$		СКО МК при квадратичной аппроксимации, отн.ед. $\times 10^{-4}$	
40градС/ч ас	10градС/ч ас	40градС/ч ас	10градС/ч ас	40градС/ч ас	10градС/ч ас	40градС/ч ас	10градС/ч ас
25	15	9	5	0,7	0,7	0,4	0,4

Таб.1.

Литература

1. Аврутов. В.В. Испытания инерциальных приборов. – Киев: НТУУ “КПИ им. Игоря Сикорского” 2016г.-205с.
2. Черняк М. Г. Хазинедарлу Е. Исследование метрологических характеристик навигационного маятникового компенсационного акселерометра с трансформаторным датчиком угла // Информационные системы, механика и управления: научно-технический сборник. - 2009. - Вып. 3. - С. 5-20.

Моделирование нестационарных процессов приповерхностного пиролиза паров кремнийорганики при лазерном воздействии

И.С. Мануйлович², М.Н. Мешков¹, О.Е. Сидорюк²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

Применение лазерного нагрева поверхности при пиролитическом осаждении покрытий двуокиси кремния из паров кремнийорганических соединений обеспечивает возможность управления пространственными характеристиками процесса и получения слоев с заданными распределениями локальных толщин. В ряде работ показано [1,2], что это может быть успешно использовано на финишных операциях формообразования прецизионных поверхностей оптических деталей. В настоящей работе рассмотрен один из примеров аналогичной технологии.

Коррекция формы оптических поверхностей может являться важной процедурой, предшествующей соединению деталей посредством оптического контакта. И в ряде случаев, когда она не может быть осуществлена в рамках традиционной механической обработки, побуждает к поиску новых подходов.

Отдельного внимания заслуживает рассмотрение возможности компенсации искажений, возникающих на поверхности одной из сопрягаемых деталей в результате предварительного нанесения какого-либо функционального (например, светоделительного) покрытия. Это явление, в частности, характерно для гипотенузной грани 45-градусной призмы после нанесения интерференционного фильтра и объяснимо наличием механических напряжений в осаждаемых слоях [3]. На рис. 1 приведен пример такого профиля поверхности призмы из плавленого кварца после осаждения 10 четвертьволновых слоев ZrO_2/SiO_2 (для длины волны 1064 нм).

Задача сопряжения подобной детали посредством оптического контакта может быть решена путем создания на второй контактирующей поверхности компенсационного профиля посредством лазерного пиролиза паров кремнийорганических соединений (рис. 2). При этом особое значение имеет разработка методики подгонки инвертированного профиля, которая рассмотрена в настоящей работе.

Основу математического моделирования процессов пиролиза при лазерном воздействии на плоскость $z = 0$ составило решение стандартной задачи теплопереноса с выполнением на передней поверхности граничного условия

$$-k \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = q(x, y),$$

где k – коэффициент теплопроводности, $q(x, y)$ – плотность мощности лазерного излучения.

Уравнение теплопроводности решалось с использованием инженерной программы конечно-элементного анализа Ansys® Academic Research Mechanical [4].

Особое внимание уделено вопросам, обусловленным неравномерностью оттока тепла от передней поверхности в различных областях образца, когда он представляет собой призму, а обрабатываемая поверхность – гипотенузную грань. Распределения, представленные на рис.3 а, демонстрируют пространственные характеристики температурных фронтов при расстояниях до радиатора в 0,25 мм (1), 1 мм (2) и 5 мм (3).

Все зависимости рассчитаны для максимальной температуры 350 оС в центре лазерного пучка диаметром 1 мм, соответствующей максимальной скорости осаждения покрытия двуокиси кремния из паров тетраэтоксисилана в присутствии озона [1]. Плотности мощности лазерного излучения при этом равны 190 Вт/см² (1), 76,5 Вт/см² (2) и 54 Вт/см² (3).

Существенно, что параметры фронтов профилей получаемых покрытий оказываются менее зависимы от условий теплоотвода (рис. 3 б) в силу резкой температурной зависимости скорости их осаждения [1]. Это облегчает задачу расчета и подгонки компенсационного профиля по результатам измерения образца призмы с покрытием на гипотенузной грани (рис. 1).

Показано, что результаты математического моделирования находят подтверждение при выполнении технологических процессов в рамках расчетных параметров. В качестве источника лазерного излучения при этом использовался непрерывный СО₂ лазер с длиной волны излучения 10,6 мкм. Производилось сканирование поверхности (рис.2) сфокусированным пучком в присутствии паров тетраэтоксисилана и озона на установке, аналогичной описанной в [1]. Получены образцы

деталей из плавленного кварца с толщиной осажденного покрытия до 10 мкм. Одновременно установлено, что на характеристики результирующего профиля оказывают влияние и неучтенные в произведенном моделировании технологические параметры (в частности, газового потока). Поэтому для достижения высоких результатов в прецизионной подгонке формы поверхности (в краевых областях на рис. 2) желательна дополнительная корректировка на основе промежуточных измерений обрабатываемых образцов.

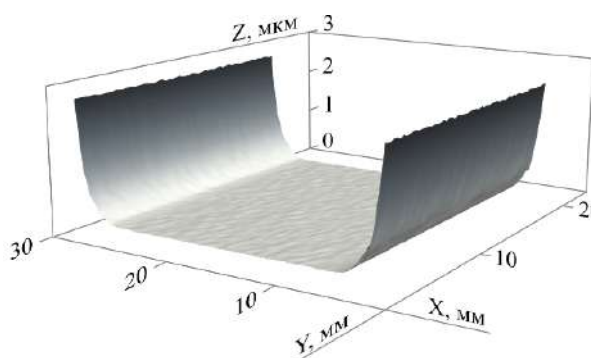


Рис.1

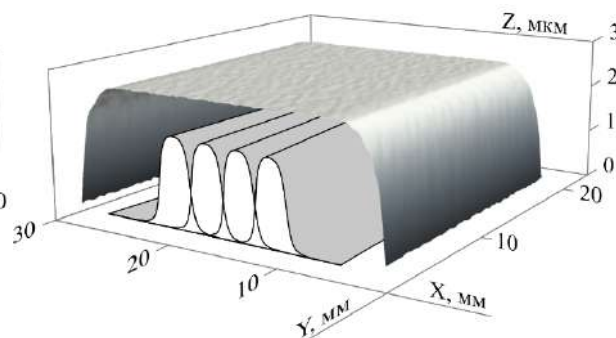
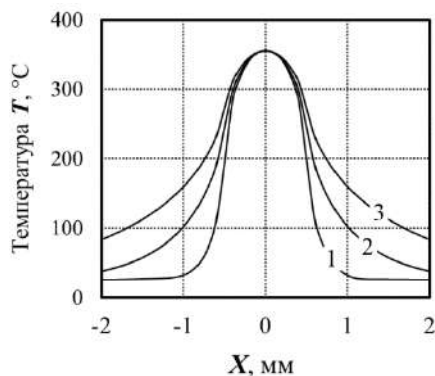
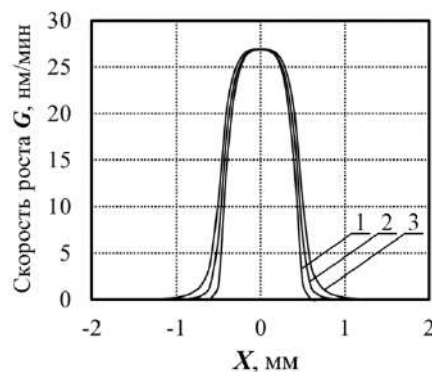


Рис. 2



а)



б)

Рис.3.

Литература

1. Dorofeeva E.V., Lobanov P.Yu., Manuylovich I.S., Meshkov M.N., Sidoryuk O.E. Surface relief forming on optical ceramic articles by laser pyrolysis of organosilicon materials // Glass and Ceramics. 2017. V. 73. № 11. P. 400-405.
2. Dorofeeva E.V., Lobanov P.Yu., Manuylovich I.S., Meshkov M.N., Sidoryuk O.E. The use of additive laser technology for the synthesis of silicate coatings in the correction of the shape of precision optical surfaces // Materials Science Forum. 2020. V. 1013. P. 46-51.
3. Азарова В.В., Голяева А.Ю., Лобанов П.Ю., Мануйлович И.С., Расев М.М., Сидорюк О.Е., Сысоев А.А. Исследование механических напряжений в прецизионных покрытиях лазерных зеркал // Лазеры. Измерения. Информация. Т.1. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. С. 303-313.
4. Lee H.-H. Finite Element Simulations with ANSYS Workbench 2019. SDC Publications. Mission KS. 2019. 614 P.

УДК 535

Однокомпонентный оптический смеситель четырехчастотного лазерного гироскопа

В.Г. Семенов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В известных схемах оптических смесителей четырехчастотных лазерных гироскопов [1] для разделения взаимно ортогональных круговых поляризаций применяются внешние фазовые пластинки и поляризаторы, помимо этого конструкция смесителя зачастую предполагает склейку не-

скольких отдельных призм. Все это приводит к сложностям в сборке оптического смесителя, высоким требованиям к точности взаимной ориентации его частей и к установке на выходное зеркало гироскопа. Вибрации, большие ускорения и изменение температуры могут приводить к ошибкам, связанным с деформациями в многокомпонентном оптическом смесителе. Отдельной проблемой разработки выходной оптики четырехчастотного лазерного гироскопа является эллиптическая поляризация выходного излучения, что особенно заметно в гироскопах с большим углом падения на выходное зеркало [2,3].

В работе предложена схема реализации оптического смесителя четырехчастотного лазерного гироскопа на основе единственной призмы из кварца без использования внешних фазовых пластинок и пленочных поляризаторов. В качестве замены фазовым пластинкам и поляризаторам используются многослойные диэлектрические покрытия, нанесенные непосредственно на грани призмы, а также наклон одной из граней призмы, приводящий к повороту поляризации. Предложенная схема позволяет добиться надежного разделения круговых поляризаций, пригодна к использованию в гироскопах с эллиптически поляризованным выходным излучением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект 18-07-01183 «Квантовый предел точности в зеемановском четырехчастотном лазерном гироскопе».

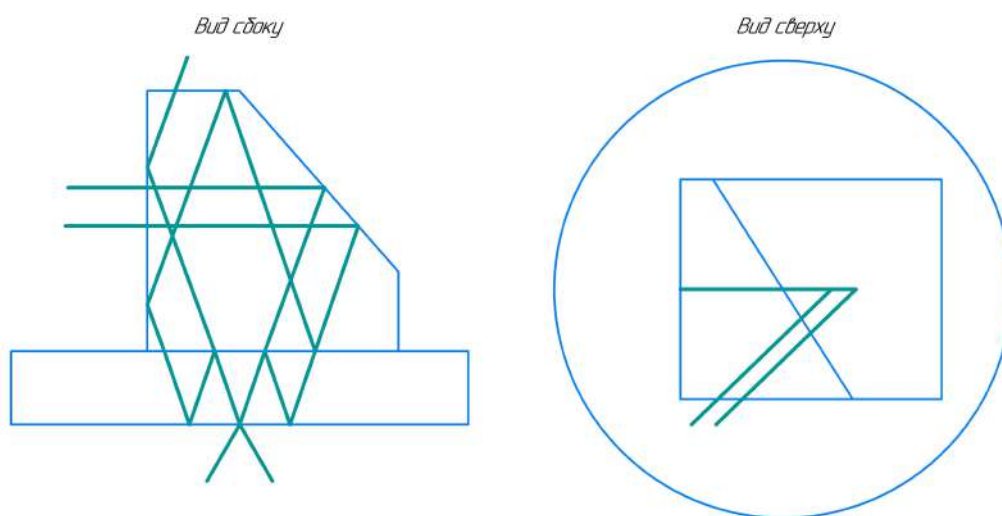


Рис. 1. Ход луча в однокомпонентном оптическом смесителе, установленном на выходном зеркале четырехчастотного лазерного гироскопа.

Литература

1. Irl W. Smith; Terry A. Dorschner. Laser gyroscope output optics structure. // United States Patent № 4,141,651, Feb. 27, 1979
2. Миликов Э.А., Семенов В.Г., Брославец Ю.Ю., Фомичев А.А. Оптические схемы регистрации сигналов в четырехчастотном лазерном гироскопе // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2020, ISBN 978-5-7262-2648-4 - 704 с., с. 203-204.
3. Брославец Ю.Ю., Ларионов П.В., Миликов Э.А., Морозов А.Д., Семенов В.Г., Тарасенко А.Б., Фомичев А.А. Оптический смеситель излучения четырехчастотного лазерного гироскопа зеемановского типа // Патент РФ №2709428, опубли. 17.12.2019 Бюл. №35.

УДК 621.317.365

Прецизионные измерения длины волны оптического излучения с использованием генератора оптических частот

Е.А. Хисматулина^{1,2}, С.А. Тарелкин¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Длину волны оптического излучения можно определить через частоту (ν) как

$$\lambda = \frac{c}{n \cdot \nu}$$

где c - скорость света в вакууме, n - абсолютный показатель преломления среды.

Удобным инструментом для измерения оптических частот является генератор “оптической гребенки” (comb generator) [1]. Его излучение представляет собой последовательность строго периодических лазерных когерентных импульсов с постоянной фазой. Такой сигнал в частотной области — последовательность из $10^5 - 10^6$ эквидистантных пиков. Расстояние между пиками соответствует частоте повторения (f_r). Чтобы измерить частоту излучения лазера, детектируются биения с ближайшей по частоте гармоникой. Тогда частота лазера это

$$f_{cw} = n \cdot f_r + f_o + f_{beat}$$

где f_r — частота повторения импульсов, n — номер ближайшей гармоники, f_o — частота сдвига гребенки, которая появляется в связи с фазовым сдвигом несущей частоты относительно фазы следования импульсов, f_{beat} — частота биений лазера с ближайшей гармоникой.

Для того, чтобы проводить точные измерения, необходимо стабилизировать частоту повторения и частоту сдвига гребенки. Для стабилизации используют системы обратной связи, которые контролируют частоты повторения и сдвига гребенки, сравнивая их с опорным сигналом [2]. Используя, например, водородный мазер в качестве опорной частоты, удастся получить системы с нестабильностью лучше 10^{-15} [3]. Измеряемые лазеры, как правило, не обладают такой стабильностью, поэтому можно ограничиться GPSDO (GPS disciplined oscillator) в качестве опорной частоты [4].

В этой работе представлено описание эксперимента по измерению длины волны оптического излучения с помощью генератора оптической гребенки. Была поставлена задача сделать универсальную установку для детектирования биений с любой гармоникой из его спектра. Мы использовали коммерческий генератор оптической гребенки Menlo Systems FC 1500, выбрав в качестве опорного сигнала GPSDO. Для измерений мы используем непрерывный лазер с изменяемой длиной волны NKT Photonics Koheras Adjustik. Схема установки для детектирования биений приведена на Рис. 1.

На данный момент были получены биения непрерывного лазера с одной из центральных гармоник спектра генератора оптической гребенки, ширина которого 30 нм с центральной длиной волны 1550 нм. В дальнейшем диапазон измерений будет расширен до 1000-2000 нм, с использованием излучения после спектрального расширения кристаллом периодически поляризованного ниобата лития [1].

Показатель преломления воздуха зависит от влажности, температуры и атмосферного давления [5]. Существует возможность контроля этих параметров в лаборатории. Предполагаемая погрешность определения показателя преломления составляет 10^{-6} .

После полной реализации эксперимента, может быть обеспечена точность измерения длины волны оптического излучения в вакууме выше 10^{-15} , а в воздухе — порядка 10^{-6} . При этом, может быть обеспечено измерение длины волны непрерывного лазера в диапазоне от 1000 до 2000 нм.

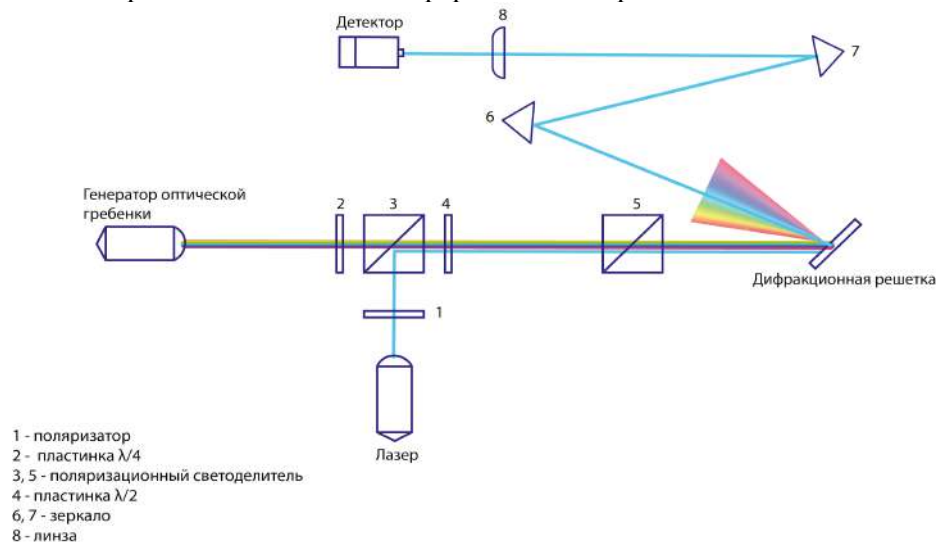


Рис. 1. Схема для детектирования биений лазера и генератора оптической гребенки. Поляризационные делители обеспечивают согласование поляризаций, дифракционная решетка делает возможной спектральную селективность.

Литература

1. Udem, Th, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch. "Optical Frequency Metrology." *Nature* 416, no. 6877 (March 2002): 233–237. Accessed September 30, 2020.
2. Jones, David J., et al. "Carrier-Envelope Phase Control of Femtosecond Mode-Locked and Direct Optical Synthesis." *Science*, vol. 288, no. 5466, Apr. 2000, pp. 635–39.
3. Adler, Florian, et al. "Phase-Locked Two-Branch Erbium-Doped Fiber Laser System for Long-Term Precision Measurements of Optical Frequencies." *Optics Express*, vol. 12, no. 24, Nov. 2004, pp. 5872–80.
4. Stone, Jack A., and Patrick Egan. "An Optical Frequency Comb Tied to GPS for Laser Frequency/Wavelength Calibration." *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 115, no. 6, 2010, pp. 413–31.
5. Jr, Jack A. Stone, and Jay H. Zimmerman. "Index of Refraction of Air" (February 16, 2001). <https://www.nist.gov/publications/index-refraction-air>.

УДК 535

Результаты летных испытаний малогабаритной лазерно-спутниковой навигационной системы в условиях Крайнего Севера и динамики БЛА

А.Е. Илюхин¹, П.В. Ларионов¹, А.Б. Тарасенко¹, В.Б. Успенский², А.А. Фомичев¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
²АО «ЛАЗЕКС»

Функционирование инерциальных навигационных систем (ИНС) в условиях Крайнего Севера существенно усложняется нестабильностью магнитного поля Земли, значительными погрешностями модели магнитного поля, высокой погрешностью автономного определения начального азимута. Все вышесказанное ограничивает применение существующих ИНС в этих условиях. В процессе выполнения НИР по обеспечению навигационной информацией БЛА и морских судов в условиях крайнего севера, в том числе для задач освещения ледовой обстановки, разработана малогабаритная БИНС с низким энергопотреблением на базе отечественных лазерных гироскопов с плоским контуром и кварцевых маятниковых акселерометров со встроенным спутниковым приемником.

В июне 2020 года было выполнено несколько полетов системы на ВС Ми-8 с имитацией условий динамики БЛА: полеты выполнялись на малой высоте и с малыми скоростями, испытания проходили на севере России - с. Се-Яха, Ямало-Ненецкий АО. Испытываемый БИНС вместе со стендом автономной регистрации размещался в летательном аппарате, после подачи питания автоматически начиналась процедура внутреннего тестирования и гирокомпасирования, в качестве начальных данных принимались спутниковые координаты.

Продолжительность полетов — до 1,5 ч, максимальное удаление от точки старта – до 20 км. На рисунке 1 представлена характерная динамика по высоте по полету от 14.06.2020, на рисунке 2 — траектория по координатам интегрированного канала БИНС, ошибка не превышала 70 м.

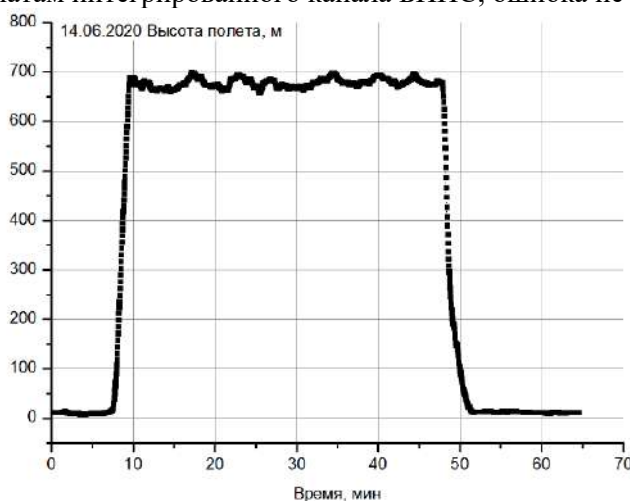


Рис.2. высота полёта - показания системы

Ошибка автономного канала — до 15 км за полет, что объясняется отсутствием дополнительной информации от СВС в ходе полета и ошибками начального гирокомпасирования.

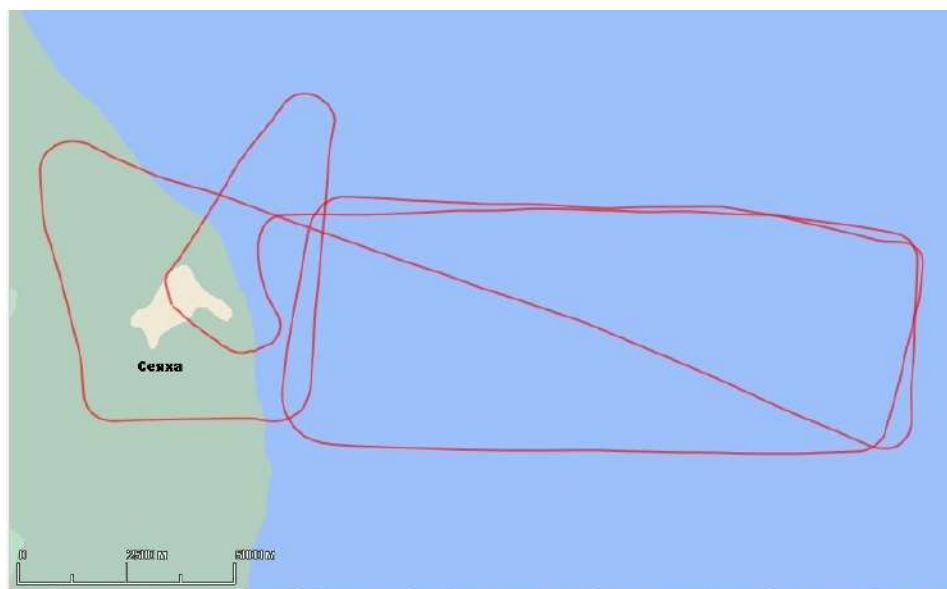


Рис.3 показания корректируемого канала в полёте 14.06

В ходе испытаний собран обширный материал телеметрической информации — не только выходные параметры БИНС и данные спутникового приемника, но и первичные измерения инерциального модуля системы, что позволяет провести моделирование и корректировку программно-математического обеспечения навигационной системы, адаптируя работу под динамику конкретного летательного объекта.

Работа выполнена в рамках ГЗ№8.12869.2018/12.1 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), проект 18-07-01183 «Квантовый предел точности в земановском четырехчастотном лазерном гироскопе».

Литература

1. *В.В. Матвеев, В.Я.Распопов.* Основы построения бесплатформенных инерциальных навигационных систем. // СПб.: Электроприбор, 2009. — 280 с. — ISBN 978-5-900180-73-3.
2. *А.А. Фомичев, П.В. Ларионов, Ю.Ю. Брославец, А.Д. Морозов,* "Результаты разработки, испытаний и эксплуатации интегрированных инерциально-спутниковых систем серии НСИ АО «ЛАЗЕКС»" // XXIII Санкт-Петербургская международная конференция по интегрированным навигационным системам, 2016, с. 224-233.
3. *Счастливец К.Ю., Успенский В.Б., Тарасенко А.Б., Ларионов П.В., Фомичёв А.А., Колядин С.А., Волков Э.В.* Малогабаритная интегрированная инерциальная навигационная система НСИ-2010 – опыт разработки, настройки и результаты автономных испытаний // Материалы XXXI конференции памяти выдающегося конструктора гироскопических приборов Н.Н. Острякова: «Концерн «Центральный научно-исследовательский институт «Электроприбор» (Санкт-Петербург). 2018. С. 105-109.

УДК 621.373.826

Способ создания композитной структуры на основе оксидных кристаллов

Р.М. Бойко, Д.С. Добровольский, И.А. Шестакова, А.В. Шестаков

АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

В современных твердотельных лазерах с полупроводниковой накачкой находят применение композитные лазерные элементы, состоящие из нескольких функциональных компонентов, выполненных из различных материалов и объединенных в единый монолит. Типичным примером являются лазерные элементы из кристаллов иттрий-алюминиевого граната (YAG) с центральной частью легированной неодимом и нелегированными торцевыми областями. Непоглощающие области этих элементов обеспечивают существенное уменьшение термоиндуцированных эффектов и масштабирование выходной мощности лазера. Другим ярким примером использования композитов является их использование для подавления эффектов вынужденной люминесценции в дисковых элементах

для уменьшения коэффициентов усиления от возбуждения паразитных мод в элементах с цилиндрической геометрией. Использование композитных элементов позволяет существенно увеличить эффективность импульсных лазеров.

Известные «микрочип» лазеры состоят из композитной структуры, объединяющей лазерную активную часть элемента из кристалла $YAG:Nd$ и пассивного лазерного затвора из $YAG:Cr^{4+}$. Микрочип лазеры позволяют генерировать субнаносекундные световые импульсы и находят практическое применение.

В настоящее время для создания лазерных композитов в основном используются методы диффузионного сращивания и глубокого оптического контакта. Существуют и другие методы получения композитов [1].

Нами был разработан способ создания неразъемных композитных лазерных элементов из различных оксидных кристаллов, используемых на практике: иттрий-алюминиевого граната, гадолиний-скандий-галлиевого граната, гадолиний-галлиевого граната, алюмината иттрия и сапфира. Способ включает сопряжение кристаллических частей из различных материалов методом спаивания специальным паячным стеклом с предварительной наплавкой стекла на соединяемые поверхности, с последующей пайкой и оптико-механической обработкой элементов. Мы использовали легкоплавкие стекла, содержащие оксиды свинца PbO , бора B_2O_3 , алюминия Al_2O_3 , кремния SiO_2 и цинка ZnO . Подобранное соотношение оксидов позволяет производить наплавку и пайку кристаллов при температуре не более $750\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха. Для приготовления стекла смесь оксидов перемешивают в круговой мельнице в течении суток, после чего полученную шихту нагревают с перемешиванием в печи до температуры не более $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Полученную стекломассу выливают в предварительно разогретые изложницы и оставляют на отпуск при температуре не более $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течении не более 1 часа. Инерционно охлажденное стекло подвергается бою и измельчается в ступке до состояния порошка.

Предварительно подготовленные кристаллы, сопрягаемые поверхности которых не требуют тщательной полировки как в методах оптического контакта или термодиффузионного сращивания, наплавляют полученным порошком при температуре не более $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 минут. Инерционно остывшие наплавленные кристаллы паяются сопрягаемыми сторонами при удельном давлении не менее 15 кг/см^2 и температуры не более $750\text{ }^\circ\text{C}$. После инерционного охлаждения композиционный элемент готов к дальнейшему использованию. Ширина промежуточного слоя составляет не более 13 мкм . Стекло в полученной структуре обладает показателем преломления и термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), схожими с кристаллами граната. Благодаря этому не происходит оптических искажений в структуре при диапазоне температур $100\text{ }^\circ\text{C}$. Изменяя исходное соотношение компонентов стекла можно паять однородные или разнородные кристаллы, которые были указаны выше. Так же стекло можно наплавлять на боковую поверхность кристалла в качестве концентратора излучения накачки [2]. Разработанный метод позволяет изготавливать широкоапертурные элементы с толщиной зазора не более 20 мкм , обладающие механической прочностью с предельно низким тепловым сопротивлением контактной области и высокой, лазерной прочностью композитных кристаллов из YAG с различным легированием редкоземельными ионами элементов Nd , Yd , Sm для лазеров с высокими энергетическими и мощностными характеристиками (рис.1).

Разработанный метод создания композитного активного элемента позволяет паять структуры без фазового изменения и деформации в области контакта, что увеличивает область применения данного способа. Температуры наплавки и пайки не влияют на летучесть легкоплавких компонентов состава стекла (оксиды свинца и бора), что в свою очередь приводит к сохранению стехиометрического соотношения компонентов. Благодаря этому легко контролируются параметры стекла: его показатель преломления и ТКЛР. Стекло не растворимо в полярных растворителях, что обуславливает возможность использования полученных композитных элементов с дополнительным охлаждением при помощи хладагента.

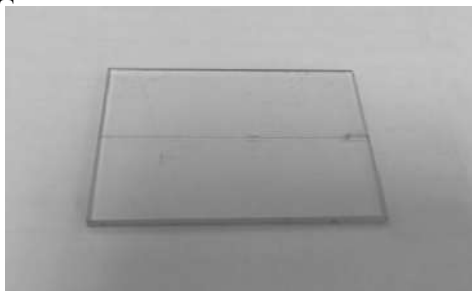


Рис. 1. Широкоапертурный элемент состава $YAG/YAG:Nd$.

Литература

1. *Myatt C., Traggis N., Dessau K.* Li Optical contacting grows more robust // *Laser Focus World*. 2006. V.42. P. 95-98.
2. *Бойко Р.М., Добровольский Д.С., Шестакова И.А., Шестаков А.В.* Разработка стекол для изготовления лазерных композитных и оптических элементов методом пайки // материалы XXV международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» 2019, стр. 24-27.
3. *Fujioka K., Sugiyama A., Fujimoto Y., Kawanaka J., Miyanaga N.* Ion diffusion at the bonding interface of undoped YAG/Yb:YAG composite ceramics // *Optical materials*. 2015. V. 46. P. 542-547.

Секция микроэлектроники

Председатель: Е.С. Горнев (д.т.н., профессор, зам. зав. кафедрой)

Зам. председателя: А.Г. Итальянцев (д.ф.-м.н., профессор)

Секретарь: В.А. Четвериков

Дата: 25.11.2020 Время: 10:00

УДК 004.33.087.2

Анализ серии переключения мемристора при помощи компактной модели с локальной модификацией подвижности

Ф.П. Мещанинов^{1,2}, Д.А. Жевненко^{1,2}, В.С. Кожевников^{1,2}, Е.С. Шамин^{1,2}, Е.С. Горнев^{1,2}

¹АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Развитие областей микроэлектроники, связанных с построением систем искусственного интеллекта, требует постоянного совершенствования соответствующей компонентной базы. Мемристор считается одним из наиболее перспективных элементов для построения передовых электронных схем [1]. Однако весь предсказанный потенциал пока не был полностью реализован [2], что ограничивает возможность создания наиболее эффективных электронных систем на основе мемристоров. Для решения этой проблемы применяется моделирование различного уровня — от *ab initio* и атомистических методов до создания аналитических и компактных моделей, приближенно описывающих переключение.

В силу того, что физика процесса переключения полностью не исследована ни для одной из существующих структур, разработка моделей мемристора включает в себя экстракцию ряда параметров из экспериментальных данных реальных устройств, например, через аппроксимацию вольт-амперной характеристики [3].

Большая часть существующих компактных моделей предназначена для описания одного цикла переключения простым управляющим сигналом [4,5]. Подобные модели позволяют моделировать мемристор как элемент цепи [6] и качественно наблюдать переходы к устойчивым состояниям [7]. Однако анализ серий переключения мемристора произвольным сигналом часто оказывается невозможным (в том числе и из-за плохой устойчивости при решении задачи аппроксимации).

Мы разработали компактную модель мемристора [8], построенную на основе модели Якопича [9], с включением особенностей общего характера, локально влияющих на подвижность носителей. В данной работе выполнено моделирование серии переключений мемристора в ответ на спайкоподобную активность. Наиболее важные результаты включают точную аппроксимацию вольт-амперных характеристик устройства, статистический анализ изменения параметров от переключения к переключению, синтез искусственной серии переключений и расчет возможных динамических аттракторов [7].

Литература

1. *Strukov D. B. [et al.]* The missing memristor found //Nature. – 2008. – Т. 453. – №. 7191. – С. 80-83.
2. *Zhang Y. [et al.]* Brain-inspired computing with memristors: Challenges in devices, circuits, and systems //Applied Physics Reviews. – 2020. – Т. 7. – №. 1. – С. 011308.
3. *Yu S., Guan X., Wong H. S. P.* On the stochastic nature of resistive switching in metal oxide RRAM: Physical modeling, Monte Carlo simulation, and experimental characterization //2011 International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2011. – С. 17.3. 1-17.3. 4.
4. *Pickett M. D. [et al.]* Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106. – №. 7. – С. 074508.

5. *Kvatinsky S. [et al.] VTEAM: A general model for voltage-controlled memristors //IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs. – 2015. – Т. 62. – №. 8. – С. 786-790.*
6. *Abdalla H., Pickett M. D. SPICE modeling of memristors //2011 IEEE International Symposium of Circuits and Systems (ISCAS). – IEEE, 2011. – С. 1832-1835.*
7. *Pershin Y. V., Slipko V. A. Dynamical attractors of memristors and their networks //EPL (Europhysics Letters). – 2019. – Т. 125. – №. 2. – С. 20002.*
8. *Мещанинов Ф. П. [и др.] Построение обобщенной модели оксидной мемристивной структуры //Международный форум «Микроэлектроника-2019» 5-я Международная научная конференция «Электронная компонентная база и микроэлектронные модули». – 2019. – С. 561-563.*
9. *Yakovcic C. [et al.] A memristor device model //IEEE electron device letters. – 2011. – Т. 32. – №. 10. – С. 1436-1438.*

УДК 537.312.7

Варианты обучения нейросетей на массивах мемристоров

М.В. Кушнир^{1,2} О.А. Тельминов^{2,1}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Современные модели нейронных сетей строятся по принципу формирования биологических нейронных сетей. Одну из главных ролей в них выполняют связи между нейронами. Именно их реализация и изменение является ограничивающим фактором для развития классических нейронных сетей. Это вызвано тем, что для оптимальной работы число связей должно значительно превышать число нейронов. Поэтому большая часть задержек в обработке информации при обучении связана именно со связями между нейронами.

Применение технологий на основе мемристоров способно решить данную проблему, а именно технологии резистивной памяти. Принцип работы резистивной памяти основан на эффекте резистивного переключения в диэлектриках. Механизм переключения резистивного элемента памяти из низкоомного состояния в высокоомное и обратно осуществляется за счёт диффузии вакансий кислорода. Кислородные вакансии образуют нитевидную область в диэлектрике со значительно большей проводимостью, нежели в окружающих областях.

Полностью задействовать потенциал технологий на основе мемристоров позволяет модель спайковых нейронных сетей. Спайковые нейронные сети позволяют осуществлять асинхронную обработку информации. Также них возможна реализация правила пластичности в соответствии с механизмом обучения STDP (усиление связи между последовательно активируемыми нейронами и ослабление при обратном процессе). Аналоговая по своей сути модель отлично подходит для использования вместе с аналоговыми приемниками информации.

Использование памяти на основе мемристоров и механизма пластичности спайковых нейронных сетей позволяет как решать проблему с задержками в ходе обучения, так и повысить его продуктивность. Так же это позволяет аппаратным реализациям нейронных сетей обучаться не забывая опыт из прошлых обучающих выборок.

Литература

1. *Khadeer Ahmed, Brain-Inspired Spiking Neural Networks // IntechOpen 2020 DOI: 10.5772/intechopen.93435*
2. *Olga Krestinskaya, Alex James, and Leon O. Chua //Neuro-memristive Circuits for Edge Computing: A Review // IEEE 2020 V. 30 I. 1 DOI: 10.1109/TNNLS.2019.2899262*
3. *A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, etc. Yttria-stabilized zirconia cross-point memristive devices for neuromorphic applications // Microelectronic Engineering 2019 V. 215 110988 DOI: 10.1016/j.mee.2019.110988*

УДК 621.3.049.771.12

Вариация входных параметров в модели временного пробоя пористого диэлектрика

А.А. Орлов^{1,2}, А.А. Резванов^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

В производстве сверхбольших интегральных схем (СБИС) в настоящее время имеется ряд проблем, связанных с постоянным уменьшением топологических норм и внедрением новых материалов (например, вместо диоксида кремния SiO_2 в системе металлизации используют пористые $SiOCH$ low- k диэлектрики). Одной из таких проблем, согласно международной дорожной карте для устройств и систем (*International Roadmap for Devices and Systems – IRDS 2020*), является временной пробой диэлектрика (*Time Dependent Dielectric Breakdown – TDDDB*), приводящий к отказу СБИС [1]. Временной пробой диэлектрика это механизм отказа в системе металлизации, при котором пробой диэлектрика – результат длительного воздействия электрического поля. В данной работе рассматривается временной пробой диэлектрика между двумя близлежащими металлическими линиями (*Intermetal Dielectric – IMD*). Причиной *TDDDB* предполагается формирование проводящего слоя ловушек, соединяющего две близлежащие металлические линии (электрода), что впоследствии приводит к существенному увеличению тока. Считается, что ловушки (центры локализации туннелирующих электронов из электродов) формируются за счет диффузии ионов металлического барьера (например, Ta/TaN) [2]. Локальная проводимость σ между медными линиями определяется вероятностью прыжка электрона между ближайшими центрами, которая, в свою очередь, экспоненциально зависит от расстояния между центрами (1).

$$\sigma_{i,j} \sim \gamma_{i,j}^0 \exp \left\{ -\frac{2r_{i,j}}{a} - \frac{\varepsilon_{i,j}}{k_B T} \right\}. \quad (1)$$

В (1) $r_{i,j}$ – расстояние между i и j центрами; a – радиус локализации электронов на указанных центрах; $\varepsilon_{i,j}$ – энергетический барьер между двумя центрами; k_B и T – постоянная Больцмана и температура соответственно.

Все ловушки формируют сеть резисторов, где сопротивление $R_{i,j}$ между i и j центрами пропорционально обратной величине локальной проводимости $\sigma_{i,j}$ (1). При этом в двумерной системе расстояние $r_{i,j}$ определяется через концентрацию ионов металлического барьера $C(x,y,t)$ в рассматриваемом слое через выражение $r_{i,j} = C(x,y,t)^{-1/2}$ [3]. Из-за разницы в расстоянии между центрами и экспоненциальной разницы между значением сопротивления резисторов полное сопротивление проводящего пути определяется минимумом указанной концентрации.

Рассмотрим модель временного пробоя диэлектрика. Нормированную минимальную концентрацию ионов металла C_{norm}^{min} можно определить, исходя из уравнения диффузии и дрейфа ионов в электрическом поле (2) и граничными условиями на электродах (3) [4].

$$\partial C_{norm} / \partial t = D \Delta C_{norm} - q D E \nabla C_{norm} / k_B T; \quad (2)$$

$$C_{norm}(x=0) = C_{norm}(x=d) = 1. \quad (3)$$

В (2) и (3) D – коэффициент диффузии ионов металлического барьера в диэлектрик; q – элементарный заряд; E – напряжение электрического поля между близлежащими металлическими линиями, определяющееся через разность потенциалов ΔV и расстояние d между ними.

На рисунке 1 представлены расчеты нормированной концентрации ионов металлического барьера между двумя близлежащими медными линиями в зависимости от времени методом конечных элементов (числовые значения входных параметров моделирования показаны сверху рисунка 1; k – диэлектрическая проницаемость) [3]. Исходя из графика зависимости нормированной концентрации от времени $C_{norm}^{min}(t)$, можно определить время до пробоя диэлектрика (*Time to Failure – TTF*) при условии $C_{norm}^{min} \approx 1$. В данном случае значение *TTF* составляет примерно 6.8 лет. На рисунках 2, 3, 4 представлены зависимости *TTF* от входных параметров модели (расстояния между линиями, напряжения питания линии при заземленной другой и температуры соответственно). Получено, что указанные зависимости носят экспоненциальный характер.

Таким образом, в работе представлен метод оценки времени до пробоя пористого диэлектрика в элементах СБИС на основании расчетов по математической модели распределения ионов металлического барьера в диэлектрике между двумя близлежащими медными линиями. Дополнительно, в работе произведены расчеты зависимости *TTF* от расстояния между двумя близлежащими

медными линиями, напряжения питания линии (другая линия заземлена) и температуры. Аппроксимации результатов расчетов указанных зависимостей носят экспоненциальный характер, что необходимо учитывать при проектировании СБИС. Также, в работе сравниваются результаты моделирования времени до пробоя диэлектрика с экспериментальными результатами, опубликованными в научно-технической литературе.

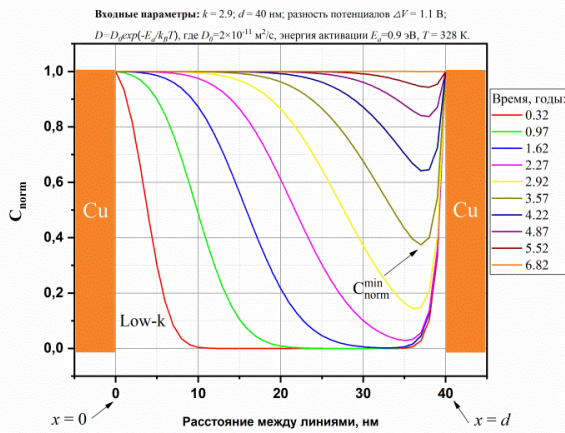


Рис. 1. Распределение нормированной концентрации ионов металлического барьера между двумя близлежащими металлическими линиями [3, 5].

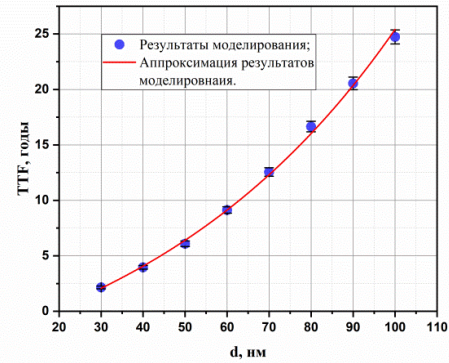


Рис. 2. Зависимость TTF от расстояния между линиями (при постоянных значениях ΔV , D , k , T).

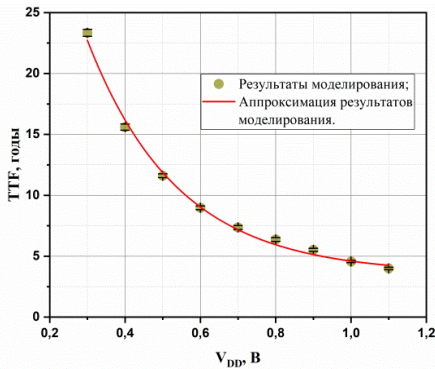


Рис. 3. Зависимость TTF от напряжения питания линии V_{DD} (другая линия заземлена) при постоянных значениях D , k , T

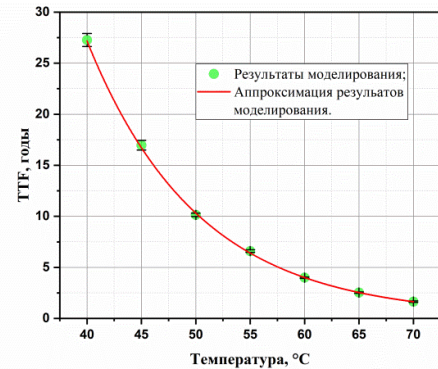


Рис. 4. Зависимость TTF от температуры при постоянных значениях ΔV , D , k , T

Литература

1. International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) Interconnect, 2020 Edition. [Online]. Available: <https://irds.ieee.org/editions/2020>
2. Tan T.L., Gan C.L., Du A.Y., Cheng C.K. Effect of Ta migration from sidewall barrier on leakage current in Cu/Si-OCH low-k dielectrics // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106. № 4. P. 043517.
3. Huang X., Sukharev V., Qi Z., Kim T., Tan S. X.-D. Physics-based full-chip TDDDB assessment for BEOL interconnects // Proceedings of the 53rd Annual Design Automation Conference 2016 - DAC '16.
4. Groove A.S. Physics and Technology of Semiconductor Devices. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 1967. P. 388.
5. Валеев А.С., Красников Г.Я. Технология изготовления внутрикристалльных и межкристалльных межсоединений современных СБИС (обзор, концепция развития) // Микроэлектроника, 2015. Т. 44. № 3. С. 180-201.

Влияние металла на резонансную частоту и дальность считывания объемной радиочастотной метки

О.А. Хрущева^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Акционерное общество «Национальный исследовательский институт молекулярной электроники»

Радиочастотная идентификация (RFID) — метод беспроводной передачи информации с помощью электромагнитных полей СВЧ-диапазона. Метод позволяет идентифицировать и отслеживать объекты с прикрепленными RFID-метками. Актуальность данной работы бесспорна, так как возникает все большая необходимость маркировать новые объекты. Стандартные плоские метки не всегда справляются с этой задачей, так как не работают на металле и на влажных покрытиях, имеют меньшую дальность считывания, по сравнению с, исследуемыми в данной работе, объемными 3D метками.

Основной задачей данной работы является увеличение дальности считывания UHF меток при сохранении адекватных размеров и исследование влияния металла на резонансную частоту и дальность считывания. Поэтому была разработана объемная UHF метка с диэлектриком ($\epsilon = 2,2$) T-образной формы (рис. 1).

T-образная форма метки позволяет максимизировать дальность считывания в воздухе и на металле за счет того, что имеет разные по ширине верхний и нижний электроды. АЧХ, полученные при различных ширинах электродов, представлены на рисунке 2. В ходе этого опыта толщина верхнего электрода оставалась постоянной (15 мм), менялась только ширина нижнего электрода.

Из амплитудно-частотных характеристик видно, что максимум достигается при максимальной ширине нижнего электрода. Поэтому для дальнейших исследований была выбрана метка с размерами диэлектрика, представленными на рисунке 3, и ширинами электродов 15 и 20 см.

Для определения влияния металлической поверхности на дальность считывания и резонансную частоту метки, был поставлен следующий эксперимент: меняя расстояние от металла до метки, фиксировались дальность считывания системы «металл – метка». Данные представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 2, дальность считывания нелинейно зависит от расстояния. В экспериментах № 1, 3, 5, 7 дальность считывания максимальна, а в опытах № 2, 4, 6, 8 – минимальна. Также можно заметить, что резонансная частота не меняется в зависимости от расстояния от метки до металла, если металл не находится в ближней зоне, то есть за пределами ближней зоны металл не влияет импеданс метки, в то время как наличие металла в ближней зоне существенно меняют резонансную частоту и, следовательно, импеданс системы «метка — металл».



Рис. 1. Исследуемая метка без корпуса (слева) и в корпусе (справа)

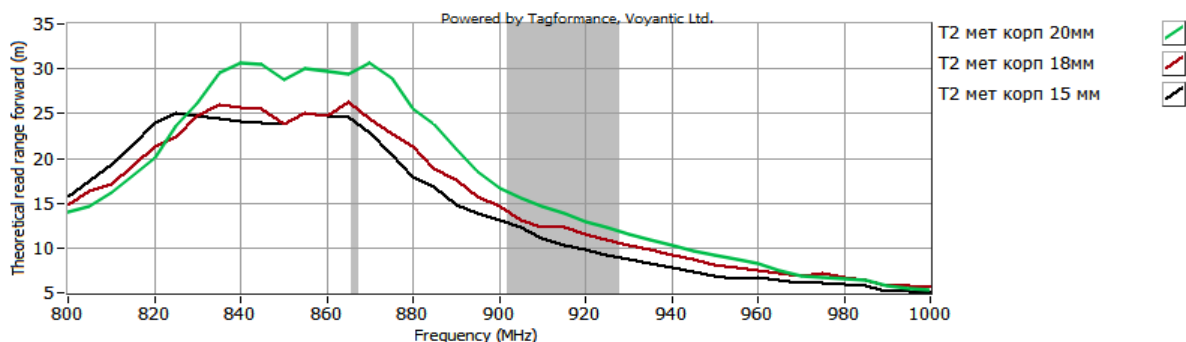


Рис. 2. АЧХ, показывающие зависимость дальности считывания от ширины нижнего электрода.

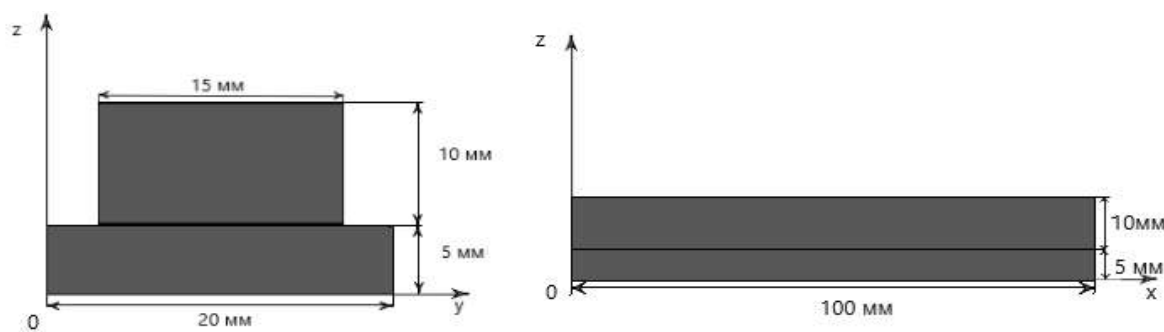


Рис. 3. Размеры диэлектрика Т-образной метки.

	Расстояние от метки до металла, см	Дальность считывания, м	Расстояние от метки до металла в частях λ	Резонансная частота, МГц
0	нет металла	24	-	867
1	69	24	2λ	867
2	60	19	$7\lambda/4$	867
3	51	24	$3\lambda/2$	867
4	42	19	$5\lambda/4$	867
5	34	24	λ	867
6	26	18,5	$3\lambda/4$	867
7	17	28	$\lambda/2$	867
8	8	6	$\lambda/4$	867
9	8 (металл 20x20)	2	$\lambda/4$	867
Ближняя зона				
10	5	28	-	875
11	3,5	31	-	880
12	2	30	-	890
13	метка на металле	28	-	910

Таб. 1. Зависимость дальности считывания и резонансной частоты от расстояния от метки до металла

Литература

1. *Машкова Т.Т., Степанов С.Н.* Основы радиотехники: учебник для техникумов. – М.: Радио и связь, 1992, – 232с.
2. *Вайнштейн Л.А.* Электромагнитные волны, 1951. – 440с.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. II. Теория поля/ Под ред. Л.П. Питаевского. — 9-е изд., стереотип. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. — 508 с
4. *Красников Г. Я. [и др.]* Решение проблемы планаризации рельефа СБИС при переходе к топологическим нормам менее 1 мкм //Электронная промышленность. – 1995. – №. 6. – С. 5-7.

Влияние температурного фактора на контраст электронного резиста HSQ для разных методов проявления

А.В. Шишлянников^{1,2}, Е.С. Горнев²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО «Научно исследовательский институт молекулярной электроники»

В работе было проведено исследование зависимости значения контраста негативного электронного резиста на основе водород-силесквиоксана в процессе проявления в водном щелочно-солевом растворе NaOH-NaCl при различных температурах, а также было проведено аналогичное исследование для широко распространенного метода проявления в 25% растворе ТМАН.

Электронно-лучевая литография как исследовательский инструмент позволяет создавать структуры приборов нанoeлектроники вплоть до суб 10-нм критических размеров. Однако для достижения подобного разрешения необходим учет дозовых характеристик используемого резиста, таких как чувствительность – минимально необходимая доза экспонирования, и контрастность, которая характеризует крутизну графика дозовой зависимости. С использованием метода проявления резиста HSQ в щелочно-солевом растворе, иначе называемого высококонтрастным методом, удалось получить линии шириной до 10 нм с полушагом 30 нм [1], а также линии шириной до 5 нм [2].

В данной работе было проведено исследование контраста электронного резиста HSQ от температуры проявления. Проявитель помещался в термостат для задания необходимой температуры. После достижения теплового равновесия осуществлялся процесс проявления проэкспонированной пластины в водном растворе 1% NaOH и 4% NaCl. Время проявления составляло 4 мин. Остаточная толщина резиста в зависимости от дозы облучения для конкретной температуры проявления исследовалась при помощи атомно-силового микроскопа. На основе полученных результатов были построены кривые контраста, которые свидетельствуют, что для щелочно-солевого проявления при повышении температуры проявителя от +22 °C до +40 °C наблюдается повышение контраста на 45%. Увеличение контраста было обнаружено также при понижении температуры проявления до +10 °C – на 27% по сравнению с температурой проявления +22 °C. Таким образом установлено немонотонное изменение контраста проявления резиста HSQ от температуры проявления. При проявлении в ТМАН значение контраста было ниже, чем при щелочно-солевом проявлении.

Температура проявления электронного резиста HSQ является дополнительным фактором, позволяющим управлять контрастом резиста. Наблюдалось максимальное увеличение значение контраста на 45% относительно нормальной температуры проявления +22 C. При этом установлена немонотонная зависимость величины контраста от температуры проявления. Перспективным оказывается использование пониженных температур проявления, что требует проведения дополнительных исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 19-37-90083.

Литература

1. *Yang J. K. W., Berggren K.K.* Using high-contrast salty development of hydrogen silsesquioxane for sub-10-nm 10-nm half-pitch lithography. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2007. V. 25. № 6. P. 2025-2029.
2. *Yang J. K. W., Cord B., Duan H., Berggren K.K., Klingfus J., Nam S.-W., Kim K.-B., Rooks M.J.* Understanding of hydrogen silsesquioxane electron resist for sub-5-nm-half-pitch lithography. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. № 6. P. 2622-2627.

Высоковольтные 4H-SiC диоды с охранной полуизолирующей i-областью

Н.М. Лебедева, П.А. Иванов, Н.Д. Ильинская, М.Ф. Кудояров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Карбид кремния политипа 4H (4H-SiC) благодаря своим уникальным электронным и тепловым свойствам является перспективным материалом для силовой электроники [1]. В технологии высоковольтных 4H-SiC приборов одной из ключевых проблем остается устранение преждевременного краевого пробоя в обратном направлении. В настоящей работе впервые показана возможность

создания высокоэффективной охранной системы путем формирования полуизолирующей i -области на периферии 4H-SiC диодов.

I. Проведено моделирование высоковольтных 4H-SiC $p^+ - n - n^+$ -диодов с охранной полуизолирующей i -областью, образованной за счет полной компенсации легирующих доноров в n -области глубокими ловушками захвата электронов (рис. 1а). Для двумерного численного моделирования использовался программный пакет SILVACO TCAD. Рассчитаны обратные вольт-амперные характеристики (ВАХ) диодов в режиме лавинного пробоя. Показано, что при комнатной температуре эффективность работы полуизолирующей охранной i -области близка к 100%: напряжение лавинного пробоя $p^+ - n - n^+$ -диода с охранной i -областью составляет 1100 В и равно напряжению пробоя идеализированного диода с одномерной $p^+ - n - n^+$ -структурой. Получены двумерные распределения электрического поля и темпа генерации носителей при пробое. На рис. 1б показано двумерное распределение электрического поля в $p^+ - n - n^+$ -структуре при обратном напряжении $V = 1130$ В ($T = 300$ К), превышающем напряжение пробоя одномерной структуры (1100 В). Как видно, в той части n -базы, которая находится в области I без ловушек, при $x < 40$ мкм электрическое поле имеет одномерный характер распределения. Максимальная величина поля (в плоскости $p^+ - n$ -перехода) составляет 2.8×10^6 В/см. В той части n -базы, которая находится в области II с ловушками, электрическое поле распределено однородно, а его величина вдвое меньше максимального поля в области I. Показанная картина распределения поля говорит о том, что лавинный пробой диода с охранной i -областью не отличается от пробоя идеализированного одномерного диода.

Моделирование показало, что при повышении температуры свыше 600 К i -область постепенно теряет свою функциональность в качестве охранной вследствие теплового выброса захваченных ловушками электронов.

II. Изготовлены 4H-SiC диоды с молибденовым барьером Шоттки на основе эпитаксиальной $n - n^+$ (подложка)-структуры (уровень легирования и толщина n -слоя 2×10^{15} см⁻³ и 20 мкм, соответственно). Для подавления краевого пробоя в обратном направлении на периферии активной области диодов формировалась полевая обкладка, полуизолирующая i -область в структуре которой создавалась с помощью локальной ионной имплантации 53-МэВ ионов аргона. (Ранее нами была показана возможность создания в n -4H-SiC полуизолирующих слоев i -4H-SiC толщиной около 10 мкм с помощью облучения высокоэнергетичными (53 МэВ) ионами аргона; компенсация донорной проводимости достигается за счет генерации глубоких термостабильных акцепторных дефектов с глубиной залегания в запрещенной зоне 4H-SiC около 1.2 В ниже дна зоны проводимости [2,3]). Измерены ВАХ изготовленных диодов. Измеренные характеристики сравнивались с характеристиками контрольных диодов без облучения. На рис. 2а,б показаны ВАХ необлученных и облученных диодов, снятые с экрана высоковольтного характеристикографа. Как видно, обратные ВАХ после облучения кардинально улучшаются: напряжение, при котором начинается заметный рост обратного тока, увеличивается с 200 до 2000 В (в десять раз!). На рис. 2с,д точками показаны типичные прямые и обратные ВАХ, измеренные при разных температурах в диапазоне 295 - 380 К. Как видно, экспериментально измеренные ВАХ хорошо описываются по теории термоэлектронной эмиссии, если дополнительно учитывается понижение высоты барьера с ростом изгиба зон в полупроводнике (расчеты показаны сплошными кривыми на рис. 2с,д).

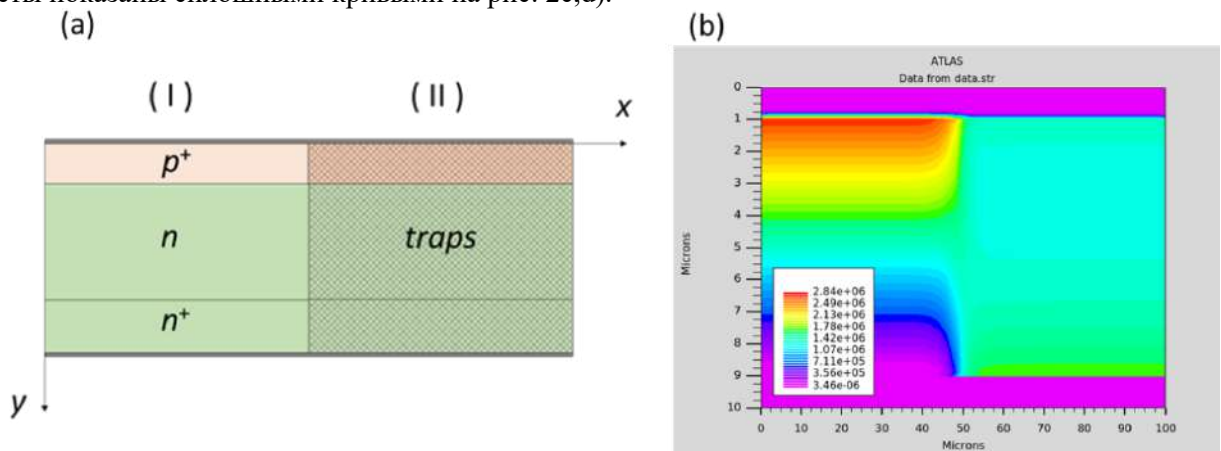


Рис. 1. (а) - Поперечное сечение моделируемого 4H-SiC $p^+ - n - n^+$ -диода (размеры диода $50 \times 10 \times 1000$ мкм); (б) - двумерное распределение электрического поля E [В/см] в $p^+ - n - n^+$ -структуре при обратном напряжении 1130 В (температура $T = 300$ К).

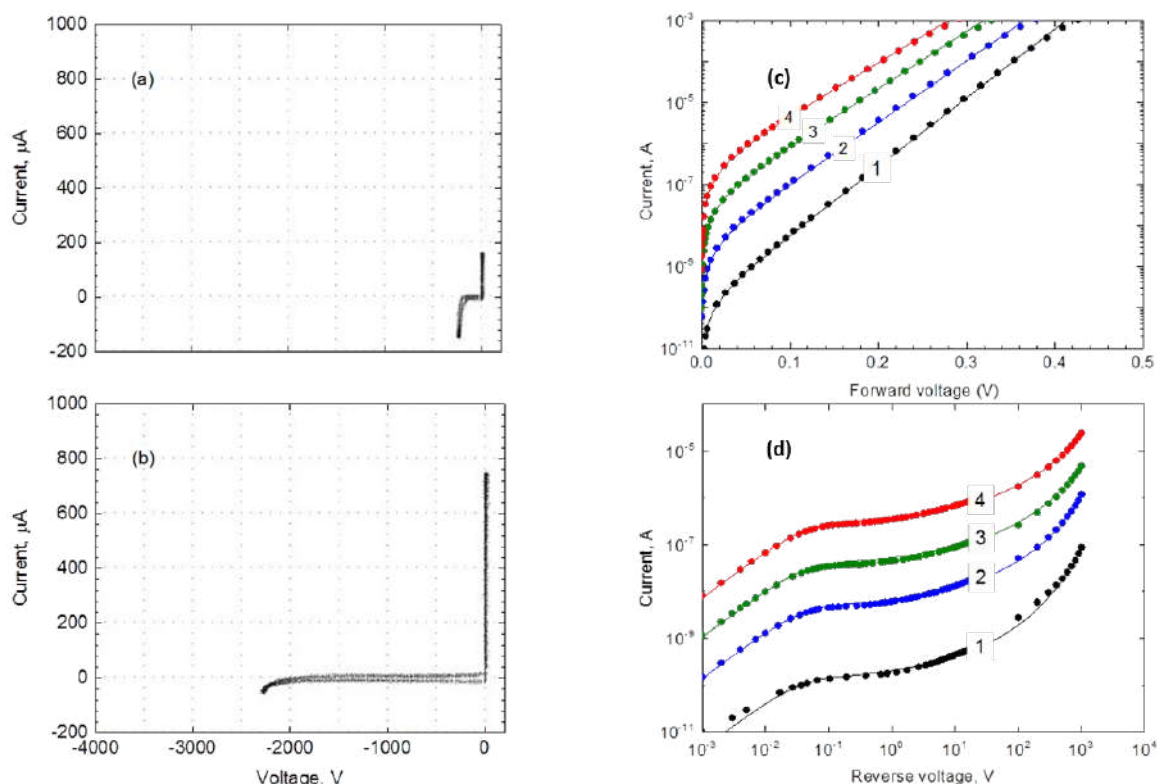


Рис. 2. ВАХ необлученных (а) и облученных (б) диодов Шоттки, снятые с экрана высоковольтного характеристикографа. Прямые (с) и обратные (д) ВАХ диодов Шоттки при разных температурах: 1 - 295 К, 2 - 328 К, 3 - 353 К, 4 - 380 К; точки - эксперимент, сплошные линии - расчет по теории термоэлектронной эмиссии с учетом понижения высоты барьера с ростом изгиба зон в полупроводнике.

Литература

1. T. Kimoto, J.A. Cooper. Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices, and applications (Wiley-IEEE Press, 2014).
2. П.А. Иванов, М.Ф. Кудояров, М.А. Козловский, А.С. Потапов, Т.П. Самсонова. // ФТП, 50, 937 (2016).
3. П.А. Иванов, А.С. Потапов, М.Ф. Кудояров, М.А. Козловский, Т.П. Самсонова. // Письма в ЖТФ, 44, 11 (2018).

УДК 537.8

Изменение электрофизических параметров объемной короткозамкнутой UHF метки при контакте с металлическими поверхностями

И.В.Эпов^{1,2}, А.Ю.Резник³, А.С.Кравцов²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

³ПАО «Микрон»

В последнее время в таких сферах деятельности, как оптовая торговля и логистика товаров, розничная торговля, производство или системы управления распределением и учетом материалов, все большее распространение получают бесконтактные системы RFID [1].

Экспериментально было установлено, что металлическая поверхность увеличивает дальность считывания объемных UHF меток при близком контакте и сдвигает ее резонансную частоту [2].

В данной работе была построена физическая модель объемной короткозамкнутой UHF метки, с помощью которой удалось описать увеличение ее дальности считывания при наличии металлической поверхности. Согласно данной модели принцип формирования усиленного ответного сигнала объемной радиометки заключается в так называемых \vec{E} и \vec{H} принципах. Первый принцип

объясняется тем, что электрическая компонента электромагнитной волны, идущей от считывателя, создает в переднем электроде метки вектор плотности электрического тока [3], ведущий к смещению зарядов, а значит и к появлению напряжения на конденсаторе чипа метки. Наличие металлического экрана позволяет отраженной от него электромагнитной волне также возбудить на заднем электроде положительное смещение зарядов. Благодаря этому можно достичь тех же значений напряжения на чипе, но уже при увеличенном расстоянии до считывателя.

Второй принцип заключается в том, что электромагнитная волна считывателя отражается от металлической поверхности (рис. 1) без изменения ориентации вектора магнитной индукции $\vec{B}_1 = \vec{B}_2$ и увеличивает суммарный поток магнитного поля, проходящий через замкнутый контур на боковой грани, образованный проводящими замкнутыми электродами радиометки. Соответственно, изменение данного потока по правилу Ленца [3] создает дополнительную ЭДС индукции (1), приложенную к чипу, что приводит к увеличению дальности считывания.

$$\varepsilon_i = \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial \int (\vec{B} \cdot \vec{S})}{\partial t}, \quad (1)$$

Справедливость предложенных принципов была подтверждена экспериментально. (рис. 2). Использовалась короткозамкнутая объёмная UHF метка и измерялась ее АЧХ на металлической поверхности в двух случаях: 1) грани метки открыты и не экранированы - левый график на рисунке, 2) метка находится в экранирующей металлической капсуле, не пропускающей магнитную составляющую электромагнитной волны через контур и боковые грани метки - правый график на рисунке.

Как следует из приведенных графиков, предсказанное теоретически увеличение дальности считывания радиометки, у которой боковые, свободные для проникновения магнитного поля \vec{B} , грани были открыты, было подтверждено практическим экспериментом.

Сдвиг резонансной частоты на приведенных графиках рис. 2 объясняется тем, что металлическая капсула вносит изменения в импеданс излучающей системы, состоящей во втором случае из радиометки, капсулы и металлической поверхности. Резонанс этой новой системы происходит уже на другой частоте сдвинутой на некоторую величину от резонансной частоты системы метка плюс металлическая поверхность.

Следует отметить, что для подобных короткозамкнутых UHF меток, производимых в ПАО «Микрон», могут быть использованы как чипы иностранного производства, так и отечественные чипы, разработанные в АО «НИИМЭ».

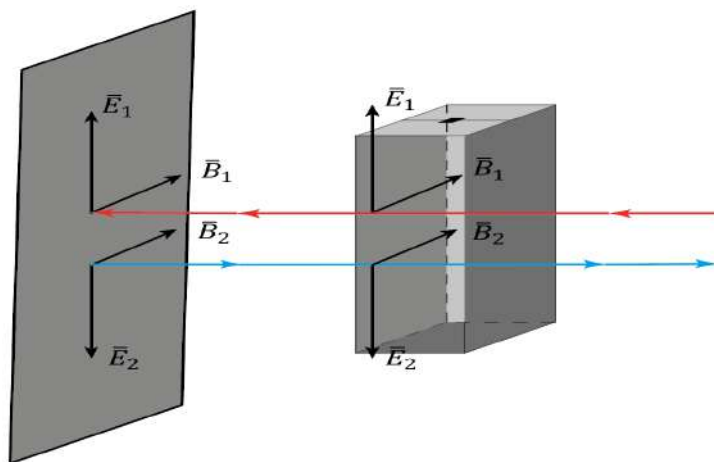


Рис. 1. Изображение идущих от считывателя и отраженных от металла ЭМ волн

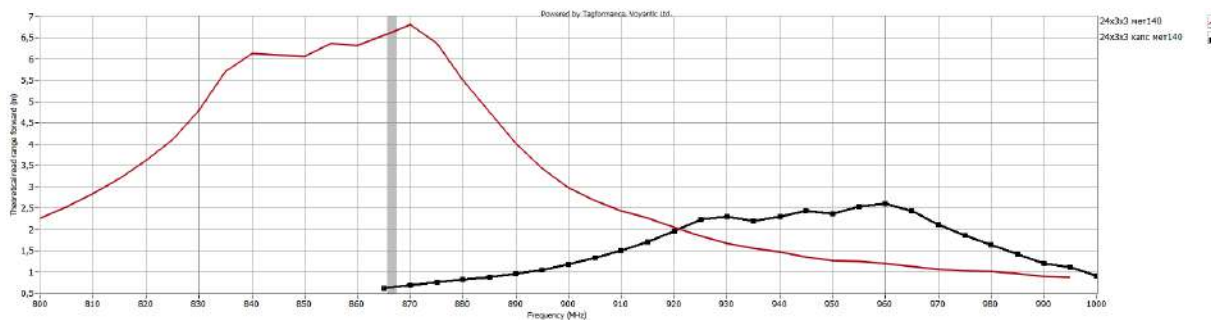


Рис. 2. АЧХ короткозамкнутой метки в капсуле и без капсулы.

Литература

1. Финкенцеллер К. RFID-технологии. Справочное пособие., – М.: ДМК Пресс, 2016, 490 с.
2. Красников Г.Я. Страна должна быть достойна современной микроэлектроники. Рассказывает генеральный директор ОАО "НИИМЭ" и завод "Микрон", член-корр. РАН., – М.: Электроника: Наука, технология, бизнес, 2008., №. 1., с. 4-7.
3. Сивухин Д.В. Электричество., Т. 3., – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018, 656 с.

УДК 537.311.4

Исследование барьерных слоев для формирования медных контактных окон

С.А. Горохов, С.И. Патюков, В.Г. Плаксин, В.А. Хрусталеv

АО «НИИ молекулярной электроники»

До сих пор для заполнения контактных окон к транзисторной структуре используется вольфрам, несмотря на его более высокое удельное сопротивление, чем у меди. Связано это с тем, что медь быстро диффундирует в кремний и образует глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника. Поэтому переход к использованию меди для заполнения контактов требует разработки надежных барьерных слоев.

В работе были рассмотрены адгезионные свойства меди к различным материалам, на основании чего отобраны кандидаты, подходящие в качестве барьерных слоев для формирования контактных окон из меди. Был проведен эксперимент с нанесением выбранных слоев на пластину, последующим отжигом, и исследованием его влияния на поверхностное сопротивление (рис. 1) и шероховатость поверхности.

На основании результатов были отобраны многослойные структуры, обладающие лучшими адгезионными и барьерными свойствами (Ti/TiN/Ti, Ti/TiN/Ta, TaN/Ta). После чего были изготовлены пластины с контактными окнами и исследовано влияние некоторых параметров процессов осаждения барьерных слоев и зародышевого слоя меди на заполнение контактных окон с большим аспектным отношением.

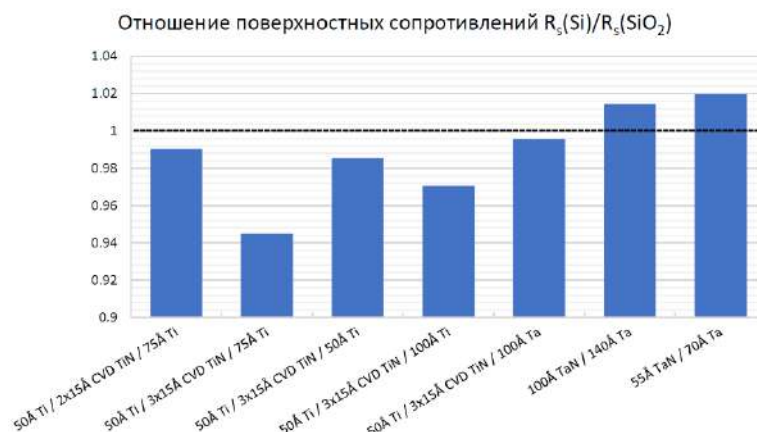


Рис. 1. Результаты поверхностных сопротивлений структур по отношению к аналогичным структурам на SiO₂

Литература

1. Красников Г.Я., Валеев А.С., Шелепин Н.А., Гузгин О.П., Воротилов К.А., Васильев В.А., Аверкин С.Н. Способ изготовления медной многоуровневой металлизации СБИС: пат. 2420827 Рос. Федерация. № 2010100321/28 – 2011.
2. Горохов С.А. Расчет сопротивления элементов металлизации глубоко субмикронных СБИС. – Пгт. Гурзуф: Международный форум «Микроэлектроника-2019»: сборник тезисов конф., 2019.
3. Khandelwal A., Wu F., Or J., Lai K., Gelatos J., Chang M. Evaluation of diffusion barriers for 32nm Cu contact metallization. Vol. 4(3). – Nanochip Technology Journal, 2006.

УДК 621.382

Исследование зависимости параметров воздушного изображения от конфигурации осветительной системы в проекционной фотолитографии

Е.Л. Харченко

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Корректность настройки литографического оборудования напрямую влияет на выход годных кристаллов при производстве ИС [1]. Одним из важнейших параметров данного оборудования является форма осветителя. Изначально в литографических установках использовали только стандартную форму осветителя в виде диска. Однако с развитием технологий расширились и возможности оборудования, появились параметрические конфигурации, а в современных установках – источники освещения с произвольной конфигурацией [2]. В рамках данной работы произведен подбор оптимальной формы осветителя для поликремневых затворов Н-типа в технологии КНИ90.

В качестве топологических структур были использованы фигуры затвора Н-типа с шириной 100 нм и длиной 260 нм. Моделирование проводилось для структур в массиве, т.к. точечная настройка освещения необходима именно для плотных структур, для которых другие варианты повышения разрешающей способности ограничены. Например, использование SRAF (вспомогательных непечатаемых структур) или агрессивная коррекция может только ухудшить воспроизводимость массива Н-затворов. Процесс подбора источника осуществлялся на топологии, не подвергнутой OPC (коррекции эффектов оптической близости) с целью получения объективных результатов.

В рамках данной работы использованы такие конфигурации источников, как стандартный, аннулярный и квазар. Данный набор обусловлен допустимыми формами осветителя для установки ASML PAS5500/1150C. В соответствии со спецификацией использованы следующие параметры установки: длина волны 193нм, максимальная числовая апертура 0.75, иммерсионная среда отсутствует.

По окончании настройки основных параметров оптической модели было проведено вычисление распределения интенсивности для краев вертикальной и горизонтальной составляющей тестовой структуры. Для оценки воздушного изображения были выбраны значение интенсивности и наклон кривой распределения интенсивности (SLOPE) [3]. Модуль интенсивности рассматривался в окрестности значения 0.3, а SLOPE – максимально допустимый.

В результате работы были подобраны три наилучших конфигурации осветителя, которые обеспечивают минимальное отклонение контура воздушного изображения от исходной топологической конфигурации (рис.1).

Целью дальнейших исследований является использование полученных форм осветителя на реальном оборудовании для проверки их эффективности на данном типе структур. Также предполагается последующий учет других плотных структур и подбор формы осветителя для каждого слоя в технологии КНИ90 в соответствии с характерными для него конфигурациями топологического решения.

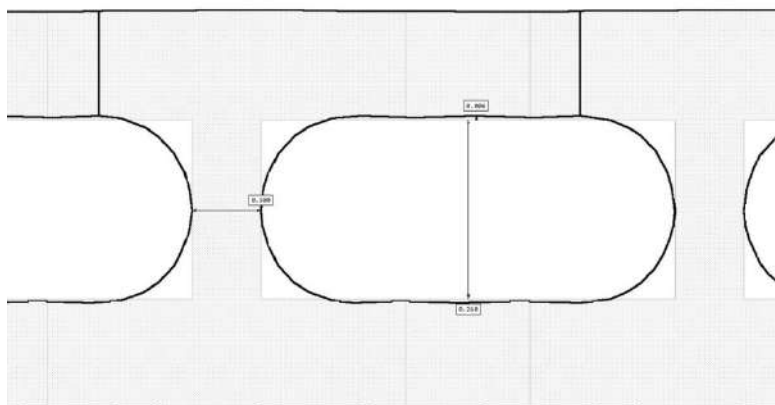


Рис. 1. Фрагмент топологического массива поликремниевых затворов N-типа с наложением контура воздушного изображения

Литература

1. Красников Г.Я., Горнев Е.С. Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО «НИИМЭ и Микрон», история отечественной электроники. В 2-х томах. М.: 2012.
2. Красников Г. Я., Шелепин Н. А. Состояние и перспективы развития технологий и элементной базы СБИС с энергонезависимой памятью // Проектирование систем на кристалле: тенденции развития и проблемы. Сборник тезисов, 2010. — 55 с.
3. Mack C.A. The Science of Microfabrication/ С.А. Макк. – John Wiley & Sons, 2007

УДК 621.382

Исследование и разработка цифрового фильтра-дециматора на основе каскадного соединения СИС- и FIR-фильтров

А.С. Тярин^{1,2}, А.В. Эннс²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Цифровые фильтры (ЦФ) применяются в сферах, где требуется обработка сигналов, в частности: в спектральном анализе, обработке изображений, обработке видео, обработке речи и звука и многих других приложениях. Поэтому ЦФ являются востребованными устройствами, и этим объясняется актуальность данной работы.

Целью данной работы является исследование различных типов цифровых фильтров и разработка на основе этих исследований цифрового фильтра-дециматора (ЦФД), который обладал бы максимально прямоугольным видом АЧХ, наименьшим током потребления и площадью, занимаемой на кристалле, на основе исследованных архитектур.

Исследование типов ЦФ

Были реализованы различные структуры цифровых фильтров в среде программирования Verilog. С помощью моделирования были получены основные параметры этих фильтров, которые представлены в табл. 1.

На основе анализа данных из табл.1 подходящими типами являются SINC, O_FIR, O_CIS. У них потребление, площадь, занимаемая на кристалле, и вид АЧХ являются наилучшими среди остальных. Были выбраны CIS и FIR, т.к. их каскадное соединение, где CIS выступает в роле дециматора, а FIR в роли корректора, является наилучшим.

СИС-фильтр

Был исследован и разработан СИС-фильтр. На рис.1 представлена структурная схема реализованного СИС-фильтра. Данный тип фильтров был выбран для реализации исходного ЦФД, т.к. отсутствие умножителей значительно снижает ток потребления и площадь, занимаемую данным фильтром [2]. Также данный фильтр был выбран, потому что именно он производит децимацию цифрового сигнала. Благодаря проведённой оптимизации, которая включает в себя постепенное уменьшение разрядности регистров и сдвиг тактового сигнала, удалось ещё сильнее уменьшить потребление, площадь, занимаемую на кристалле, и задержку.

Данный фильтр был реализован в Verilog с характеристиками: порядок фильтра – 5; разрядность входного сигнала – 1 бит, а выходного – 16 бит; коэффициент децимации – 32.

FIR-фильтр

Также, был исследован и разработан FIR. Данный тип фильтра был выбран для реализации исходного ЦФД, потому что он служит корректирующим фильтром для CIC-фильтра [3]. На рис.2 представлена структурная схема реализованного FIR-фильтра.

Особенностями оптимизированного фильтра являются наличие только двух умножителей вместо 64, а также применение циклического буфера. Данный фильтр был реализован в Verilog с характеристиками: порядок фильтра – 127; разрядность входного сигнала – 16 бит, а выходного – 24 бит; коэффициент децимации – 2, SNR – 90 дБ.

Каскадное соединение CIC- и FIR-фильтра

На основе разработанных CIC- и FIR-фильтров, соединённых в каскад, была построена схема ЦФД. Структурная схема ЦФД представлена на рисунке 3.

Заключение

Были реализованы и исследованы различные типы ЦФ. Благодаря анализу характеристик данных типов были выбраны CIC- и FIR-фильтры, на основе которых был реализован и оптимизирован ЦФД с пониженным энергопотреблением.

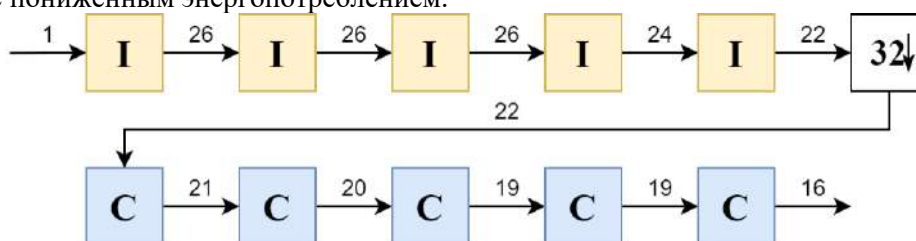


Рис.1 - Структурная схема реализованного CIC-фильтра

Характеристики\Типы	U_FIR	PIR	U_CIC	SINC	O_FIR	O_CIC
Порядок фильтра	127	15	5	127	127	5
Длина фильтра	128	30	10	128	128	5
Тип арифметики	fix 16	fix 16	fix 16	fix 16	fix 16	fix 16
Число умножителей	64	30	0	1	2	0
Число сумматоров	127	30	10	127	1	10
Число регистров	1583	136	339	1583	1652	331
Стабильность	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть
Линейная ФЧХ	Есть	Нет	Есть	Есть	Есть	Есть
Потребление, мкА	2629,252	1223,98	4,21	66,916	97,946	4,13
Площадь на кристалле, мм ²	3,33434	1,50487	0,0319	0,206415	0,249731	0,03112
Вид АЧХ близок к прямоугольному	Да	Нет	Нет	Нет	Да	Нет

Таб.1. Характеристики различных типов ЦФ, где U_ обозначает неоптимизированную структуру, а O_ - оптимизированную.

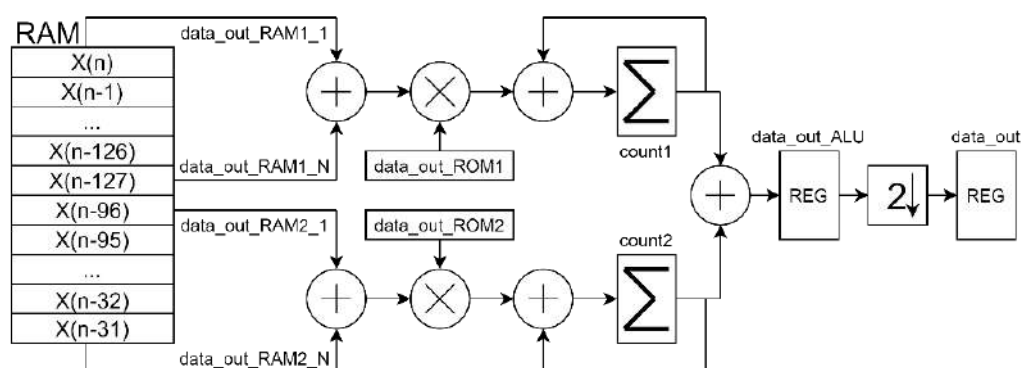


Рис.2. Структурная схема реализованного FIR-фильтра

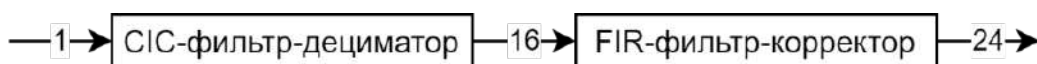


Рис. 3. Структурная схема ЦФД

Литература

1. *Красников, Г.Я.* ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА КМОП БИС МАССОВОГО ПРОИЗВОДСТВА // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. М., 1996.
2. *Hogenauer E.* An economical class of digital filters for decimation and interpolation // IEEE transactions on acoustics, speech, and signal processing.
3. *Baker R.J.* CMOS: mixed-signal circuit design. – John Wiley & sons, 2008.

УДК 621.794.449

Исследование кинетики взаимодействия химически активных частиц с поверхностью кремния в процессе глубокого криогенного травления

Я.А. Мирошкин^{1,2}, А.А. Резванов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

В данной работе рассматривается взаимодействие химически активных частиц с поверхностью кремния в процессе глубокого анизотропного травления методом Cryo. Представлено количественное описание кинетических процессов, происходящих на поверхности и в объеме протравливаемых структур основанное на методе Лангмюр-Хиншенвульда.

Гетерогенное взаимодействие частиц с поверхностью включает в себя три последовательные стадии – адсорбцию ХАЧ (химически активных частиц) на поверхности, химическую реакцию и десорбцию образующихся продуктов реакции, каждая из которых может быть лимитирующей [1]. Реальная кинетика процесса травления будет определяться закономерностями протекания наиболее медленной из трех названных гетерогенных стадий [2].

Для описания кинетики взаимодействия ХАЧ плазмы с поверхностью часто используется адсорбционно-десорбционная модель гетерогенного процесса, основанная на теории активных центров Лангмюра-Хиншенвульда. Поверхность обрабатываемого материала рассматривается как совокупность активных центров, способных присоединять ХАЧ из объема плазмы [3]. Попадающая на поверхность частица адсорбируется с вероятностью, зависящей от природы частиц, температуры и состояния поверхности (рисунок 1).

В данной работе представлен анализ влияния различных параметров системы ПХТ на скорость травления в криогенном процессе.

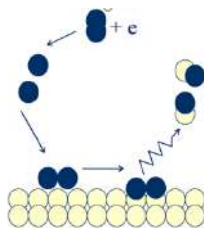


Рис.1. Схематичное представление взаимодействия ХАЧ с поверхностью

Литература

1. *Красников Г.Я., Горнев Е.С.* Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО «НИИМЭ и Микрон» // История отечественной электроники. М.: Столичная энциклопедия, 2012.
2. *Ефремов А.М., Светцов В. И., Рыбкин В. В.* Вакуумно-плазменные процессы и технологии. – Иваново: Иван. гос. химико-технол. ун-т, 2006.
3. *Belen R.J. et al.* Feature-scale model of Si etching in SF₆/O₂ plasma and comparison with experiments // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2005. – Т. 23. – №. 5. – С. 1430-1439.

Исследование подходов к обработке изображений спайковыми сетями в робототехнических комплексах

Н.Ю. Коперский^{1,2}, О.А. Тельминов^{2,1}

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Традиционные подходы к компьютерному зрению основаны на сверточных нейронных сетях (CNN). CNN решают многие проблемы в обработке изображений, но энергопотребление сверточных нейронных сетей значительно выше, чем у спайковых нейронных сетей (SNN) [1]. За последнее десятилетие спайковые нейронные сети (SNN) продемонстрировали значительное увеличение производительности в различных применениях. По мере увеличения сложности задач растет потребность в вычислительных и энергетических ресурсах. Подразумевается, что спайковые нейронные сети (SNN), именуемые как третье поколение нейронных сетей, способствуют решению сложных задач благодаря их низкому энергопотреблению и схожему внутреннему строению с человеческим мозгом.

Применение спайковых нейронных сетей ранее ограничивалось только простыми задачами, например, классификацией изображений. В данной работе мы исследуем производительность SNN на принципиально другой модели - Spiking-YOLO [2], основанной на следующих методах: канальной нормализации и нейрона с несбалансированным порогом. Оба метода обеспечивают быструю и точную скорость передачи информации для глубоких SNN.

Также мы затрагиваем важную проблему машинного обучения в SNN - обнаружение объектов с использованием методов преобразования глубоких нейронных сетей (DNN) в спайковые нейронные сети. Обнаружение объектов считается более сложной задачей, поскольку она включает в себя распознавание нескольких перекрывающихся объектов и вычислении точных координат для ограничивающих рамок. Для решения этой задачи требуется высокая числовая точность при прогнозировании выходных значений нейронных сетей, в отличие, например, выбора одного класса с наивысшей вероятностью при классификации изображений.

При распознавании нескольких объектов и дальнейшего рисования ограничивающих рамок возникает следующая проблема - сложность прогнозирования точных выходных значений. При использовании обычных методов в спайковых нейронных сетях производительность обнаружения объектов сильно падает и модель перестает работать. Возможные объяснения этой проблемы следующие: низкая скорость активации в многочисленных нейронах и отсутствие эффективного метода реализации leaky-ReLU. Для решения существенных проблем в глубоком анализе обнаружения объектов в SNN и применяется модель Spiking-YOLO с двумя новыми подходами.

Работа направлена на изучение представленной модели Spiking-YOLO, базируемой на двух методах. Также является перспективным направлением изучить работоспособность спайковых нейронных сетей с новыми методами обработки изображений, используя нейроморфные вычислительные мощности, которые вдохновлены концепцией обработки информации схожей с работой человеческого мозга [3]. Это важный шаг для глубокого изучения спайковых нейронных сетей, а также применения SNN для решения сложных задач машинного обучения.

Литература

1. *Shibo Z., Ying C., Xiaohua L., Arindam S.* Deep SCNN-based Real-time Object Detection for Self-driving Vehicles Using LiDAR Temporal Data [Электронный ресурс] // arXiv.org.2020. Дата обновления: 28.04.2020. URL: <https://arxiv.org/abs/1912.07906> (дата обращения: 01.10.2020)
2. *Seijoon K., Seongsik P., Byunggook N., Sungroh Y.* Spiking-YOLO: Spiking Neural Network for Energy-Efficient Object Detection [Электронный ресурс] // arXiv.org. 2019. Дата обновления: 24.11.2019. URL: <https://arxiv.org/abs/1903.06530> (дата обращения: 01.10.2020)
3. *Krestinskaya O., James A., Chua L.* Neuro-memristive Circuits for Edge Computing: A review [Электронный ресурс] // arXiv.org. 2018. Дата обновления: 28.11.2018. URL: <https://arxiv.org/abs/1807.00962v2> (дата обращения: 01.10.2020)

Исследование эффекта резистивного переключения в элементе RERAM на основе нитрида кремния

Д.С. Мизгинов^{1,2*}, О.М. Орлов²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Для исследования механизма переноса заряда в МНОП мемристоре с тонким слоем Si_3N_4 нами была изготовлена структура $\text{Ni}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$. Слой термического оксида SiO_2 толщиной 2 нм был сформирован путем термического окисления. Затем для резистивного переключающего слоя была нанесена пленка Si_3N_4 толщиной 4 нм с помощью химического осаждения из паровой фазы при низком давлении (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) при 700 °С с использованием смеси дихлорсилана (SiH_2Cl_2) и аммиака (NH_3) (в соотношении ~ 1: 3).

Вольт-амперные характеристики измерялись полупроводниковым анализатором параметров Agilent B1500A. Нижний электрод (p+ Si) был заземлен во время измерения. Диаметр электрода составлял 200 мкм. Устройство было установлено в состояние включения (set) в соответствии с текущим ограничением тока (Compliance Current, CC) 3 мА, чтобы предотвратить постоянный пробой диэлектрика. Далее для процесса выключения (reset) использовалось также ограничение тока (CC) 3мА. Положительное смещение приводит к переключению (set), при котором устройство переключается из состояния HRS в состояние LRS [1].

Изготовленная структура МНОП без формовки демонстрирует воспроизводимое биполярное переключение. После 3 циклов параметры V_{set} и V_{reset} оставались стабильными. Окно памяти составило около 4-5 порядков. Для структуры с Ni в качестве верхнего электрода $V_{\text{set}} = 4.3$ В, $V_{\text{reset}} = -2,7$ В (рис. 1).

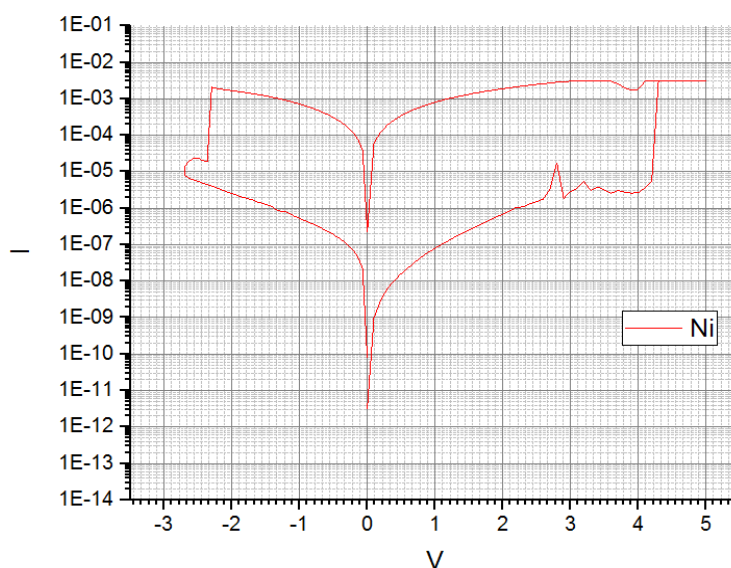


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика элемента RERAM на основе Si_3N_4 с Ni в качестве верхнего электрода

Литература

1. Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Orlov O.M., Krasnikov G.Ya. Nature of traps responsible for the memory effect in silicon nitride // Appl. Phys. 2016, Vol. 109, Issue 6, p. 062904

Моделирование мемристора с учётом влияния температуры на отклонения параметров резистивного переключения

С.Е. Кузнецов^{1,2}, Г.С. Теплов¹

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Температура – это один из параметров резистивного переключения, влияние которого очевидно прослеживается при изучении экспериментальных вольтамперных характеристик мемристора, но ещё не до конца изучено. Попытка построения компактной математической модели, которая учтёт воздействие температуры, а также её изменение в процессе изменения сопротивления, и является предметом данной работы.

Необходимо учесть те параметры, на которые температура оказывает наибольшее влияние, а также изменение температуры в ходе процесса изменения проводимости. Одним из ключевых параметров компактной модели, которая меняется в зависимости от температуры является подвижность кислородных вакансий. В работе [1] она выражается по формуле (1):

$$\mu_v = \frac{\sigma M}{N_A e n \rho} \quad (1)$$

Проводимость σ в числителе для оксидов переходных металлов в работе [2] предлагается вычислять по формуле (2):

$$\sigma = \sigma_{0,Mott} T^{-2s} \exp\left(-\left(\frac{T_{0,Mott}}{T}\right)^s\right) + \sigma_{0,ES} T^{-2s} \exp\left(-\left(\frac{T_{0,ES}}{T}\right)^s\right) \quad (2)$$

которая является обобщением законов Мотта и Эфроса-Шкловского для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Изменение температуры в ходе процесса переключения в [3] выражается при помощи выражения (3):

$$T = T_0 + \frac{R_{th}}{R} V^2 \quad (3)$$

Произведённое моделирование позволяет сделать следующие выводы:

- 1) Модель согласуется с тем, что увеличение температуры ускоряет процесс резистивного переключения
- 2) Полученная модель учитывает саморазогрев мемристора в процессе переключения
- 3) Полученное математическое описание позволяет параметризовать биполярные мемристоры без привязки к материалу активного слоя, включая мемристоры с окном памяти, превышающим два порядка
- 4) Для моделирования в большом диапазоне сопротивлений ($R_{off}/R_{on} = 1000$) нецелесообразно использование функции окна Биолока. Для этого лучше подходят модели, содержащие пороговое напряжение (например, ВСМ), либо несимметричные функции окна (например, TEAM)

Литература

1. Singh J., Raj B. Temperature dependent analytical modeling and simulations of nanoscale memristor //Engineering science and technology, an international journal. – 2018. – Т. 21. – №. 5. – С. 862-868.
2. Yildiz A. et al. Electrical properties of TiO2 thin films //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Т. 354. – №. 45-46. – С. 4944-4947.
3. Ielmini D. Modeling the universal set/reset characteristics of bipolar RRAM by field-and temperature-driven filament growth //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2011. – Т. 58. – №. 12. – С. 4309-4317.
4. Biolek Z., Biolek D., Biolkova V. SPICE Model of Memristor with Nonlinear Dopant Drift //Radioengineering. – 2009. – Т. 18. – №. 2.
5. Corinto F., Ascoli A. A boundary condition-based approach to the modeling of memristor nanostructures //IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers. – 2012. – Т. 59. – №. 11. – С. 2713-2726.

Моделирование неровности края наноразмерных структур кремниевой микроэлектроники

А.А. Шаранов^{1,2}, Е.С. Горнев¹

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В кремниевой микроэлектронике технология производства интегральных микросхем является определяющей в части реализации допусков, которые в свою очередь влияют на электрофизические и температурные параметры приборов. Необходимо обеспечить точность проектирования, превышающую точность технологических процессов. Уровень данного превышения определяет выход годных и надёжность интегральных микросхем [1]. В силу увеличения вклада поверхностной энергии в общую энергию микромасштабных объектов по мере уменьшения проектных норм, даже небольшие вариации в технологическом допуске по размеру приводят к значительным изменениям электрических и температурных параметров как в приборных слоях, так и в слоях межсоединений.

Важной составляющей обеспечения надёжности является анализ источников данных вариаций, а также моделирование физических процессов, происходящих в ходе поэтапного формирования наноразмерных структур и межсоединений, а также в приборах в составе интегральных схем и микросистем.

Одна из ключевых характеристик, количественно описывающая качество проявления элементов на интегральных схемах, непосредственно связанная с отклонениями в микрогеометрии наноразмерных структур и доступная для измерения с помощью неразрушающих методов, — неровность края [2, 3]. Данная величина представляет собой среднеквадратичное отклонение положений точек концов отрезков разбиения края от усреднённого положения, где отрезки разбиения малы по сравнению с длиной сформированного объекта.

На текущий момент разработаны структурные и функциональные модели неровности края наноструктур, подкреплённые результатами экспериментальных исследований. Структурное моделирование проводится имитационным способом в виде математического представления физико-химических процессов, протекающих на этапах легирования, осаждения, литографии, травления и металлизации при создании объектов. Функциональное моделирование даёт возможность оценить характеристики приборов на основе данных объектов.

Литература

1. Горнев Е.С. Методы обеспечения надёжности современных СБИС // Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов (19–20 октября 2020 г.), Москва: Материалы II Международной конференции. С. 13–21.
2. Горнев Е.С., Календин В.В., Новиков Ю.А., Раков А.В., Тодуа П.А. Метрологическое обеспечение линейных измерений в нанотехнологии // Материалы электронной техники. Известия вузов. 2004. № 2. С. 55–59.
3. Шаранов А.А., Баранов Г.В. Сравнительный анализ методик оценки количественных характеристик шероховатости наноразмерных структур // Труды МФТИ. 2018. Т. 10, № 2 (38). С. 72–79.

Обзор методов моделирования воздушного изображения в задачах фотолитографии

Н.В. Альхимович^{1,2}, Г.С. Теплов^{1,2}, А.В. Кузовков²

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Современное производство микросхем осуществляется с применением разных литографических методов. Для промышленного производства применяется процесс фотолитографии. Для его осуществления на топологических нормах 180 нм и менее требуется способность точного анализа дифракционных явлений.

Существующие подходы к решению этой задачи можно разделить на основанные на классических алгоритмах и основанные на технологиях машинного обучения. В своей работе мы рас-

считаем классические алгоритмы. В производстве микросхем существует необходимость получить изображение элементов с линейными размерами ~10 нм, что естественно сопряжено с серьезным дифракционным искажением. Для точного расчета получаемых результатов нужно корректно учитывать физические особенности процесса дифракции света. Математическое описание подробно изложено в работе [1]. Обычно процесс осложнен не точечными размерами источника света и, как следствие, отсутствием когерентности его излучения. В работе [1] в общем виде представлены алгоритмы работы и в когерентном и в некогерентном случаях. В общем случае задача дифракционного моделирования стоит уже давно и решалась не только в контексте фотолитографии [2][3]. Работа [2] демонстрирует моделирование дифракции на клине, с очень подробным математическим описанием проблемы. Исследование [3] иллюстрирует широту проблемы: в нем использованы методы математического моделирования дифракции Френеля в интересах контроля дефектов на производстве. Также большой интерес представляют работы зарубежных авторов. Например, авторы работы [4] предлагают метод Блюштайна для моделирования дифракции обосновывая это его быстродействием по сравнению с методом прямого интегрирования или Фурье-преобразованиями. В исследовании [5] сообщается об эффективности метода симуляции дифракции методом Джованелли к проблеме дифракции на объектах на местности. Анализ дифракции на основе связи временных и координатных уравнений в случае когерентного излучения мы можем найти в работе [6]. Дифракция света проходящего на препятствие под большим углом показана в работе [7]. Анализ сразу нескольких алгоритмов, основанных на Фурье-преобразовании мы сможем найти в исследовании [8]. Вычисления связанные с моделированием требуют больших вычислительных мощностей, поэтому актуален вопрос их распараллеливания с графическим процессором (GPU), пример подобной работы содержится в статье [9].

Мы предлагаем следующий алгоритм выполнения:

- 1) На вход программа получает файл формата tiff 520*520 на котором будет передана топология фотошаблона. Также в качестве параметров нужно передать длину волны света, апертуру.
- 2) Ячейки файла tiff бинарны и могут либо пропускать свет (считаем их источником в этом случае) либо быть темными. Так как по предположению наш свет когерентен и падает параллельным пучком то такого предположения нам должно хватить.
- 3) Выходные данные мы можем представлять в виде двумерного массива, числа в котором будут показывать интенсивность света в данной ячейке.
- 4) Зная апертуру и длину волны мы сразу можем установить каков минимальный угловой размер получаемого пятна изображения от одной светящейся ячейки.
- 5) Определив этот размер, программа понимает какого размера подматрицу освещает каждая ячейка (у всех ячеек подматрицы, освещаемые ими, одинакового размера)
- 6) Далее должен следовать циклический алгоритм по числу ячеек входного файла. Условие на входе в цикл состоит в том что эта ячейка светит, если это не так то переходим к следующей. В теле цикла реализуем подсчет интенсивностей света в элементах подматрицы соответствующей данной ячейке.
- 7) В этом подсчете реализуем учет фазы световой волны, посредством умножения интенсивности в каждом элементе подматрицы на числовой коэффициент от -1 до 1.
- 8) Выводим матрицу.

Литература

1. Домненко В. М., Бурсов М. В., Иванова Т. В. Моделирование формирования оптического изображения //СПб.: НИУ ИТМО. – 2011.
2. Боровский А. В., Галкин А. Л. Численное моделирование строгой математической дифракции на прямоугольном клине //Baikal Research Journal. – 2012. – №. 6.
3. Кофнов О. В., Лебедев Е. Л., Михайленко А. В. Компьютерное моделирование дифракции миллиметровых электромагнитных волн для выявления внутренних дефектов изделий, выполненных по аддитивной технологии //Труды СПИИРАН. – 2018. – Т. 1. – №. 56. – С. 76-94.
4. Hu Y. et al. Efficient full-path optical calculation of scalar and vector diffraction using the Bluestein method //Light: Science & Applications. – 2020. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-11.
5. Nyuli A., Szekeres B. An improved method for calculating the diffraction loss of natural and man made obstacles // [1992 Proceedings] The Third IEEE International Symposium on Personal, Indoor and Mobile Radio Communications. – IEEE, 1992. – С. 426-430.
6. Drummond P. D. Central partial difference propagation algorithms //Computer Physics Communications. – 1983. – Т. 29. – №. 3. – С. 211-225.

7. Guo C. S., Xie Y. Y., Sha B. Diffraction algorithm suitable for both near and far field with shifted destination window and oblique illumination //Optics letters. – 2014. – Т. 39. – №. 8. – С. 2338-2341.
8. Mas D. et al. Fast algorithms for free-space diffraction patterns calculation //Optics communications. – 1999. – Т. 164. – №. 4-6. – С. 233-245.
9. Shimobaba T. et al. Numerical calculation library for diffraction integrals using the graphic processing unit: the GPU-based wave optics library //Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2008. – Т. 10. – №. 7. – С. 075308.

УДК 004.896

Определение архитектуры нейронной сети для ML-ОПС

А.Т. Галеева^{1,2}, Г.С. Теплов^{1,2}, А.В. Кузовков²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Коррекция оптической близости (ОПС) [1] - важная технология при производстве интегральных схем размера меньше 0.13 мкм. Основная идея этого метода заключается в намеренном и систематическом искажении маски для компенсации эффектов оптической близости. Этот эффект проявляется преимущественно из-за дифракции света и химических реакций в фоторезисте. По мере уменьшения схем до размеров порядка длины световой волны производство интегральных микросхем без применения ОПС становится невозможным. Коррекция оптической близости, основанная на моделях (model-based ОПС, МВ-ОПС) [2], состоит в итеративном литографическом моделировании и коррекции маски. В связи с уменьшением минимальной топологической нормы количество итераций, необходимое для сходимости, увеличивается, следовательно, увеличивается время моделирования.

Можно выделить два основных подхода к уменьшению времени вычислений. Первый — использовать коррекцию эффектов оптической близости на основе сопоставления с образцом (pattern matching-based ОПС) [3]. Данный метод из-за конечного количества возможных шаблонов применим только к блокам с периодическими паттернами. Указанный недостаток не свойственен второму подходу — методам машинного обучения [4] (ML-ОПС). Целью ML-ОПС является уменьшение количества обращений к итеративному литографическому моделированию без снижения точности результатов моделирования.

В работе [5] предлагается использовать радиальные базисные функции для построения соответствия между характеристиками сегмента и смещением краев. Описываемая сеть может обеспечить хорошее начальное приближение для каждого сегмента. Это уменьшает количество необходимых итераций, необходимых для сходимости, и, соответственно, время вычислений. Оптимизация радиальных базисных функций для рассмотренной выше сети была произведена с помощью генетического алгоритма в работе [6]. В результате оптимизации было показано снижение необходимого количества итераций с 5 до 2 для простой схемы гантелеобразной формы. В исследовании [7] предложена модель ОПС, основанная на классификации нейронными сетями (NNC-ОПС), в которой нейронная сеть служит моделью смещения маски. Авторам удалось добиться ошибки предсказания смещения маски и снижения времени обучения на 29% и 80% соответственно по сравнению с классическими ML-ОПС регрессионными методами. В статье [8] предлагается компактная модель резиста с использованием сверточных нейронных сетей (CNN). Данные показывают, что коэффициенты квадрата корреляции между идеальными пороговыми значениями и предсказанными значениями составляют более 95% и на тренировочных данных, и на тестовых. Средний корень из квадрата ошибки (RMSE) предсказания меньше, чем 1.64 нм. Таким образом, данные модели могут уменьшить ошибку предсказания на 70 % по сравнению с традиционными моделями. В работе [9] для оптимизации ML-ОПС предлагается использовать полярные сигналы преобразования Фурье с начальными ошибками расположения краев в качестве набора параметров для расположения сегментов схемы. В качестве алгоритма машинного обучения предлагается алгоритм случайного леса (RFR). Расчёты показывают значительное уменьшение RMSE смещения маски по сравнению с классическим ML-ОПС подходом: уменьшение от 1.45 нм до 0.66 нм. Настройка RFR для каждой группы сегментов позволяет уменьшить RMS ошибку на 0.10 нм.

В работах [5-9] многократно показано, что улучшение предсказания смещения края сегмента позволяет ускорить процесс оптимизации маски. Из рассмотренного списка литературы

наиболее высокие результаты показала архитектура CNN [8], показанная на рис. 1. В своей работе мы планируем использовать указанную архитектуру. В качестве обучающей выборки планируется использование искусственно сгенерированных данных в инструменте в Calibre WORKbench. В качестве входного вектора предлагается использовать начальное положение сегмента, размер сегмента, оптическое изображение вокруг центра сегмента и изначальные данные топологии вокруг сегмента. Выходной вектор представляется финальным положением сегмента и опционально набором промежуточных положений. Общий размер обучающей выборки планируется не менее 45000 сегментов. Шаг сетки интенсивности воздушного изображения 5нм.

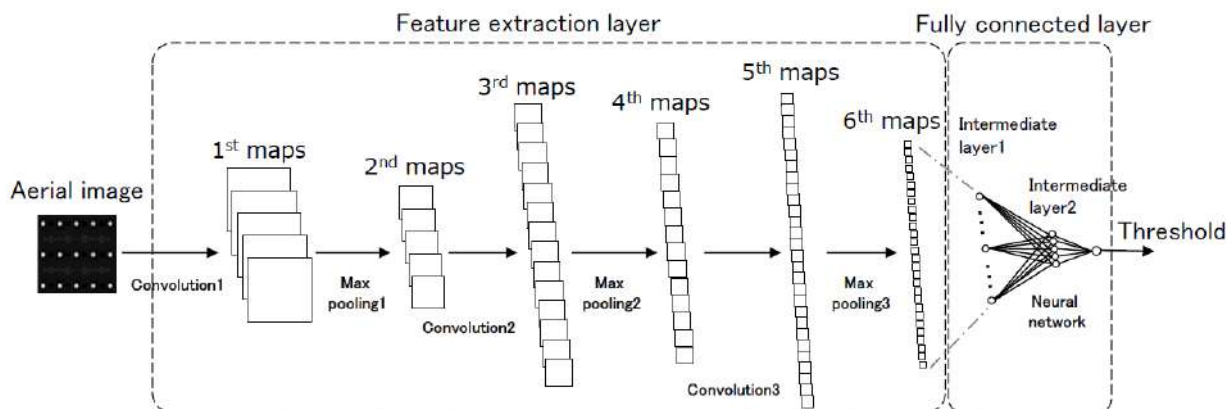


Рис. 1. Архитектура [8]

Литература

1. Hsu T. J. Optical proximity correction (OPC) method for improving lithography process window: пат. 6194104 США. – 2001.
2. Lucas K. D. et al. Model-based OPC for first-generation 193-nm lithography //Optical Microlithography XIV. – International Society for Optics and Photonics, 2001. – Т. 4346. – С. 119-130.
3. Du Y. The pattern-matching based OPC approach for preemptively fixing the weak points //Optical Microlithography XXX. – International Society for Optics and Photonics, 2017. – Т. 10147. – С. 101471H.
4. Goodfellow I. et al. Deep learning. – Cambridge: MIT press, 2016. – Т. 1. – С. 2.
5. Huang W. C. et al. Intelligent model-based OPC //Optical Microlithography XIX. – International Society for Optics and Photonics, 2006. – Т. 6154. – С. 615436.
6. Whitley D. A genetic algorithm tutorial //Statistics and computing. – 1994. – Т. 4. – №. 2. – С. 65-85.
7. Choi S., Shim S., Shin Y. Neural network classifier-based OPC with imbalanced training data //IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems. – 2018. – Т. 38. – №. 5. – С. 938-948.
8. Watanabe Y. et al. Accurate lithography simulation model based on convolutional neural networks //Photomask Japan 2017: XXIV Symposium on Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology. – International Society for Optics and Photonics, 2017. – Т. 10454. – С. 104540I.
9. Cho J., Cho G., Shin Y. Optimization of Machine Learning Guided Optical Proximity Correction //2018 IEEE 61st International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS). – IEEE, 2018. – С. 921-924.

УДК 621.382

Машинное обучение в задаче коррекции маски

П.Е. Трясгузов^{1,2}, Г.С. Теплов^{1,2}, А.В. Кузовков²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Эффекты оптической близости [1] - одна из главных причин отличия рисунка топологических слоев от спроектированного. Данные эффекты возникают в случае, когда размеры топологических элементов меньше длины волны экспонирующего излучения.

В настоящее время существуют различные методики, позволяющие повысить разрешение оптической системы. К ним, в частности, относятся: внеосевое освещение, фазосдвигающие маски, коррекция эффекта оптической близости и пр. В настоящее время наиболее доступным является коррекция эффектов оптической близости (ОП). Для реализации технологии уровня 130 нм и менее стандартом де-факто является метод ОП на основе моделирования [2] (Model Based OPC, МВОПС).

В виду растущего числа полигонов в топологии изделий при переходе к меньшим проектным нормам, и соответственно, числа моделирований, выполняющихся на каждой итерации, увеличивается вычислительная нагрузка процедуры коррекции данного метода. Поэтому возникает потребность в более эффективных методах коррекции эффектов оптической близости.

В данной работе исследуются методы машинного обучения для шага предварительной обработки в Model Based OPC рецепте с целью уменьшить количество итераций, необходимых для сходимости. Метод OPC на основе машинного обучения строит модель, которая предсказывает смещение маски для процесса OPC; оставшиеся ошибки исправляются с помощью МВОРС с некоторыми итерациями. Параметры модели и переобучения являются важными вопросами оптимизации на основе машинного обучения.

Для получения обучающей выборки была проведена коррекция эффектов оптической близости для 216-ти топологических структур, наиболее репрезентативно отражающих структуры затворов в технологии 90 нм. В ходе коррекции границы полигонов топологии были разбиты на 55117 фрагментов от 80 до 160 нм. Величина и направление смещения каждого фрагмента в результате восьми итераций коррекции формировали вектор выходных данных. В качестве вектора входных данных для каждого фрагмента использовалась карта интенсивности экспонирующего излучения, которая получается с помощью оптического моделирования в САПР Calibre WORKbench с учетом рабочих параметров литографического процесса. Карта интенсивности вычислялась на сетке с шагом 10 нм в некоторой окрестности вокруг центра фрагмента.

Исследование эффективности алгоритмов машинного обучения проводилось с помощью облачного сервиса Google Colab, предоставляющего доступ к GPU Tesla K80 с 13 Гб видеопамяти. Программная реализация вычислений производилась на языке Python с помощью библиотек scikit-learn, pytorch, numpy, pandas. Ниже приведены параметры исследуемых моделей.

Для определения наилучшей модели исследовались алгоритмы [3] случайного леса, [4] градиентного бустинга, линейной регрессии и [5] сверточной нейронной сети. Эксперимент проводился для оценки предлагаемых моделей в решении задачи OPC. Качество данных моделей оценивалось с помощью двух функций потерь: RMS (корень из средней квадратичной ошибки) и MAE (абсолютная ошибка). Распределение ошибок данных моделей представлены на (рис. 1).

В ходе данной работы было установлено, что модели случайного леса и сверточной нейронной сети обладают универсальностью относительно размерности входного вектора. Случайный лес является на текущей момент оптимальным алгоритмом машинного обучения в задаче ускорения OPC. Предлагаемый метод OPC, основанный на машинном обучении, способен обеспечить хорошее начальное решение OPC, которое Model Based OPC может принять и улучшить до тех пор, пока не будет возвращено окончательное решение OPC.

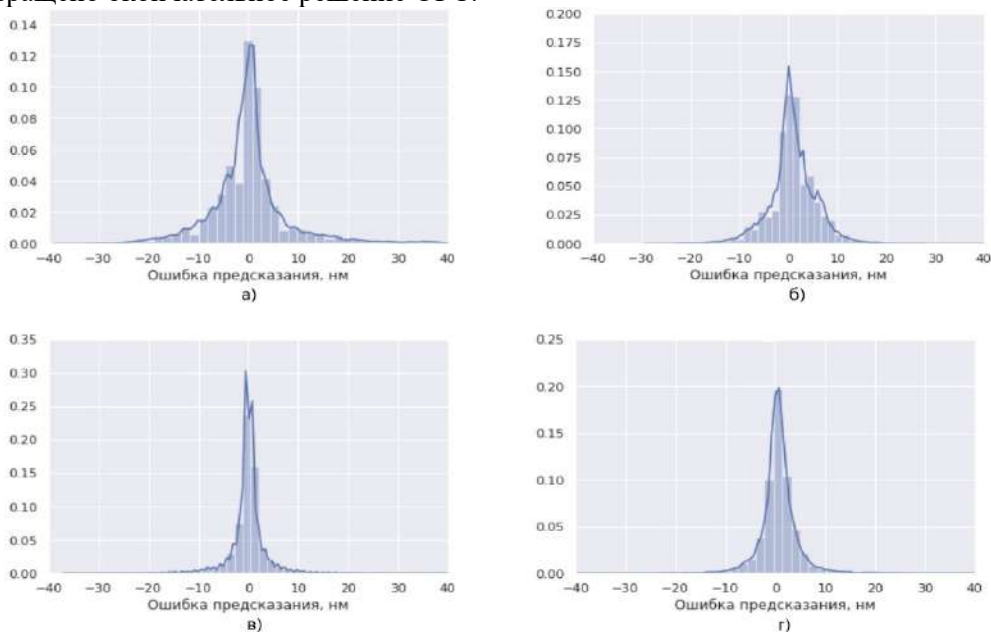


Рис. 1. Распределение предсказаний ошибок для
а) линейной регрессии, б) градиентного бустинга,
в) случайного леса и г) сверточной нейронной сети

Литература

1. *Ковалев Д.Д.* Использование процедуры коррекции эффекта оптической близости в слое металлизации элементов библиотеки проектирования 0.25 мкм КМОП СБИС // Молодежный научно-технический вестник ФС77-51038, ISSN 2307-0609.
2. *Li J. et al.* Model-based optical proximity correction including effects of photoresist processes// *Optical Micro lithography*. –International Society for Optics and Photonics, 1997. – Т. 3051. – С. 643-651.
3. *Breiman L.* Random forests // *Machine Learning*. — 2001. — Vol. 45, no. 1. —Pp. 5–32.
4. *Friedman, J.H.* "Greedy Function Approximation: A Gradient Boosting Machine".
5. *Matusugu, Masakazu; Katsuhiko Mori; Yusuke Mitari; Yuji Kaneda.* Subject independent facial expression recognition with robust face detection using a convolutional neural network // *Neural Networks: journal*. — 2003. — Vol. 16, no. 5. — P. 555—559.
6. *Cho J., Cho G., Shin Y.* Optimization of Machine Learning Guided Optical Proximity Correction // 2018 IEEE 61st International Midwest Symposium on Circuits and Systems (MWSCAS). – IEEE, 2018. – С. 921-924.

УДК 004.896

Определение архитектуры нейронной сети для моделирование воздушного изображения в задачах фотолитографии

А.О. Голодков^{1,2}, Г.С. Теплов^{1,2}, А.В. Кузовков²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Симуляция литографии является важной задачей для современного производства полупроводниковых приборов. Раньше, когда характерные размеры электронных компонентов значительно превосходили длину волны излучения, точность печати была приемлемой, и не представляла проблемы. С уменьшением топологической нормы литографических процессов краевые эффекты и эффекты дифракции начали вносить всё больший вклад. [1] По этой причине экспонирование топологии нуждается в математическом учёте указанных эффектов. Одним из методов уменьшения негативного влияния краевых эффектов и дифракции является коррекция маски [2]. Для того, чтобы сделать корректировки маски точнее, применяется оптическая модель процесса фотолитографии.

Обычно симуляцию процесса фотолитографии принято разделять на два этапа: формирование воздушного изображения и моделирование резиста [3]. При этом формирование изображения возможно моделировать двумя способами: классическим, то есть численно рассчитывая интенсивность излучения для каждой точки изображения [4], и с использованием свёрточных нейронных сетей [5]. Моделирование с использованием машинного обучения отличается от классического метода тем, что оно на основе обучающих данных находит аппроксимацию преобразования между входными и выходными данными. Другими преимуществами являются: возможность эффективного распараллеливания графа вычислений, распараллеливание реализации на GPU, что в итоге даёт хорошую точность предсказаний [6]. Обучающие данные представляют собой вектора из входных изображений (элементы топологии, которые подвергаются излучению), параметров источника излучения и выходных изображений, представляющих собой карту интенсивности света [5].

Для решения данной задачи предлагается использовать свёрточную нейронную сеть архитектуры U-Net [7]. Сеть является последовательность из чередующихся свёрточных слоёв и слоёв пулинга [8]. В процессе обработки информации слои сети уменьшают размер изображения, выделяя всё больше признаков, а потом с использованием этих признаков увеличивают изображение [9]. Предлагаемая к применению архитектура [10] представлена на рис. 1 и подходит для решения поставленной задачи, потому что она позволяет по входному бинарному изображению получить не бинарный выход.

Архитектура ранее применялась для аппроксимации преобразования, которое требуется исполнять в поставленной задаче. Преимущество данной архитектуры конкретно в этой задаче состоит в том, что из-за конкатенации слоёв с одинаковым размером изображения, повышается точность выходных данных. Указанное свойство позволит значительно сэкономить ресурсы, затрачиваемые на генерацию обучающей выборки. Для обучения нейросети с данной архитектурой необходим датасет, состоящий из картинок разрешения 512*512 пикселя формата tiff. Минимальный объём данных для обучения и тестирования составляет 2-5 тысяч изображений. Выходной вектор

должен быть представлен представлен числовыми данными интенсивности излучения в виде матриц 512×512 , каждый элемент которой соответствует значению интенсивности фрагмента топологии размером $5 \times 5 \text{ нм}$ в формате csv.

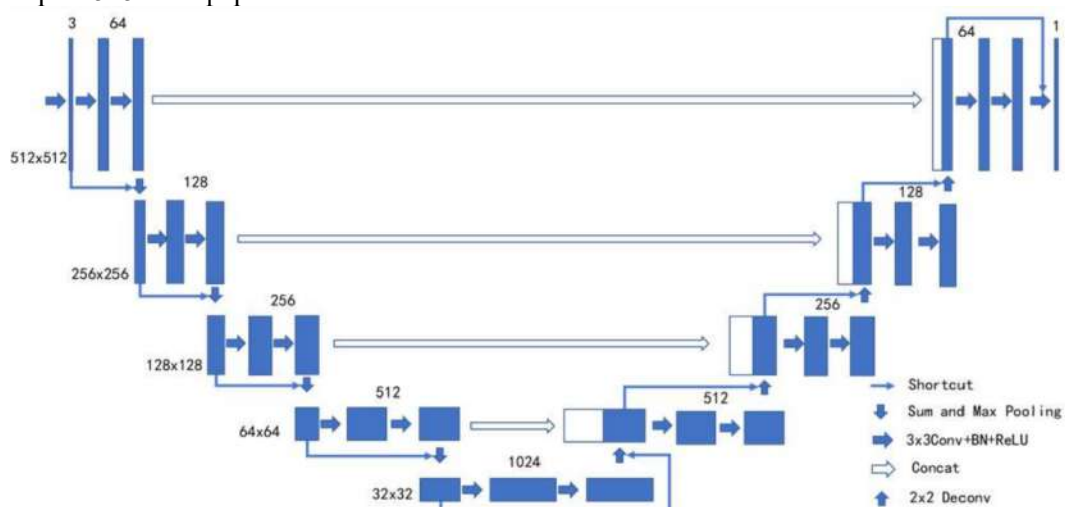


Рис. 1. Архитектура нейросети

Литература

1. Mack C. Fundamental principles of optical lithography: the science of microfabrication. 2008.
2. Granik Y. Fast pixel-based mask optimization for inverse lithography // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. 2006. V. 5. P. 043002.
3. Watanabe Y. et al. Accurate lithography simulation model based on convolutional neural networks // International Society for Optics and Photonics. 2017. V. 10454. P. 104540I.
4. Yu P., Pan D. Z. ELIAS: an accurate and extensible lithography aerial image simulator with improved numerical algorithms // IEEE transactions on semiconductor manufacturing. 2009. V. 22. P. 276.
5. Agudelo V. et al. Application of artificial neural networks to compact mask models in optical lithography simulation // Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS. 2013. V. 13. P. 011002.
6. Potluri S. et al. CNN based high performance computing for real time image processing on GPU // Proceedings of the Joint INDS'11 & ISTET'11. 2011. P. 1.
7. Rawat W., Wang Z. Deep convolutional neural networks for image classification: A comprehensive review // Neural computation. 2017. V. 29. P. 2352.
8. Murray N., Perronnin F. Generalized max pooling // Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition. 2014. P. 2473.
9. Ronneberger O., Fischer P., Brox T. U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation // International Conference on Medical image computing and computer-assisted intervention. 2015. P. 234.
10. Chen Y. et al. ANT-UNet: Accurate and Noise-Tolerant Segmentation for Pathology Image Processing // 2019 IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference. 2019. P. 1.

УДК 621.396.673

Определение и исследование основных факторов влияющих на параметры радиочастотных меток щелевого типа, работающих в UHF- и SHF-диапазонах электромагнитных волн

А.Ю. Резник¹, Н.В. Помелов^{1,2}

¹АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Щелевые антенны имеют важное прикладное значение – они были выбраны для использования в конструкции государственных автомобильных регистрационных знаков с целью создания радиочастотной системы идентификации автомобилей. Поэтому требуется вывод теоретических соотношений для создания метки на основе щелевой антенны.

В случае, когда щель возбуждается источником ВЧ энергии внутри ЩА, ее можно рассматривать как двунаправленную, короткозамкнутую с обеих сторон линию передачи. Если генератор ВЧ энергии работает по гармоническому закону, то, согласно решению телеграфных уравнений в приближении малых потерь ток вдоль полуволновой щели будет распределен по синусоидальному закону, а напряжение будет отличаться от тока фазой на $\pi/2$.

Пользуясь принципом двойственности, мы получим выражения для компонент электромагнитного поля E и H излучения щели:

$$\begin{cases} \dot{E}_{\varphi_{щ}} = j \frac{60 \dot{U}_{щ}}{\pi \cdot r} \cdot e^{-j \cdot k \cdot r} \cdot \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2} \sin(\theta)\right)}{\cos \theta} \\ \dot{H}_{\theta_{щ}} = \frac{\dot{E}_{\varphi_{щ}}}{120\pi} = j \frac{\dot{U}_{щ}}{120\pi^2 \cdot r} \cdot e^{-j \cdot k \cdot r} \cdot \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2} \sin(\theta)\right)}{\cos \theta} \end{cases} \quad (1)$$

где φ - азимутальный, θ - зенитный углы сферической системы координат с началом отсчета в центре щели, $\dot{U}_{щ}$ - напряжение на клеммах в середине щели. Эти выражения позволяют оценить плотность потока энергии на расстоянии r от щели.

В качестве щелевой антенны для автомобильного номера была выбрана конструкция, показанная на рис. 1: щель, внутри которой находится проводящая петля с микросхемой. Для того чтобы энергия, передаваемая из антенны в чип, имела максимальное значение необходимо чтобы антенна и чип были согласованы, т.е. чтобы импедансы чипа и антенны были комплексно сопряжены. В работе была рассчитана такая петля, чтобы согласование петли и щелевой антенны было максимально возможным.

Теоретически была оценена дальность считывания симметричной полуволновой щелевой антенны. Расчеты проводились с использованием формулы Фрииса:

$$\begin{aligned} R &= \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{P_t}{P_r} G_t G_r \tau} = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{P_t}{P_r} G_t G_r \frac{4R_c \rho_{ст} \frac{2l}{2S_{щ}}}{|Z_c + Z_a|^2}} = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{P_t}{P_r} G_t G_r \frac{4R_c \rho_{ст} \frac{2l}{2 \cdot h \cdot \delta}}{|Z_c + Z_a|^2}} \\ &= \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{P_t}{P_r} G_t G_r \frac{4R_c \rho_{ст} \frac{2l}{2 \cdot h \cdot \frac{c}{\sqrt{2\pi\mu\sigma\omega}}}}{|Z_c + Z_a|^2}} \end{aligned} \quad (2)$$

где λ – длина волны, P_t – мощность передаваемая ридером, P_r – минимальная пороговая мощность работы схемы, G_t – коэффициент усиления антенны ридера, G_r – коэффициент усиления антенны метки, τ – коэффициент передачи мощности, R_c и R_a – сопротивления схемы и антенны соответственно, Z_c и Z_a – комплексные части импедансов схемы и антенны, $\rho_{ст}$ – удельное сопротивление материала номера, l – длина плеча антенны, $S_{щ}$ – площадь поперечного сечения части края щели по которой течет ток, ω – частота, δ – глубина проникновения электромагнитного поля вглубь вещества с магнитной проницаемостью μ и проводимостью σ .

Вычисление выражения (2) с имеющимися значениями показало, что теоретическая дальность считывания щелевой радиочастотной метки составила примерно 12,5 метров.

В соответствии с теоретическими расчетами была изготовлен опытный образец автомобильного номера с использованием щелевой антенны рассмотренной ранее конструкции. Измерения дальности считывания щелевой метки автомобильного номера (рис. 2.), изготовленной с использованием микросхемы МІК601, показали, что на частоте 867 МГц данный образец считывается на расстоянии 13 метров.

Таким образом, получены основные расчетные формулы для распределения поля внутри щелевой антенны и токов по ее периметру, а также основные расчетные формулы для оценки поля за пределами щелевой метки; произведен теоретический расчет параметров щелевой антенны, выбраны оптимальные значения, произведена оценка дальности считывания разрабатываемой щелевой метки; изготовлен и испытан опытный образец автомобильного регистрационного номера с полуволновой щелевой антенной. Практически полученная дальность считывания образца была достаточно точно предсказана теоретически.

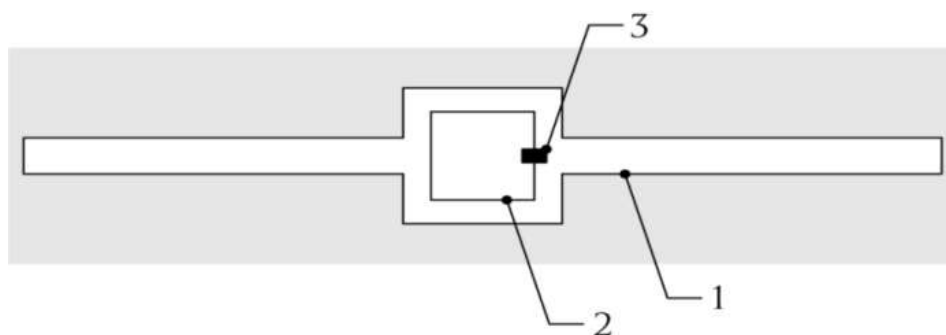


Рис. 1. Щелевая антенна (1 – щель, 2 – петля, 3 – чип).

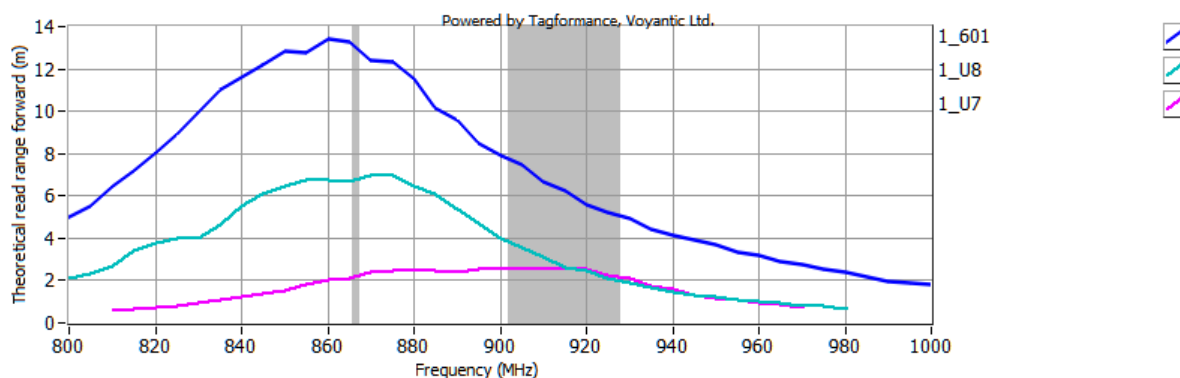


Рис. 2. Графики зависимости дальности считывания щелевых меток автомобильных номеров от частоты, полученные при измерении реальных образцов.

Литература

1. Финкенцеллер, Клаус. Справочник по RFID. Теоретические основы и практическое применение индуктивных устройств, транспондеров и бесконтактных чип-карт. Пер. с нем. Союнханова Н. М. – М.: Додэка-XXI, 2008. – 496 с.
2. Шифрин Я. С. Антенны. – Харьков: ВИРТА им. Говорова Л. А., 1976. – 408 с.
3. Марков Л. Н. [и др.] Антенные системы радиоэлектронной техники. – М.: Воениздат, 1993. – 368 с.
4. Максимычев А. В. Конспект лекций по физическим методам исследования. Часть 2. Сигналы в длинных линиях. – М.: МФТИ, 2015. – 43 с.
5. Никольский Б. А. От длинной линии к антенне: Учебное пособие. – Самара: СГАУ, 2014 – 100 с.
6. Фельд Я. Н., Бененсон Л. С. Антенно-фидерные устройства. Часть вторая. – М.: 1959. – 552 с.
7. Зырянов Ю. Т., Федюнин П. А., Белоусов О. А., Рябов А. В. Головченко Е. В. Антенны: Учебное пособие. — СПб.: Лань, 2016. — 416 с.: с ил.
8. Карлинер М. М. Электродинамика СВЧ: Курс лекций. 2 изд. – Новосибирск: НГУ, 2006. – 258 с.

УДК 621.382

Особенности моделирования литографического процесса двойного паттернирования

Е. Д. Тихонова

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

По мере продолжения масштабирования элементов интегральных микросхем, задача изготовления устройств микроэлектроники становится все более затруднительной [1]. Поскольку процессы литографии играют ключевую роль при создании интегральных схем, то в первую очередь именно этот процесс определяет наилучшее разрешение для критических слоев микросхем [2].

Для того, чтобы улучшить разрешающую способность технологического процесса, необходимо фотолитографию дополнить специальными операциями коррекции оптических эффектов [3], среди которых немаловажную роль играет мультипаттернирование (multiple patterning, MP). В настоящей работе для коррекции литографического процесса был использован метод двойного паттернирования LELE (Litho-Etch-Litho-Etch).

В данном исследовании была поставлена задача проверить, насколько сильно заданным методом можно улучшить разрешение процесса литографии, получив при этом на выходе качественные структуры. Для реализации поставленной задачи был проведен эксперимент, в котором варьировались размеры ширины линий затвора и промежутков между ними, для чего была подготовлена топология, как показано на рисунке 1.

Также была подготовлена управляющая информация для предлагаемого маршрута по технологии 90 нм, которая содержит в себе поэтапные сведения процесса, начиная с разработки топологии фотошаблона до создания конечной структуры. Эффективность данного метода была продемонстрирована с помощью моделирования в программной среде Calibre. В результате полученных данных удалось выяснить, что при соотношении размера линий 80 нм к шагу 155 нм удастся получить наилучшее разрешение линий.

Помимо этого, в данной работе были исследованы факторы, с помощью которых можно повлиять на изменение критических размеров, а также подобрано наилучшее процессное окно для топологии с учетом дозы, фокуса и температурных эффектов.

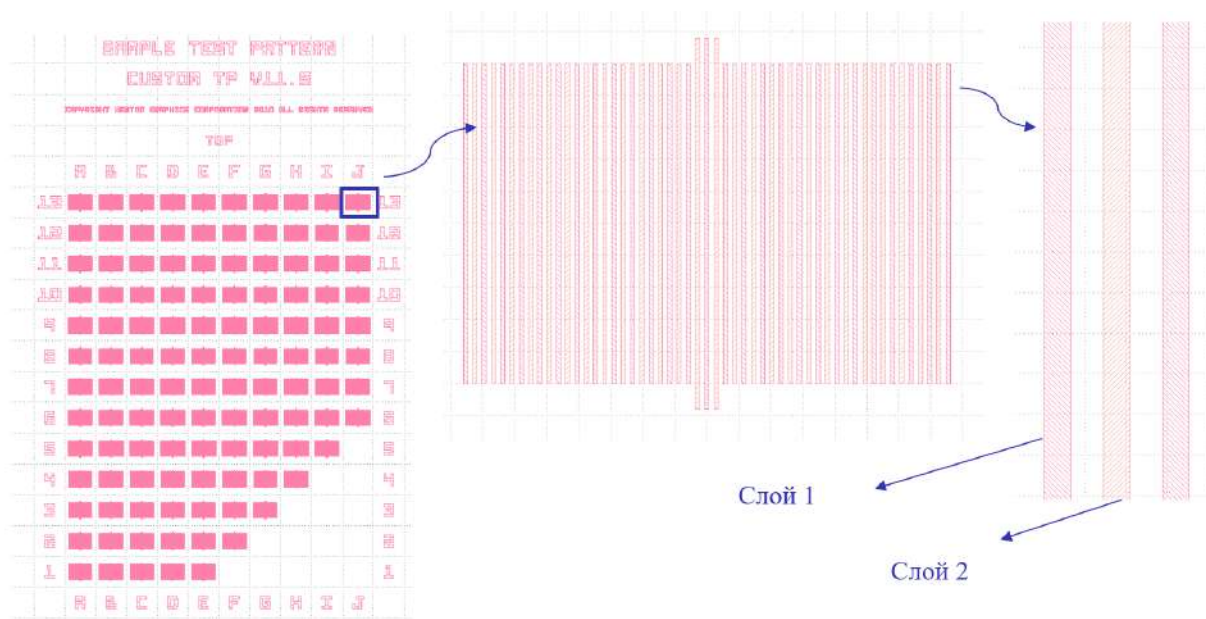


Рис.1. Топология эксперимента

Литература

1. Красников Г.Я., Горнев Е.С. Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО «НИИМЭ и МИКРОН» // История отечественной электроники. В 2-х томах. Москва, 2012.
2. Lambrechts W., Sinha S., Abdallah J. A., Prinsloo J. Extending Moore's Law through Advanced Semiconductor Design and Processing Techniques // CRC Press Inc, 1 edition, 2018.
3. Wei Yayi, Brainard R. L. Advanced Processes for 193-нм Immersion Lithography // Bellingham, Wash., SPIE, 2009, С. 171-176, С. 193-207.

УДК 004.8

Особенности реализации спайковой нейронной сети на оптических нейроморфных устройствах

А.А. Панкратов^{1,2}, О.А. Тельминов^{2,1}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Спайковая нейронная сеть является самой реалистичной, с точки зрения подобию человеческого мозгу, моделью искусственных нейронных сетей. Для реализации подобных сетей хорошо зарекомендовала себя так называемая LIF-модель нейрона.

Работает это так: нейрон имеет N входов, некие токи через входные синапсы $\sigma_j(t)$, функцию активации $V_m(t)$ и одну функцию выхода $O(t)$. Далее мы суммируем входящие на нейрон сигналы как совокупный электрический ток: $I_{app}(t) = \sum_{j=1}^n \omega_j \sigma_j(t - \tau_j)$. Затем этот результат интегрируется во времени с использованием экспоненциально затухающей функции импульсного отклика, что приводит к функции активации.

$$V_m = V_L e^{\frac{t-t_0}{\tau_m}} + \frac{1}{C_m} \int_0^{t-t_0} I_{app}(t-s) e^{\frac{s}{\tau_m}} ds. \quad (1)$$

Где t_0 - время последней активации нейрона. Если функция активации превышает пороговую, то $O(t) = 1$ если нет, то $O(t) = 0$.

Итого, параметры определяющие нейрон: веса ω_j , задержка τ_j , порог V_{th} потенциал покоя V_L и постоянная мембраны τ_m . LIF - модель можно описать диф. у-ром.

$$\frac{dV_m(t)}{dt} = \frac{V_L}{\tau_m} - \frac{V_m}{\tau_m} + \frac{I_{app}}{C_m} \quad (2)$$

если $V_m > V_{th}$ тогда испускается импульс и $V = V_L$.

Чтобы построить LIF-модель для оптического нейроморфного устройства, необходимо чтобы динамика отдельно взятого устройства описывалась алгебраически схожим уравнением. Например, поразительное сходство наблюдается в уравнении полупроводникового оптического усилителя.

$$\frac{dN'(t)}{dt} = \frac{N'_{rest}}{\tau_e} - \frac{N'(t)}{\tau_e} + \frac{\Gamma a(\lambda)}{E_p} N'(t) P(t) \quad (3)$$

Где N' — концентрация возбужденных носителей заряда в оптически связанном полупроводниковом переходе, τ_e — время жизни носителей, $P(t)$ - оптическая мощность, $a \frac{\Gamma(\lambda)}{E_p}$ - коэффициент связи света с веществом. Соответствие между уравнениями показывает, что такие SOA вполне подходят для имитации LIF-нейронов. Причем $\tau_e \sim 25 - 50$ пс.

В теории все работает на несколько порядков быстрее нежели обычный электронный аналог.

Хотя такая модель и не масштабируемая, она интересна в качестве изучения работы такой сети. Но куда более интересна модель, представленного в работе, лазерного нейрона, построенная на VCSEL-лазере, и модель построенная на основе микро резонатора.

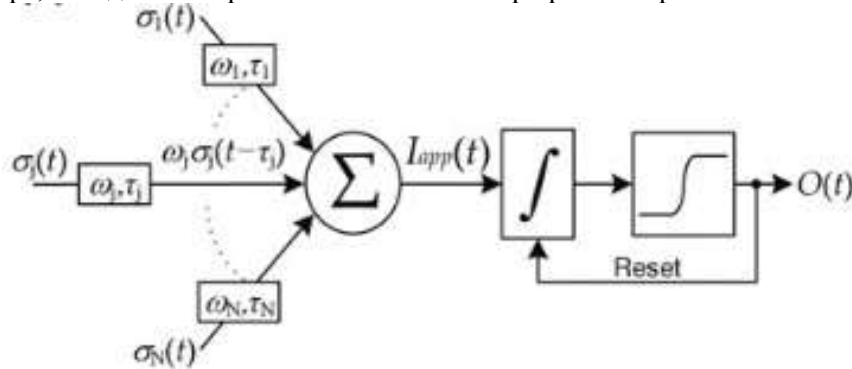


Рис. 1. LIF-модель

Литература

1. Alexander N. Tait, Mitchell A. Nahmias, Yue Tian, Bhavin J. Shastri and Paul R. Prucnal Nanophotonic Information Physics // pp.183-222, 2013.
2. J. Robertson, Y. Zhang, M. Hejda, A. Adair, J. Bueno, S. Xiang, A. Hurtado Convolutional Image Edge Detection Using Ultrafast Photonic Spiking VCSEL-Neurons // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics - Special Issue: Optical Signal Processing, 2020.
3. Jinlong Xiang, Xuhan Guo, Yikai Su All-Optical Spiking Neuron Based On Passive Micro-Resonator // 2019.
4. Takahiro Inagaki, Kensuke Inaba, Timothée Leleu, Toshimori Honjo, Takuya Ikuta, Koji Enbutsu, Takeshi Umeki, Ryoichi Kasahara, Kazuyuki Aihara, Hiroki Takesue Collective and synchronous dynamics of photonic spiking neurons // 2020.

Перспективы развития отечественной радиационно-стойкой энергонезависимой памяти с хранением электрического заряда

А.О. Хапкина^{1,2}, П.С. Захаров^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (научно-исследовательский университет)

²АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Энергонезависимая память – это широкий класс устройств, не требующих источника энергии для хранения информации (энергия требуется только для записи, стирания или чтения).

Энергонезависимую память различают, например, по способу хранения информации и способу изменения логического состояния. Если в ячейке памяти носителем информации является электрический заряд, то такую память принято называть EEPROM, наибольшее распространение получила её разновидность – flash. Также носителем логического состояния может быть сопротивление активного слоя самой ячейки памяти, это характерно, например, для MRAM, PCM и ReRAM. Кроме того, существуют устройства памяти типа FRAM (или FeRAM), принцип действия которых основан на поляризации сегнетоэлектрика внешним электрическим полем.

Как уже отмечалось, в настоящее время наиболее используемой и освоённой энергонезависимой памятью является EEPROM (и её разновидность – флэш-память) с поликремниевым «плавающим» затвором. Её преимуществами являются высокая плотность записи информации и низкая стоимость. Тем не менее, данный вид памяти не лишен недостатков, среди которых основным является низкая надежность под действием ионизирующих излучений, что особенно актуально для применений в военной и космической технике. Такие воздействия способны вызывать дефекты в туннельном оксиде, приводящие к утечке хранимого в «плавающем» затворе свободного электрического заряда. Еще один недостаток связан со сложностью масштабирования технологии флэш-памяти, так как уменьшение проектных норм микросхем приводит к уменьшению напряжения питания логических схем. Однако напряжения программирования или стирания не могут масштабироваться, потому что толщину туннельного оксида нельзя уменьшить, не влияя на сохранение данных. Это вынуждает использовать в технологическом процессе толстый слой оксида кремния для поддержки схемы программирования или стирания.

Перспективным решением указанных проблем является модификация транзисторной структуры EEPROM за счет замены поликремниевого «плавающего» затвора на диэлектрический слой из нитрида кремния (Si_3N_4) [1], заключенный между двумя слоями SiO_2 . Такая модификация получила сокращенное название по названию используемых в ней слоев – кремний/оксид/нитрид/оксид/кремний (SONOS).

Наиболее важным достоинством памяти SONOS является ее сравнительно высокая радиационная стойкость, примерно на порядок превосходящая стойкость EEPROM с поликремниевым «плавающим» затвором. Под воздействием тяжелых заряженных частиц в первую очередь происходит повреждение тонкого слоя туннельного подзатворного диэлектрика. Поскольку электрический заряд хранится в Si_3N_4 в связанном состоянии, его утечки не происходит. Кроме того, SONOS-технология, благодаря меньшей толщине комбинации слоев SiO_2 - Si_3N_4 - SiO_2 , обеспечивает значительно меньшее напряжение программирования (5–10 В), а также высокую плотность размещения элементов.

Следует отметить, что технологию SONOS при изготовлении запоминающих устройств уже использует ряд зарубежных компаний. Например, компания Macronix вместе с IBM и Qimonda использовали технологию SONOS, чтобы разработать 45 нм чипы [2]. Новая структура флэш-памяти, названная BE-SONOS, позволяет устранить проблемы, мешающие производителям выпускать всё более тонкие производственные нормы, применяя традиционную технологию «плавающего» затвора. В BE-SONOS используется более сложная структура: SONONOS. За счет дополнительных двух слоев оксида и нитрида достигается общая толщина изолятора, равная 5,3 нм, поверх которого находится 7 нм слой нитрида, удерживающего заряд, и 9 нм блокирующий слой оксида. В результате достаточно толстый слой изолятора обеспечивает длительное время хранения записанной информации. При программировании же происходит изменение ширины запрещенной зоны, обратное тому, что наблюдалось при внедрении блокирующего слоя нитрида в предыдущих экспериментах, и электроны достаточно быстро туннелируют внутрь ячейки.

Компания Northrop Grumman Corporation (NGC) производит и поставляет три разработанные микросхемы радиационно-стойких SONOS ЭПИЗУ (электрически перепрограммируемое постоянное запоминающее устройство): W28C64 объемом 64 Кбит (8К×8 бит), W28C256 объемом 256 Кбит (32К×8 бит) и W28C0108 объемом 1 Мбит (128К×8 бит) [1].

Стоит отметить и недостатки данного типа памяти, подлежащие изучению. Во-первых, это большой ток утечки, связанный с малой толщиной слоя туннельного окисла. В прошлом исследователи пытались решить эту проблему добавлением дополнительного слоя нитрида кремния толщиной менее 4 нм, с помощью которого удалось добиться лучшего времени хранения данных, но при этом увеличивалось время программирования [2]. Вторым недостатком является недостаточно высокий срок хранения данных при повышенных температурах ввиду того, что в слое ONO (оксид-нитрид-оксид) существуют проблемы с улавливанием заряда, когда электроны сильно захватываются этим слоем и не могут быть удалены.

Тем не менее, несмотря на указанные недостатки, следует заключить, что технология SONOS представляется перспективной в части разработки и изготовления отечественных устройств энергонезависимой памяти с повышенной радиационной стойкостью.

Литература

1. Тузов А.С. «Радиационно-стойкая энергонезависимая память компании Northrop Grumman» // Электроника НТБ. – 2014. – №6. – С. 100-106.
2. [Электронный ресурс] // URL: <https://www.ixbt.com/news/hard/index.shtml?07/43/96> (дата обращения: 24.10.2020).
3. Красников Г.Я., Зайцев Н.А., Красников А.Г. «Современное состояние разработок в области энергонезависимой памяти» // Нано- и микросистемная техника. – 2015. – №4. – С. 60-64.

УДК 538.956

Повышение производительности коррекции оптической близости на основе модели

П.М. Улитин^{1,2}

¹НИИ молекулярной электроники

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

При проектировании современных интегральных схем с элементами, размер которых близок к длине волны экспонирующего излучения и менее, необходимо учитывать возникновение эффектов оптической близости. Эффекты оптической близости - всевозможные искажения исходной топологии при переносе на пластину в процессе фотолитографии. Существуют различные методики, позволяющие повысить разрешение оптической системы. Наиболее доступной является коррекция оптической близости.

Коррекция оптической близости (ОРС-Optical proximity correction) представляет собой коррекцию, которая обычно используется для компенсации ошибок изображения из-за дифракции или технологических эффектов. Последствия появления искажений из-за ОРС по степени значимости могут быть различными: от незначительного закругления угла до сокращения длины линии на ее конце, что может привести к потере электрического контакта между элементами топологии интегральной схемы. Один из механизмов ОРС – ОРС на основе модели, где перед коррекцией топологии производится моделирование изображения, в результате чего повышается точность ОРС. С учетом уменьшения критических размеров ужесточаются требования к времени выполнения коррекции, точности и производительности. Коррекция применяется на топологию через настройку определенных параметров. Настройка параметров - это набор правил. Они включают в себя, подразделения полигонов на более мелкие или краевые сегменты (фрагментация), перемещение или добавление к фигурам, быстрое моделирование, для того чтобы определить, являются ли новые местоположения лучше, перемещение их в другое место и повторение этого процесса. Оптимизация параметров настройки для ОРС очень важна для реализации всего потенциала модели ОРС и достижения точности литографической печати.

При проведении анализа источников, было выявлено несколько методов, позволяющих повысить производительность ОРС на основе модели, один из них связан с проверкой и выбором модели ОРС, другой связан с настройкой параметров модели ОРС.

В первом случае, исследуется процесс проверки точности модели OPC. Метод заключается в специальном добавлении определенных пользовательских функций (только с целью валидации модели OPC) которые при размещении с определенной конфигурацией на тестовой маске на этапе построения модели, будут напечатаны с разной точностью. Рассматриваются 3 модели OPC которые прогнозируют печать добавленных функций. В конце процесса построения моделей делают выборку из 3 моделей OPC. На основе некоторых контрольных показателей, выбирается лучшая модель OPC для литографического процесса.

Другой метод, в котором исследуются две модели коррекции оптической близости: первая представляет собой протестированную модель OPC и ее точность доказана, а вторая представляет собой упрощенную версию первой модели OPC, то есть более простую или менее точную модель OPC. Соответственно, параметры настройки оптимизированы для упрощенной версии модели OPC, чтобы исследовать любые улучшения в общей производительности коррекции. А к точной модели будут применены неправильные параметры настройки, которые могут привести к ухудшению результатов в работе. Было протестировано три случая, со сравнением следующих комбинаций: использование точной модели OPC и плохой настройкой коррекции, использование точной модели OPC и хорошей настройкой коррекции, использование упрощенной модели OPC и хорошей настройкой коррекции (Рис.1). Результат показал, что неправильная настройка параметров влияет на разброс ошибок. С другой стороны, процесс оптимизации настройки параметров повлияла на среднее значение ошибок и для упрощенной модели OPC может позволить снизить количество систематических ошибки. На основе этого, очевидно, что использование точной модели OPC и наличие коррекции оптической близости с неоптимизированными параметрами настройки дает небольшое преимущество (помимо того, что на создание неоптимизированных файлов требует меньше ресурсов).

В результате анализа источников, необходимо отметить высокую эффективность обоих методов для повышения производительности OPC на основе модели. Однако, по моему мнению, основанному на сравнительном анализе, метод исследования двух моделей OPC и настройки их параметров является наиболее эффективным.

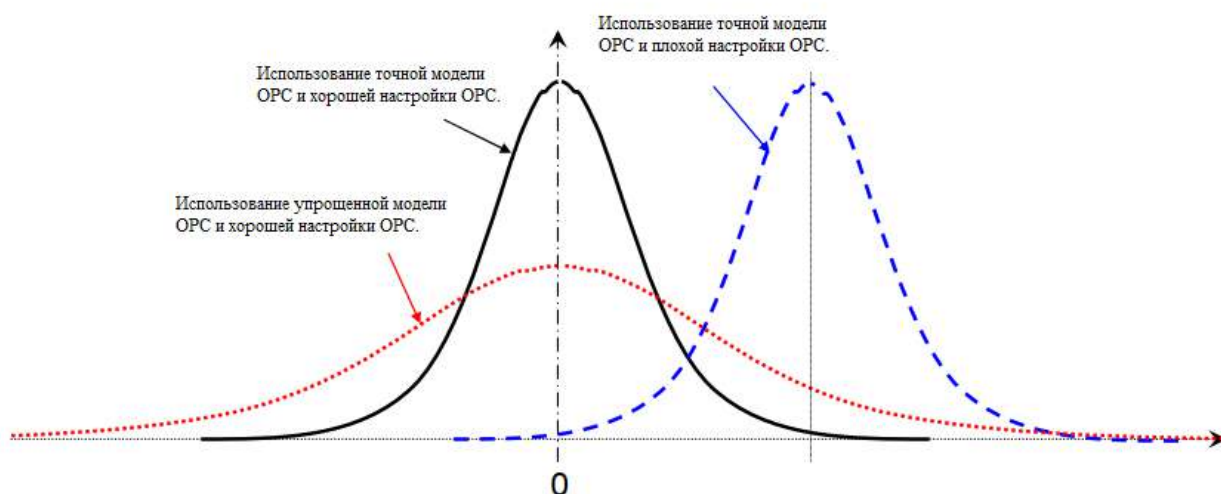


Рис.1. Схематическое изображение, показывающее краткое изложение вывода, полученного в результате метода настройки параметров модели OPC.

Литература

1. Amr Abdo, Ahmed Seoud, Alexander Wei, Ian Stobert, and Alan Leslie. The effect of the OPC parameters on the performance of the OPC model. Photomask Technology 2007; 673055 (2007) doi:10.1117/12.746696
2. Medvedev K.A. Kuzovkov A.V. Ivanov V.V. algorithm and methodology for increasing the OPC-recipe efficiency doi:10.22184/NanoRus.2019.12.89.368.372
3. Mack C.A. Fundamental Principles of Optical Lithography: *The Science of Microfabrication*. 2007 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-01893-4
4. Amr Abdo, Ramya Viswanathan. Using custom features to check OPC model Photomask Technology 2011; 81663R (2011) doi.org/10.1117/12.901125

Применение кластерного анализа для минимизации измерений калибровочных тестовых структур

А.А. Уткина^{1,2}, Е.Л.Харченко^{1,2}, В.В. Иванов²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

Вследствие дифракционных эффектов при уменьшении топологических размеров фотолитографический процесс вносит значительную часть ограничений при производстве ИС [1]. Для того чтобы скомпенсировать эти эффекты, разрабатываются и улучшаются технологии повышения разрешающей способности [2]. В частности, применяется коррекция эффектов оптической близости (OPC – optical proximity correction) – намеренное искажение топологической информации на фотошаблоне. Для проведения подобной коррекции по всей площади фотошаблона чаще всего используются полуэмпирические методы расчета литографического процесса, в основе которых лежат измерения калибровочных тестовых структур [3]. Основная цель этих структур – описать как можно больше топологических конфигураций, которые встречаются в рабочих топологических решениях.

С уменьшением проектных норм увеличивается число калибровочных тестовых структур. Это число достигает порядка нескольких тысяч для критических слоев в технологии 180нм и в разы больше для современных технологий. Однако произвести измерения всех структур не всегда возможно. Для решения данной проблемы было предложено провести фильтрацию структур на основе параметров воздушного изображения [4]. Выборка позволит объединить структуры, имеющие близкие параметры, и акцентировать свое внимание только на наиболее различных структурах.

Целью данной работы стало проведение фильтрации калибровочных тестовых структур с помощью кластерного анализа. В рамках данной работы были поставлены такие задачи, как:

- 1) анализ и сравнение методов кластерного анализа;
- 2) получение входных данных на основе параметров воздушного изображения (I_{max} , I_{min} , SLOPE);
- 3) реализация наиболее подходящего метода кластерного анализа.

По итогам анализа различных иерархических и неиерархических методов, был сделан вывод, что в рамках данной задачи лучше использовать методы с заранее определенным числом кластеров (k -средних, k -медиан, k -медоид). В результате фильтрации из всего массива тестовых структур выделено их заданное количество. Координаты полученных структур внесены в план измерений для запуска МК_1К2_6М_20. В перспективе дальнейших работ определение дополнительных ограничений выбранного алгоритма и использование большего числа параметров воздушного изображения.

Литература

1. Красников Г. Я., Шелепин Н. А. Состояние и перспективы развития технологий и элементной базы СБИС с энергонезависимой памятью // Проектирование систем на кристалле: тенденции развития и проблемы. Сборник тезисов, 2010. 55 с.
2. Mack C.A. Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication. / C. A. Mack. – John Wiley & Sons, 2007. P. 455.
3. Родионов И.А., Шахнов В.А. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение». Расчет значений весовых коэффициентов топологических структур для калибровки литографических моделей. - М., 2010. С. 149-160.
4. Тюрин А.Г., Зуев И.О. Вестник МГТУ МИРЭА 2014 №2 выпуск 3. Кластерный анализ, методы и алгоритмы кластеризации. - М., 2014. С. 86-97.

Применение методов машинного обучения к задаче экстракции модельных параметров для серии последовательных переключений мемристора

Е.С. Шамин, Д.А. Жевненко, Ф.П. Мещанинов, В.С. Кожевников, Е.С. Горнев

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники»

Мемристор – микроэлектронное устройство, в основе работы которого лежит обратимое изменение своего сопротивления в зависимости от протекшего через него заряда и сохранение этого сопротивления после отключения питания. Потенциальные характеристики мемристора обеспечивают его определяющую роль в проектировании приборов передовой микроэлектроники. В силу трудности точного моделирования его характеристик [1], основное распространение получили компактные модели [2], диапазон применения которых варьируется от задач схемотехнического моделирования до статистических исследований. Отсутствие компактной модели каждой конкретной структуры порождает необходимость экстракции ряда параметров из её характеристик.

Задача экстракции параметров решается при помощи различных техник [3-5], однако наиболее часто встречающимся методом является аппроксимация вольтамперной характеристики модельным контуром. При выборе достаточно точной функции ошибок, решение задачи аппроксимации даже для одной вольтамперной характеристики стандартными методами занимает значительное время. Аппроксимация же сотен тысяч вольтамперных характеристик для статистического анализа серии переключений уже является чрезмерно сложной задачей. На данный момент вопрос разработки методов быстрой оптимизации серии переключений является открытым.

Для анализа переключений в данной работе используется компактная модель с локальной модификацией подвижности на основе модели Yakorcis [2, 5]. Исследуется вопрос построения моделей машинного обучения для улучшения точности и скорости решения задачи оптимизации на множестве переключений. Для решения задачи, из доступной серии переключений выделялся поднабор из 300 контуров, оптимизация которых была проведена стандартными методами. Часть полученного поднабора использовалась как основа для создания обучающего датасета. Оставшиеся вольтамперные характеристики использовались в качестве валидационных данных.

В работе приводится описание алгоритмов предварительной обработки экспериментально полученных вольтамперных характеристик, таких, как сглаживание и автоматическое приведение порядка следования точек к удобному для последующей работы виду. Предлагаются алгоритмы расчёта признаков ВАХ, основанные на выделении особых точек контуров (рис. 1), Фурье-анализе, а также оценках модельных параметров непосредственно из обрабатываемой характеристики. Рассматривается вопрос о создании широкой тренировочной выборки из модельных контуров с распределениями признаков, схожими с полученными для обучающей части серии переключений.

Для каждого параметра модели мемристора проводится регрессионный анализ (рис. 2). Также для некоторых параметров, на основании общего вида тренировочных данных, строятся классификационные алгоритмы, для последующего сравнения выигрыша в точности на валидационной части рассматриваемого набора переключений. Проводится выбор наилучших из построенных моделей машинного обучения.

С учетом полученных предсказаний для валидационной части выборки определяется ускорение, относительно среднего времени аппроксимации из точки по умолчанию, а также выигрыш в метрике аппроксимации за счёт выбора более точного начального приближения.

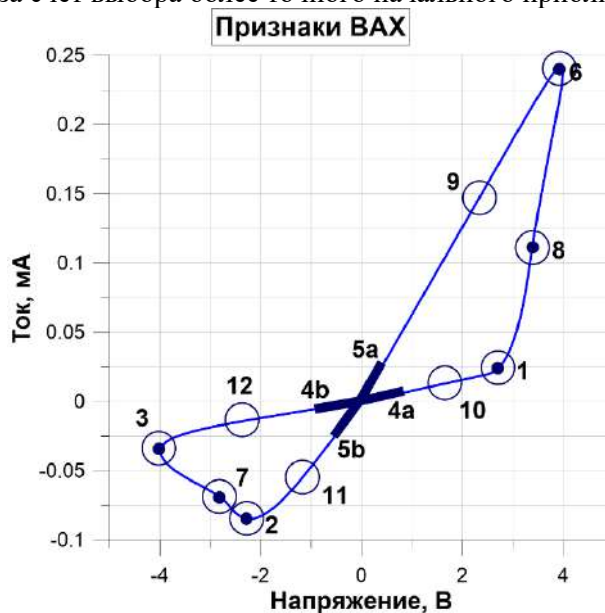


Рис.1. Схематическое изображение рассчитываемых признаков ВАХ, основанных на выделении особых точек. Крупной точкой отмечены координаты, жирной линией – производные, кружком – вторые производные.

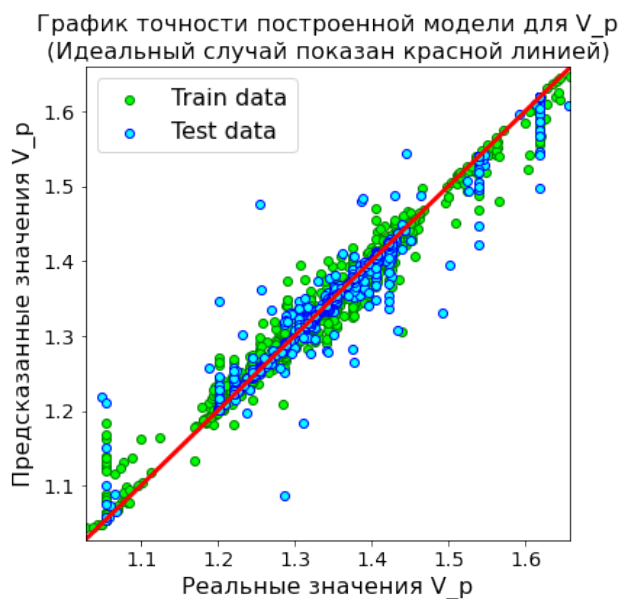


Рис.2. Пример графика точности регрессионной модели, построенной для параметра V_p .

Литература

1. *Pershin Y. V., Di Ventra M.* On the validity of memristor modeling in the neural network literature //Neural Networks. – 2020. – Т. 121. – С. 52-56.
2. *Мецанинов Ф.П. и др.* Анализ методов математического моделирования мемристоров //Наноиндустрия № S96-2. – 2020. – С. 556-560.
3. *Chava, A., et al.* "A simple quasi-static compact model of bipolar reram memristive devices." IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs 67.2 (2019): 390-394.
4. *Garcia, A. A., and L. O. Reyes.* "Analysis and parameter extraction of memristive structures based on Strukov's non-linear model." Journal of Semiconductors 39.12 (2018): 124009.
5. *Yakopcic C. et al.* A memristor device model //IEEE electron device letters. – 2011. – Т. 32. – №. 10. – С. 1436-1438.

УДК 621.382

Разработка библиотеки тестовых структур и исследование на наличие запрещенных шагов для этапа SMO

У.А. Сахащук^{1,2}, Е.В. Соколова¹

¹АО «НИИМЭ»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В технологиях с размерными нормами 28 нм и ниже [1] SMO играет существенную роль в процессе подготовки ОРС – решения, а основной фактор, определяющий точность полученного источника, – это входной набор тестовых ячеек. К тестовым структурам для SMO применяются особые правила (размер, периодичность и т.д.), из-за чего возникает потребность в инструменте, позволяющем быстро генерировать стартовый набор тестовых ячеек для SMO.

Для нашей работы был выбран слой Поликремний для технологии 28 нм. По минимальным параметрам и особенностям конфигурации данного слоя был разработан скрипт для генерации 6 типов структур с различным шагом (рис.1). По итогам выполнения скрипта была сгенерирована библиотека, состоящая из 312 тестовых структур.

Чтобы изменить топологию и сделать ее более литографически стабильной, нам нужно было проверить все критические линии на наличие запрещенных шагов. Такие шаги влияют на процесс-

ное окно при моделировании, и на выходе не выдает адекватные результаты. Необходимо было выявить их наличие в полученной библиотеке, чтобы в дальнейшем исключить такие структуры из исходной топологии путем дополнительной их обработки[2]. Эксперимент проводился с помощью САПР Mentor Graphics Calibre Workbench SMO.

Для проведения исследования при помощи скрипта на TCL были сгенерированы 24 тестовые матрицы размером 4 x 5 структур. Для моделирования были выбраны следующие типы тестовых ячеек:

- 1) Клипы с периодичным шагом в вертикальной ориентации (PW) с шириной линий в 40 и 30 нм и варьируемым расстоянием между линиями.
 - 2) Одна горизонтальная матрица (PMH) с минимальным шагом.
 - 3) Плотнупакованная структура по типу топологической ячейки памяти (PMWO) с минимальным шагом.
 - 4) Две вертикальные матрицы (PMW) при максимальном расстоянии между линиями.
- Чтобы увеличить влияние расстояния между рядами
- 5) Клипы с неперiodическим шагом с минимальной шириной линий и разными шагами.

В результате моделирования были получены рекомендуемые формы источников для каждой из матриц, а также графики окна процесса, отражающие реакцию каждой из тестовых структур на изменение параметров экспонирования. Было проведено сравнение значений глубины фокуса для каждой из структур.

Проанализировав результаты моделирования на запрещенный шаг, были выделены 2 типа структур, мешающих формированию широкого окна процесса (рис. 2).

Из всех промоделированных тестовых структур: 44 требуют более тщательного рассмотрения в процессе подготовки OPC-решения, так как сильно влияют на ширину процессного окна, 2 не дают оптимальных значений дозы и фокуса после проведения SMO и требуют применения более агрессивного OPC.

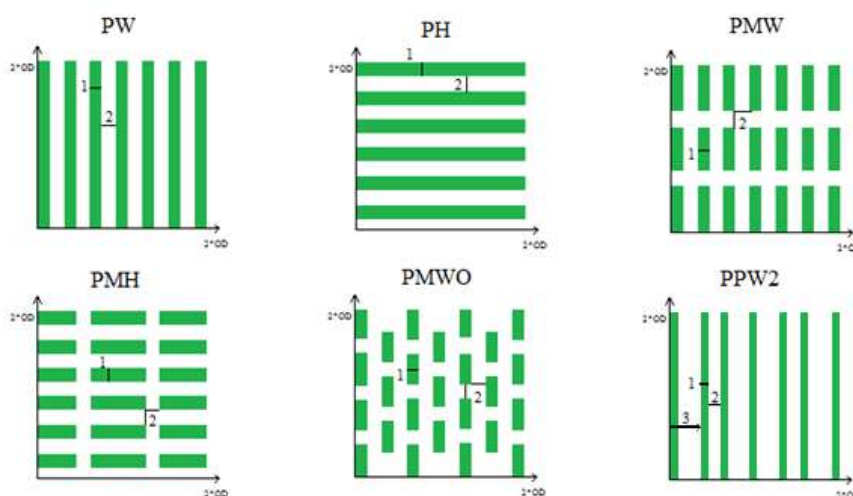
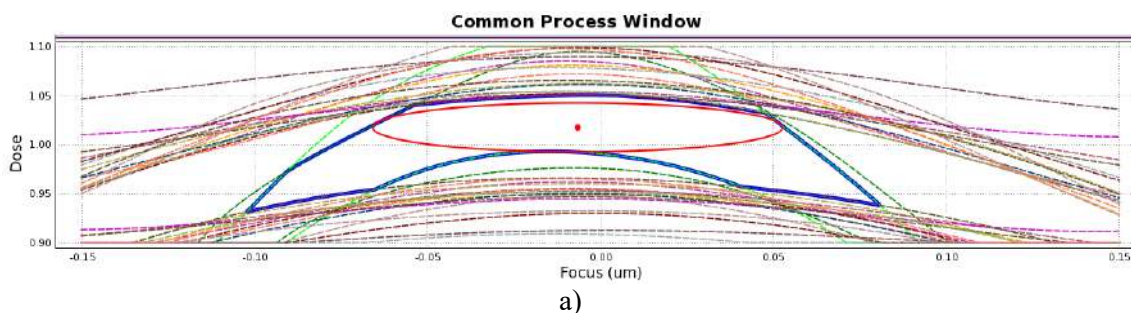


Рис. 1. Основные конфигурации тестовых ячеек: 1 – ширина линии, 2 – расстояние между линиями, 3 – шаг



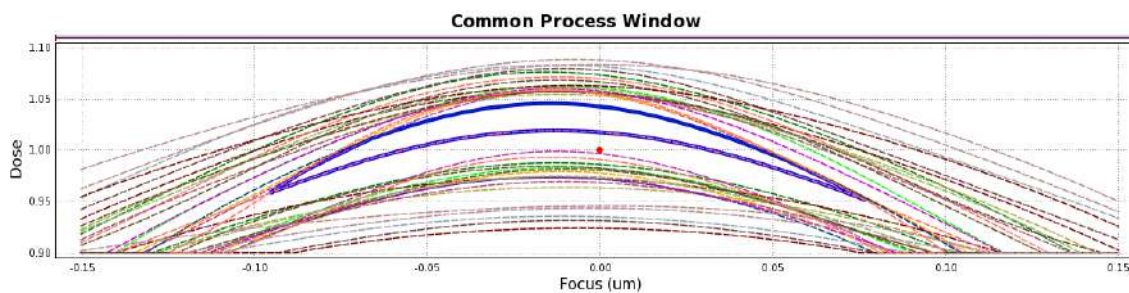


Рис. 2. График окна процесса: а – структуры, сильно сужающие окно процесса, б – структуры с запрещенным шагом

Литература

1. Красников, Г.Я. Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО «НИИМЭ и Микрон», история отечественной электроники. В 2-х томах / Г.Я. Красников, Е.С. Горнев. – М., 2013.
2. Peipei Liang, Zhifeng Gan. Challenges and solutions of few-line patterns with freeform illumination in immersion lithography // ed. IEEE, – doi: 10.1109/CSTIC.2018.8369217

УДК 621.382.2.3

Разработка и оптимизация логического элемента для ПЛИС по технологии 90 нм

Ю.А. Макиевский^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт молекулярной электроники

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Выполнена разработка электронной принципиальной схемы, а также топология логического элемента (LE). Выбраны варианты схемы и топологии с наиболее оптимальными параметрами. Произведена оптимизация топологии для достижения наименьших размеров. Выполнены все необходимые проверки конечной топологии.

Основной ресурс ПЛИС (Программируемая логическая интегральная схема) – это логические элементы, представляющие собой базовый блок, в котором может быть выполнена простая логическая функция или реализовано хранение результата вычисления в регистрах (триггерах). Они объединяются в логические блоки LAB (Logic array blocks), из которых производится сборка конечного изделия [1].

Микросхема может содержать порядка 1500 LAB'ов., состоящие из 10-16 логических элементов. Финальный размер одного такого LE может существенно повлиять на LAB за счет правильно спроектированной топологии, которой в конечном итоге сможет снизить занимаемую площадь одного кристалла. Это означает что даже не большой выигрыш по площади в одном логическом элементе, приводит к существенному выигрышу по площади кристалла [2].

Выбор структуры конфигурируемого логического блока производителем ПЛИС – это всегда поиск компромисса по площади кристалла, быстродействию и энергопотреблению [3].

В рамках данной работы при разработке базовой логической ячейки решались две ключевые задачи, а именно: синтезируемые устройства должны обладать максимальным быстродействием, а также размеры блока логического элемента должны быть минимальными.

Для разработки схемы и топологии был использован САПР (Система автоматизированного проектирования) Cadance, и создана библиотека стандартных ячеек состоящая из: инверторов, буферов и мультиплексоров на транзисторах Н-типа и А-типа. Для проведения проверок результата был использован САПР Calibre.

Для оптимизации топологии стоки и истоки разных транзисторов, на которые приходил один и тот же сигнал объединялись в один, что не влияло на скорость сигнала, но позволяло уменьшить габарит ячейки.

Для оптимизации было рассмотрено несколько вариантов схемотехники и топологии, до тех пор, пока не был найден оптимальный вариант который бы удовлетворял следующим условиям: Минимальный размер топологии логического элемента, отсутствие большого количества паразитных ёмкостей, отсутствие ошибок по DRC и LVS.

Литература

1. *Бондарь Б.Г.* Основы микроэлектроники// К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. - 309с.
2. *Угрюмов Е. П.* Цифровая схемотехника: учебное пособие // СПб: БХВ-Петербург, 2004. – 518 с.
3. *Мальшева И.А.* Технология изготовления интегральных микросхем. Учебник для вузов// Москва Радио и связь 1991. -344 с

УДК 621.3.049.77

Разработка компактной SPICE-модели КНИ-МОП транзистора, выполненного по субмикронным нормам проектирования

А.В. Кириллова^{1,2}, А.В. Шемякин¹

¹АО «НИИМЭ»,

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

К современной электронной аппаратуре, как общего, так и специального назначения, предъявляются все более жесткие требования по повышению быстродействия и надежности при снижении габаритных размеров и энергопотребления. КНИ структура в этом плане является уникальной, она позволяет реализовывать схемную конфигурацию, при которой потребление энергии при отсутствии переключения является почти нулевым [1].

Основная цель работы заключалась в разработке компактной SPICE-модели КНИ-МОП транзистора. При этом работа выполнялась по следующим этапам:

- 1) Проверка работоспособности модели в связи с изменением этапов технологического маршрута.
- 2) Разработка плана измерительного эксперимента на основе специфики модели BSIMSOI (- DC -CV режимы) для тестовых элементов в составе пластин 200мм.
- 3) Экстракция SPICE-параметров и доводка полученной модели.
- 4) Верификация качества соответствия результатов моделирования с результатами проведенных измерений.

Проверка работоспособности модели заключалась в подробном описании процесса экстракции параметров транзисторной структуры, детальном описании особенности и способы построения её математической модели в разных программных средах. На первом этапе работы также рассмотрены различные конструктивно-технологические базисы КМОП КНИ, выявлены их конструктивные особенности и области применения и области применения КНИ технологий уровня 180 нм.

Разработка плана измерительного эксперимента на основе специфики модели BSIMSOI (- DC -CV режимы) для тестовых элементов с топологической нормой 180 нм в составе пластин 200мм проводилась для программной среды ICCAP, распространяемой фирмой KeySight.

При экстракции параметров выведены основные виды DC (проходная и переходная), представленные на рисунке 1, и CV характеристик, на рисунке 2, исходя из которых можно достоверно определить степень качества проделанной работы. Так же продемонстрирована проходная и переходная характеристики как Fixed и Float устройств, их сравнительная разница как в визуальном, так и процентном соотношении. Степень сходимости отдельно DC и CV характеристик составляет 8,9% и 13% соответственно. Такая сходимость демонстрирует степень высокую степень достоверности полученной модели. Степень сходимости Float характеристик не превышает 2% для всех видов характеристик. Это показывает на сколько фиксированная база более устойчива к проявлению паразитных эффектов, влияющих на сходимость модели.

Верификация соответствия результатов моделирования с результатами проведенных измерений демонстрирует требуемую сходимость характеристик, построенных в результате измерений с характеристиками, построенными по SPICE параметрам.

С точки зрения построенной математической модели BSIMSOI на базисе 180нм результаты проделанной работы позволят быстро и качественно проводить расчёт изделий входящих в производственную линейку с целью получения полного набора характеристик, необходимых для проведения экстракции параметров модели BSIMSOI КНИ МОП-транзистора.

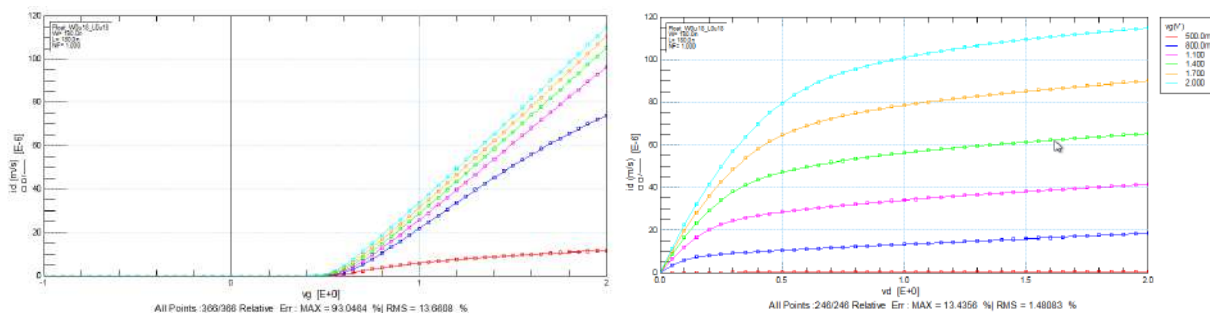


Рис. 1. Проходная и выходная характеристика транзисторной структуры Small, для которой проводилась экстракция SPICE-параметров

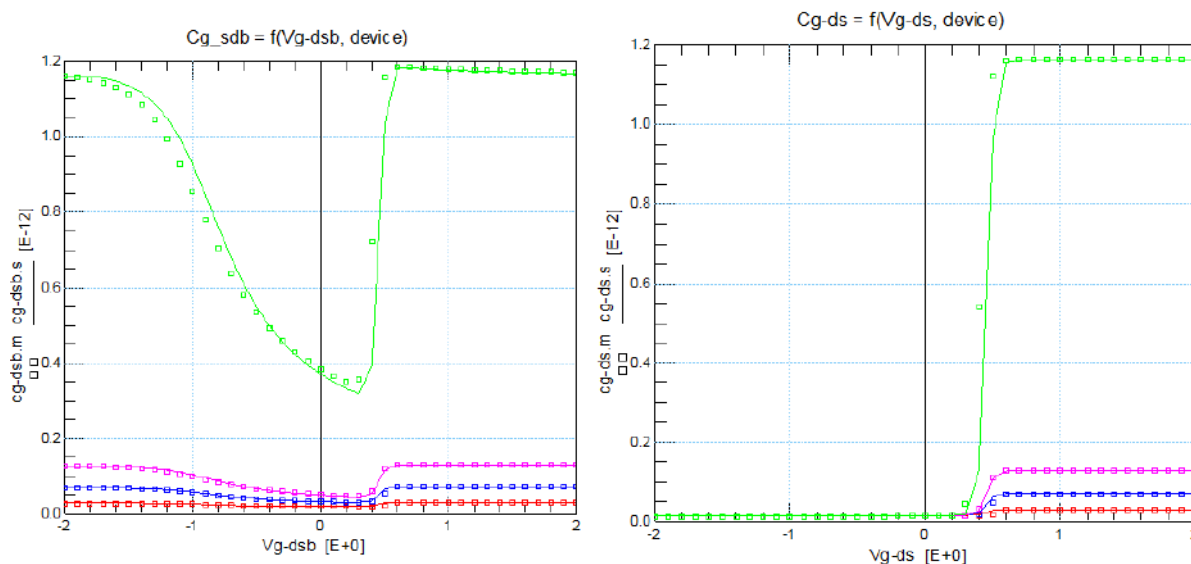


Рис. 2. Ёмкостная зависимость задней поверхности затвора и области перекрытия

Литература

1. Денисенко В.В. Компактные модели МОП-транзисторов для SPICE в микро- и нанoeлектронике// М: Фазматлит, 2010.
2. The Regents of the University of California User's Manual BSINSOIv4.4 MOSFET MODEL// Department of EECS, December 2010.

УДК 621.389

Разработка конструкции и маршрута изготовления КМОП ИС двухрежимного вычитающего счетчика на базе D-триггера

М.В. Кудрявцев

АО «НИИМЭ»

В данной работе техническим заданием являлось разработать двухрежимный вычитающий счетчик на базе D-триггера с использованием технологического базиса CMOS-0.35 μm и логического базиса И-НЕ. Первый режим имеет коэффициент счета 26 при шаге 5. Второй режим имеет коэффициент счета 28 при шаге 9. Также требовалось разработать полный технологический маршрут изготовления КМОП-структуры. [1]

По результатам моделирования, ненагруженная схема способна функционировать на рабочей частоте 387 МГц, кольцевой генератор с нагрузкой 10 в каждом узле показывает рабочую частоту в 46 МГц, аналог реальной схемы функционирует при частоте $f_{\text{раб}}=252$ МГц.

Разработан полный технологический маршрут изготовления КМОП-структуры. На этапе формирования кармана выбран тип подложки КДБ-12 с кристаллографической ориентацией (100). Реализованы эскизы поперечного сечения КМОП-структуры. Для получения кармана n-типа в р-МОП транзисторе выбрана примесь фосфор (P) и режим его формирования, а именно необходимые доза, энергия, время и температура отжига. Определен режим выращивания подзатворного окисла,

включающий в себя время и температуру окисления. Далее, для достижения заданного в ТЗ порогового напряжения, подобраны параметры подлегирования канала: акцепторная примесь BF₂, необходимые дозы и энергия. Выбрано соединение BF₂ для уменьшения глубины залегания подлегирования и уменьшения его влияния сток-истоковые области. Построены эскизы результирующего распределения примеси в вертикальных сечениях затвора и стока-истока.

С помощью TCAD проведено одномерное моделирование и определены параметры операций, входящих в маршрут прибора. Для более качественной оценки работы транзисторов проведено двухмерное моделирование. С помощью программы SDEVICE из пакета TCAD построены семейства ВАХ транзисторов и на основании входных и проходных характеристик определены значения порогового напряжения для р-МОП транзистора и n-МОП транзистора.

Показаны преимущества и недостатки схем ФАПЧ и их реализации для разных случаев.[2] Разработка производилась в программе Cadence Virtuoso. Для обеспечения работы схемы без указанных недостатков необходимо провести разработку соответствующих блоков, то есть минимизировать количество и длину межсоединений, чтобы времена задержек между операциями удовлетворяли требованиям. Избавиться от «дрожания» можно путем разработки хорошего ГУН, в котором сигналы не будут претерпевать смещения от их идеальных точек. Также, хорошо спроектированный ГУН способен обеспечить широкий диапазон настройки и отличное качество выходного сигнала. Дополнительно, в дальнейшем нужно разработать качественный ФЧД, чтобы обеспечить минимальную ошибку между фазами и частотами. Источники тока, выступающие в качестве зарядового насоса, должны быть приближены к идеальным для устранения конечной фазовой ошибки. Все вышеуказанные действия позволят разработать отличную схему ФАПЧ с широким диапазоном частот и большим набором токов потребления для выполнения всевозможных задач.

Литература

1. Красников, Г.Я. Развитие полупроводниковой микроэлектроники ОАО «НИИМЭ и Микрон», история отечественной электроники. В 2-х томах / Г.Я. Красников, Е.С. Горнев. – М., 2013.
2. Razavi, Behzad. Design of analog CMOS integrated circuits. - Los Angeles: McGraw-Hill Education, 2001.

УДК 53.06

Разработка селекторных приборов на основе двуслойных диэлектриков для матриц резистивной памяти

М.И. Федотов¹, С.В. Ковешников², В.И. Коротницкий²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Матрицы энергонезависимой резистивной памяти большого объема с архитектурой Crossbar [1] требуют наличия самосовмещенных селекторных устройств с нелинейными вольтамперными характеристиками для решения проблемы паразитных токов утечки [2]. Для создания матрицы большого объема площадь селектора должна быть равна площади элемента памяти.

Предлагаемое нами решение заключается в создании самосовмещенного селектора в виде туннельного диода на базе двуслойных диэлектриков.

В ходе проделанной работы был проведен теоретический расчет проводимости в двуслойном диэлектрике. Предполагается, что проводимость в двуслойном диэлектрике достигается за счет туннелирования носителей в соответствии с механизмом Фаулера-Нордгейма [3] через двухступенчатый потенциальный барьер. На основании этого предположения нами предложена формула, описывающая зависимость плотности тока от напряженности электрического поля:

$$J = q^2 \frac{E^2}{4\pi h * \varphi_{eff}} \exp\left(-\frac{8}{3} \sqrt{\pi q} \varphi_{eff}^{\frac{3}{2}} \frac{1}{E}\right)$$

где

$$\varphi_{eff} = \frac{\varphi_1 d_1 + \varphi_2 d_2}{d_1 + d_2}$$

где φ_1 и φ_2 – высота ступеней энергетического барьера;

d_1 и d_2 – их толщина;

q – заряд электрона;

E – приложенное электрическое поле;

h – постоянная Планка.

Расчетная ВАХ такой модели для одной из исследуемых структур представлена на рис. 1.

Достижение диодных характеристик многослойных диэлектрических структур будет возможно при оптимизации толщины диэлектриков с учетом их фундаментальных параметров (ширины запрещенной зоны, диэлектрической проницаемости).

В работе проведены расчеты ВАХ для сочетаний более 30000 пар различных диэлектриков, включая Al_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Dy_2O_3-2 , Ga_2O_3 , Gd_2O_3 , $Hf_{0.9}Al_{0.1}O$, HfO_2 , La_2O_3 , La_2O_3-2 , $LaAlO_3$, Nb_2O_5 , $PbTiO_3$, $PbZr(0.53)Ti(0.47)O_3$, Si_3N_4-1 , Si_3N_4-2 , Si_3N_4-3 , SiO_2 , $SrTiO_3$, Ta_2O_5 , Ta_2O_5-2 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZnO , $ZnO-2$, ZrO_2 . На основе этих расчетов были выбраны оптимальные материалы и их толщины для создания самосовмещенного селектора для матриц резистивной памяти.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 19-29-03035 мк.

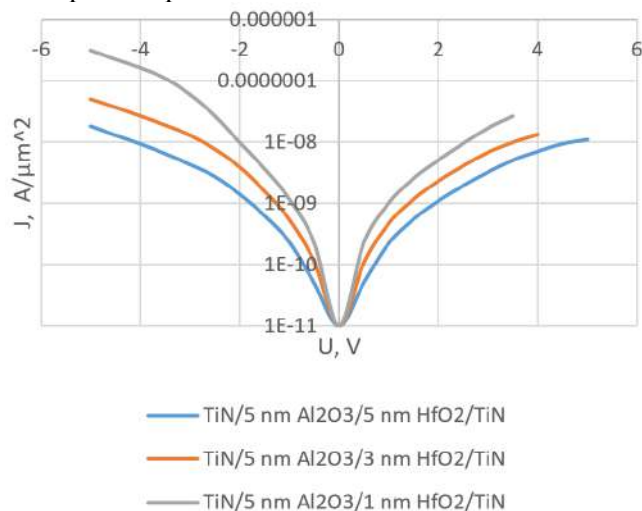


Рис.1. Расчетная ВАХ элемента резистивной памяти с различными толщинами диэлектриков.

Литература

1. *Koveshnikov S.V. [et al.]*. Real-time study of switching kinetics in integrated 1T/ HfOx 1R RRAM: Intrinsic tunability of set/reset voltage and trade-off with switching time. Electron Devices Meeting, 2012.
2. *J. Zhou, K. Kim and W. Lu*. Crossbar RRAM Arrays: Selector Device Requirements During Read Operation// IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 61, no. 5, pp. 1369-1376, 2014.
3. *Sze, S.M.* Physics of semiconductor devices, 2nd edition. New York, Wiley-Interscience, p. 878, section 4.3.4, 1981.

УДК 538.9

Синтез оксида галлия взаимодействием галлия с кислородом в плазме

И.О. Прохоров, Л.А. Мочалов, А.А. Логунов, В.Р. Майерова

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

В настоящее время разработка фундаментальных научных и технологических основ получения современных широкозонных полупроводниковых материалов на основе оксида галлия является одной из наиболее востребованных и перспективных задач [1]. Фундаментальные свойства слоев Ga_2O_3 , легированных различными допирующими элементами, также еще не до конца изучены и не совсем понятны с точки зрения фундаментальной науки. Поэтому, эта тема также представляет собой интересную как научную задачу, так и прикладную задачу. В данном докладе представлен специально разработанный принципиально новый метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) [2, 3] для синтеза тонких пленок и роста эпитаксиальных слоев Ga_2O_3 из элементарного высокочистого Ga в сложных газовых плазмообразующих смесях типа (аргон-кислород-галоген), (аргон-кислород) и (водород-кислород). Данный метод позволяет избежать сложных

металлорганических реакций, обычно используемых в традиционных CVD-процессах, для достижения высокого качества материала с точки зрения наилучшей чистоты и, в конечном итоге, более высокой структурной однородности. Предлагаемый технологический подход является экономически эффективным и масштабируемым. Схема установки представлена на рисунке 1.

Металлический галлий загружали в трубчатые печи, оснащенные внешними нагревательными элементами и термопарами для контроля температуры. В качестве плазмообразующих газов использовали аргон, кислород и водород высокой чистоты. Система подачи позволяла с высокой точностью регулировать состав газовой смеси. Для определения качественного состава газовой фазы в реакторе использовался эмиссионный спектрометр, позволяющий получать информацию о процессе в режиме реального времени. Полученный материал был охарактеризован различными аналитическими способами, в том числе методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Данные методы подтвердили высокое качество материала.

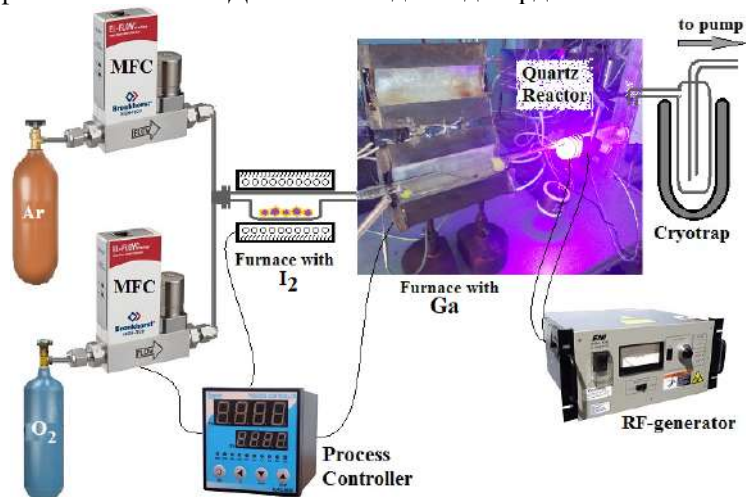


Рис. 1. Принципиальная схема плазмохимической установки синтеза Ga_2O_3

Литература

1. *Stepanov S.I., Nikolaev V.I., Bougrov V.E. and Romanov A.E.* Gallium oxide: properties and applications: a review // *Rev. Adv. Mater.* 2016. V. 44. P. 63.
2. *Mochalov L.A. et al.* Preparation of Ge-S-I and Ge-Sb-S-I glasses by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. of Non-Crystalline Solids.* 2015. V. 423-424. P. 76.
3. *Mochalov L.A. et al.* Synthesis and properties of As_xTe_{100-x} films prepared by plasma deposition via elemental As and Te // *Opt. Quant. Electron.* 2017. V. 49(8). P. 274.

УДК 004.896

Выбор архитектуры нейронной сети для решение обратной задачи фотолитографии формализмами нейронных сетей

А.А Карманов^{1,2}, Г.С Теплов^{1,2}, А.В.Кузовков²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО «НИИМЭ»

На сегодняшний день, одним из ключевых факторов, ограничивающих рост, является переход процесса литографии на масштаб нанометров [1]. За последние 30 лет технология литографии претерпела множество революций, начиная с Scanning Probe Lithography (SPL) и заканчивая Extreme Ultra Violet (EUV) [2] [3]. Уменьшение топологической нормы привело к негативному влиянию эффектов оптической близости, которая заключается в том, что конечный результат печати может сильно отличаться от изначальной маски. Для борьбы с этой проблемой используются различные подходы, например, Optical Proximity Correction (OPC) [4]. Другим важным подходом является Inverse Lithography Technology (ILT) [5]. Современные исследования в области алгоритмов ИЛТ и OPC рассматривают применение алгоритмов машинного обучения к этим задачам. Это обусловлено большой вычислительной сложностью классических алгоритмов. В то время, как использование ма-

шинного обучения может в разы сократить время моделирования фотошаблона или конечной топологии. Одним из подходов, применяемых современными исследователями при моделировании является использование Generative Adversarial Networks (GAN) [6]. Суть этой архитектуры заключается в том, что две нейронных сети (Generator и Discriminator) соревнуются друг с другом для достижения наилучшего результата. Позднее, другой группой учёных была представлена DCGAN архитектура [7]. В DCGAN в качестве Generator сети используется глубокая свёрточная сеть, адаптированная для генерации изображений, а в качестве Discriminator используют глубокую свёрточную сеть, способную отличать реальное изображение от сгенерированного. Этот подход оказывается очень эффективным для решения проблемы близостных эффектов в литографии. Одной из самых прорывных работ в этой области является LithoGAN [8]. Группа исследователей применила архитектуру DCGAN к задаче OPC и добилась внушительных результатов, ускорив вычисления в ~1800 раз по сравнению с классическим подходом и более, чем в 190 раз по сравнению с предшествующими им попытками применения алгоритмов машинного обучения. Та же технология была применена к задаче ILT в [9]. В [10] группа исследователей применила смешанный подход к решению задачи моделирования, предобучив нейросеть на обратной задаче, а после, применив GAN-OPC, добилась точности в 98% на моделировании простых элементов.

В качестве потенциально успешного решения мы предлагаем следующую архитектуру сети: в качестве основной структуры используется DCGAN, в качестве генератора используется U-net [12], а в качестве дискриминатора – свёрточная сеть, изображённая на рис.1, выполненном с использованием [13].

Обучающая выборка, на наш взгляд, должна иметь структуру, изображённую на рис.2. А именно: 10000 пар изображений, размером 256x256 пикселей. Шаг сетки – 5 нм. Рисунок маски должен быть разбит на 2 канала: в первом – целевой резист, во втором – элементы SRAF.

В качестве метрики качества предлагается использовать L_2 и IoU метрики.

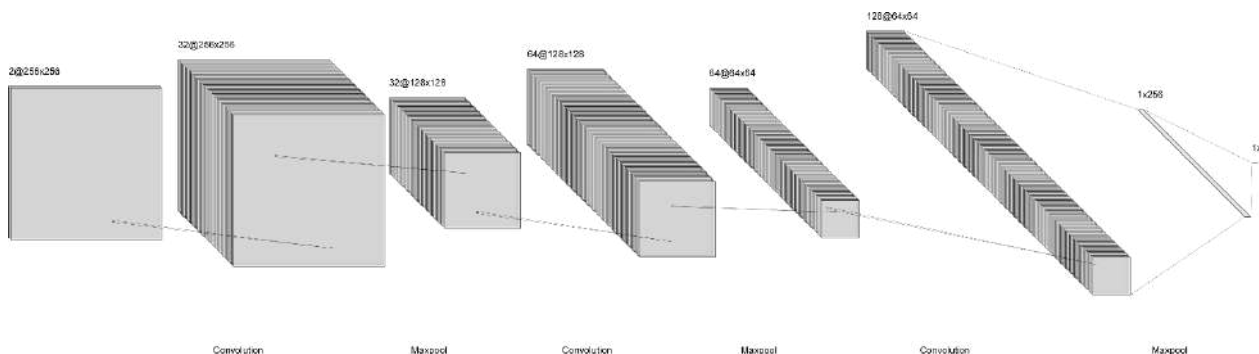


Рис.1. Предлагаемое устройство дискриминатора

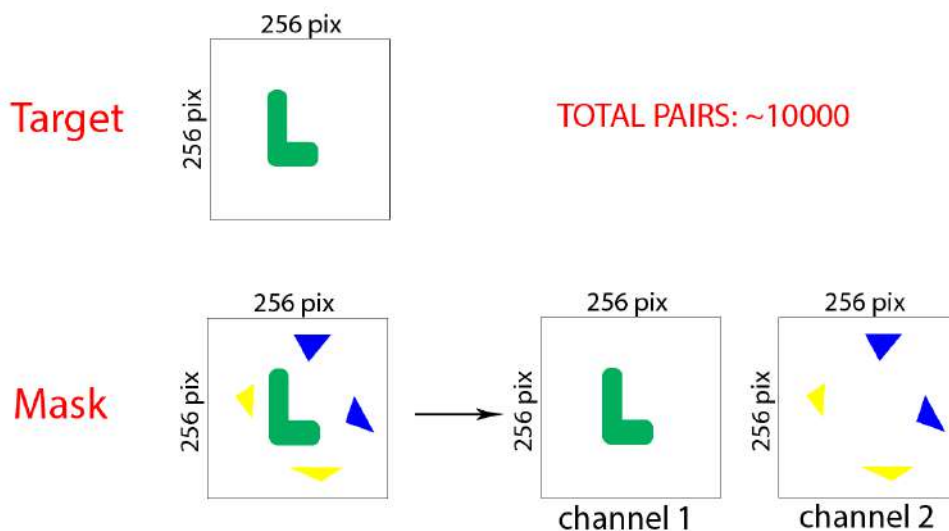


Рис.2. Требования к выборке

Литература

1. Shalf J. The future of computing beyond Moore's law //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2020. – Т. 378. – №. 2166. – С. 20190061.

2. *Liu G. Y., Xu S., Qian Y.* Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography //Accounts of Chemical Research. – 2000. – T. 33. – №. 7. – C. 457-466.
3. *Gwyn C. W. et al.* Extreme ultraviolet lithography //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1998. – T. 16. – №. 6. – C. 3142-3149.
4. *Huang L. D., Wong M. D. F.* Optical proximity correction (OPC) friendly maze routing //Proceedings of the 41st annual Design Automation Conference. – 2004. – C. 186-191.
5. *Pang L., Liu Y., Abrams D.* Inverse lithography technology (ILT): What is the impact to the photomask industry? //Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology XIII. – International Society for Optics and Photonics, 2006. – T. 6283. – C. 62830X.
6. *Goodfellow I. et al.* Generative adversarial nets //Advances in neural information processing systems. – 2014. – C. 2672-2680.
7. *Radford A., Metz L., Chintala S.* Unsupervised representation learning with deep convolutional generative adversarial networks //arXiv preprint arXiv:1511.06434. – 2015.
8. *Ye W. et al.* Lithogan: End-to-end lithography modeling with generative adversarial networks //2019 56th ACM/IEEE Design Automation Conference (DAC). – IEEE, 2019. – C. 1-6.
9. *Alawieh M. B. et al.* GAN-SRAF: Sub-resolution assist feature generation using conditional generative adversarial networks //Proceedings of the 56th Annual Design Automation Conference 2019. – 2019. – C. 1-6.
10. *Yang H. et al.* GAN-OPC: Mask optimization with lithography-guided generative adversarial nets //IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems. – 2019. – T. 39. – №. 10. – C. 2822-2834.
11. *Ronneberger O., Fischer P., Brox T.* U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation //International Conference on Medical image computing and computer-assisted intervention. – Springer, Cham, 2015. – C. 234-241.
12. *LeNail A.* (2019). NN-SVG: Publication-Ready Neural Network Architecture Schematics. Journal of Open Source Software, 4(33), 747

Секция молекулярного моделирования

Председатель: В.В. Стегайлов (д.ф.-м.н., профессор, зам. зав. кафедрой)

Зам. председателя: В.В. Писарев (к.ф.-м.н., доцент)

Секретарь: А.С. Антропов

Дата: 26.11.2020 Время: 10:00

УДК 536.422

Атомистическое моделирование образования сажевых наночастиц в ходе пиролиза ароматических углеводородов

Д.О. Потапов^{1,2}, Н.Д. Орехов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Понимание механизма образования сажи является ключевым моментом в улучшении энергетической эффективности двигателей и уменьшении вредных выбросов горения. Сажевые частицы являются одним из источников образования парникового эффекта и изменения климата [1], а также оказывают негативное влияние на здоровье человека. Известно, что образование сажи при пиролизе углеводородного топлива проходит через промежуточный этап образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), однако морфология сажевых наночастиц на ранних этапах образования и механизм их кластеризации точно не известны [2].

В работе исследуется методом молекулярной динамики процесс кластеризации сажевых частиц из молекул ПАУ при температурах 2000-2500 К, рассматриваются физические свойства и строение образующихся углеродных нанокластеров. Для анализа возможных продуктов термической сублимации сажевой частицы предлагается алгоритм разбиения частицы на подкластеры.

Было показано, что при увеличении температуры образования уменьшается число атомов водорода относительно атомов углерода в сажевой частице (H/C ratio). Также было показано, что доля вклада ковалентного взаимодействия в стабильность частицы тем больше, чем выше температура формирования структуры.

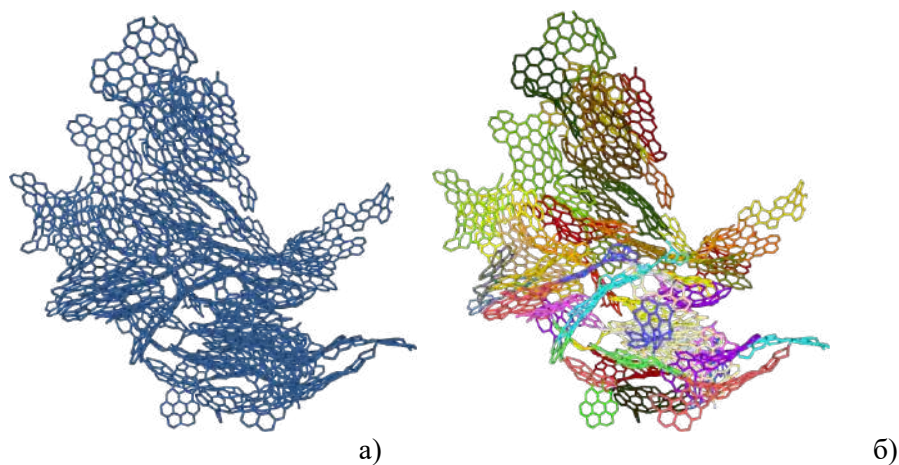


Рис. 1. Пример структуры углеродной частицы образующейся при $T = 2250$ К (а), результаты работы алгоритма разбиения (б).

Литература

1. Hansen J., Nazarenko L. Soot climate forcing via snow and ice albedos // Proceedings of the national academy of sciences. 2004. V. 101. №. 2. P. 423-428.
2. Wang Y., Chung S.H. Soot formation in laminar counterflow flames // Progress in Energy and Combustion Science. 2019. P. 74. P. 152-238.

УДК 546.723

Влияние конформации лиганда на стабилизацию спинового состояния Fe(III) в спин-кроссовер комплексе [Fe(Sal2trien)]⁺

М.А. Благов^{1,2}, В.Б. Крапивин¹, Н.Г. Спицына¹

¹Институт проблем химической физики РАН

²МГУ им. М.В. Ломоносова

Комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа *saltrien*-типа (продукт конденсации триэтилентетрамина и соответствующего R-салицилальдегида) с координацией N_4O_2 хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переходных соединений. Впервые спин-кроссовер переход (СКП) ($S=5/2 \leftrightarrow S=1/2$) близкий к комнатным температурам на основе данных соединений был продемонстрирован в 1976 году. С тех пор данный класс соединений стал идеальным объектом для изучения СКП [1].

При анализе Кембриджского банка структурных данных (КБСД) было замечено, что комплекс [Fe(Sal₂-trien)]⁺ (**1**) существует в различных конформациях, отличающихся друг от друга ориентацией этиленовых групп (-CH₂-CH₂-) (рис. 1). В данной работе впервые установлено, что конформация лиганда напрямую связана с высокоспиновым (BC, $S=5/2$) или низкоспиновым (HC, $S=1/2$) состоянием Fe(III) в комплексе. Для определения и классификации возможных конформаций лиганда в катионе (**1**), мы предлагаем рассматривать три пятичленных цикла: два Fe(N_{im})₂(CH₂)₂ и один Fe(N_{am}H)₂(CH₂)₂. (рис. 1) В каждом цикле этиленовая группа (-C¹H₂-C²H₂-) имеет две возможные ориентации: C¹ выше C² относительно плоскости N-Fe-N (+) или C¹ ниже C² (-). Нумерация атомов углерода в цикле определяется движением против часовой стрелки начиная с атома Fe. Число возможных вариантов ориентации -CH₂-CH₂- в (**1**) с учетом повторений равно 2³=8. В данной работе классификация по изомерии этиленовых групп приведена для *L*-формы [2].

В ходе квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311++G(d,p)) в программном пакете Gaussian 09 было найдено 6 энергетических состояний (**1**) с различной ориентацией -CH₂-CH₂- (рис. 1, 2). Конформации были разделены на 3 класса: **I** (все три цикла имеют одинаковый знак), **II** (знак среднего цикла Fe(N_{am}H)₂(CH₂)₂ отличается от знака крайних циклов), **III** (один крайний цикл и два оставшихся различаются по знаку между собой) (рис. 1).

Полученное распределение по изомерии этиленовых групп из КБСД для структур с (**1**) (рис. 2) в целом согласуется с энергетической диаграммой конформаций для BC и HC состояний (рис.1). Так HC состояние катиона (**1**) в рассмотренных структурах реализуется только в конформации II(- + -). Согласно квантово-химическим расчетам, она является наиболее энергетически выгодной и отстоит от ближайшей конформации на 8 кДж/моль (рис. 1). BC состояние в рассмотренных структурах существует в конформациях I(+ + +), I(- - -) и III(+ + -). Расчеты подтверждают термодинамическую выгодность и близость по энергии (до 4 кДж/моль) данных состояний. Реализация той или иной конформации определяется особенностями кристаллической структуры. Стоит отметить, что наиболее часто спиновый кроссовер сопровождается переходом между II(- + -) (HC) ↔ I(- - -) (BC) конформерами. В структуре соли [Fe(Sal₂trien)]BPh₄·acetone при комнатной температуре (доля BC фракции ~40%) одна из этиленовых групп находится в плоскости цикла N_{am}-Fe-N_{im} (0 + -).

Анализ молекулярных орбиталей для конформеров (**1**) показал, что изменение конформации этиленовых групп сопровождается увеличением σ-связывания лиганда для HC состояния и увеличением π-связывания лиганда для BC состояния.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119092390079-8. При выполнении работы использовалась приборная база вычислительного центра ИПХФ РАН.

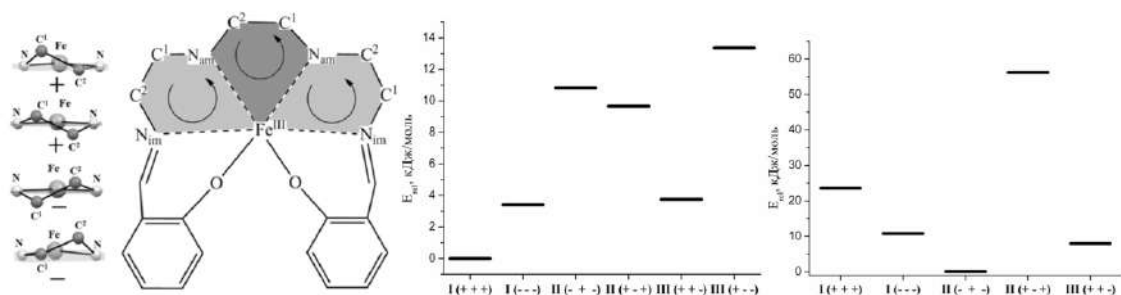


Рис. 1. Схема ориентации этиленовых групп ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) в спин-кроссовер комплексе saltrien-типа (слева). Полные относительные энергии (E_{rel}) для конформеров (**1**) в ВС (посередине) и НС (справа) состояниях.

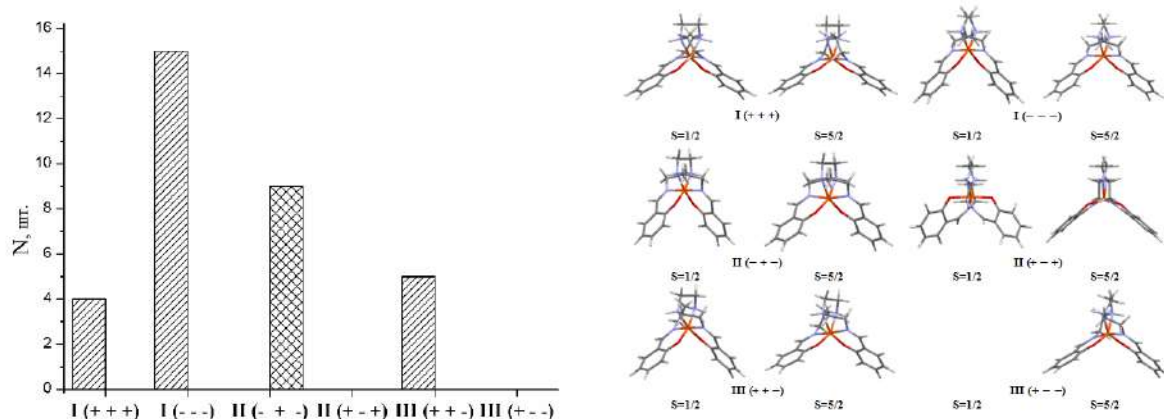


Рис. 2. Распределение конформеров (**1**) в КБСД в ВС (наклонная штриховка) и НС (квадратная штриховка) состояниях (слева). Оптимизированные структуры конформеров (**1**) (справа).

Литература

1. Pritchard R., Barrett S.A., Kilner C.A., Halcrow M.A. The influence of ligand conformation on the thermal spin transitions in iron(III) saltrien complexes // Dalton Transaction. 2008. P. 3159.
2. Blagov M.A., Krapivin V.B., Simonov S.V., Spitsyna N.G. Insights into the influence of ethylene group orientation on the iron(III) spin state in the spin crossover complex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sal}_2\text{-trien})]^+$ // Dalton Transaction. 2018. V. 47. P. 16040.
3. Maeda Y., Oshio H., Tanigawa Y., Oniki T., Takashima Y. Physical characteristic and molecular structure of spin-crossover iron(III) complexes of monoclinic form with hexadentate ligands derived from triethylenetetramine and salicylaldehyde $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]\text{BPh}_4 \cdot \text{acetone}$ // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. P. 1522.

УДК 536.912

Денатурация белка при различных температурах

А.А. Бутюгина, А.В. Комолкин

Санкт-Петербургский государственный университет

Белки - высокомолекулярные органические вещества, состоящие из соединённых пептидной связью в цепочку аминокислот. Несмотря на то, что в живых организмах несколько молекул белков образуют сложные комплексы, в последнее время особое внимание уделяется минибелкам, так как на их примере можно изучить свойства больших систем молекул с меньшими энергетическими затратами. Цель данной работы - исследовать устойчивость белка 1L2Y в водном растворе при нагревании до высоких температур методом молекулярной динамики. Данный минибелок был выбран, так как имеет небольшой размер, то есть требуется небольшое количество времени для моделирования системы, но при этом он отображает вторичные структурные элементы, такие как α -спирали и β -листы.

Координаты атомов были скачаны с сайта www.pdb.org (Protein Data Bank) и по этим координатам создана модель одной молекулы 1L2Y в свободно распространяемой программе Jmol. Моделирование выполнялось в потенциалах OPLS-AA (Optimized potentials for liquid simulation— all atoms) [1] в программе AKMD, с ее помощью была создана и уравновешена система, содержащая молекулу белка 1L2Y и 1989 молекул воды модели SPC/E. Полученный водный раствор был промоделирован в течении 10 нс при температуре 310 К, 14 нс при 390 К и 135 нс при температуре 440 К в ансамбле NpT.

При обработке результатов моделирования интересовал процесс денатурация белка 1L2Y. В качестве числовой характеристики процесса денатурации использовалось количество водородных связей в молекуле. Была рассмотрена зависимость количества водородных связей от времени моделирования (рис. 1). Можно заметить, при увеличении температуры с 310 К (с 0 до 9,8 нс) до 390 К (с 9,8 до 24 нс) значение количества водородных в молекуле увеличилось, то есть молекула перешла в более выгодную конформацию. Однако температура системы еще не достаточна для разрывания водородных связей и белок остается стабильным. При нагреве до высокой температуры 440 К и долгом моделировании (с 24 нс до 159 нс), прослеживается тенденция к сильному уменьшению количества водородных связей. К концу моделирования количество водородных связей в молекуле белка опустилось до 2, значит, белок полностью денатурировал. Значение количества водородных связей флуктуирует, потому что некоторые водородные связи нестабильны, они периодически разрываются и вновь создаются. Для того, чтобы визуальнo уменьшить резкие изменения, сгладили предыдущий график с помощью метода скользящего среднего (рис. 2).

Также было изучено строение альфа спирали в молекуле 1L2Y при различных температурах. При 310 К водородной связи соединяющие витки альфа спирали не разрушаются и белок остается стабильным. При 390 К энергии системы еще не хватает, чтобы разорвать внутримолекулярные водородные связи и при высокой температуре - 440 К- водородные связи, которые выделены красным цветом (рис. 3), в спирали разрываются и белок полностью денатурирует.

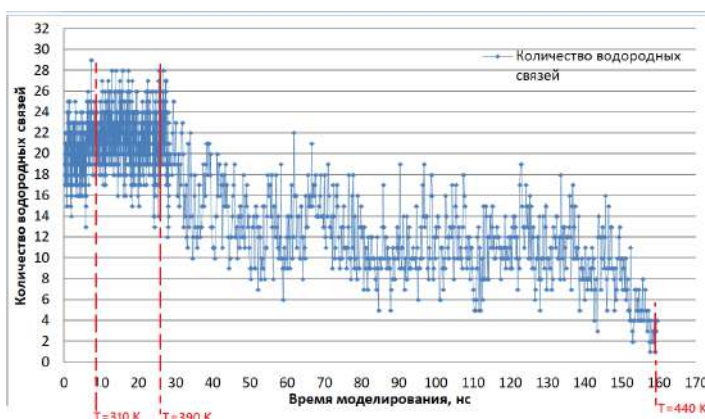


Рис. 1. Зависимость количества водородных связей в молекуле белка от времени моделирования

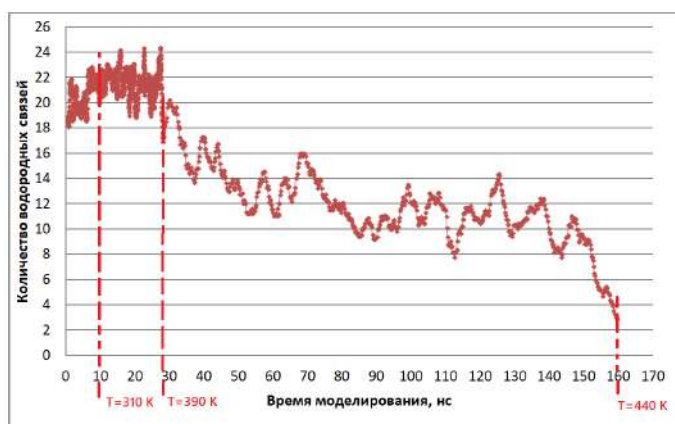


Рис. 2. Сглаженный с помощью метода скользящей средней график зависимости количества водородных связей в молекуле белка от времени моделирования

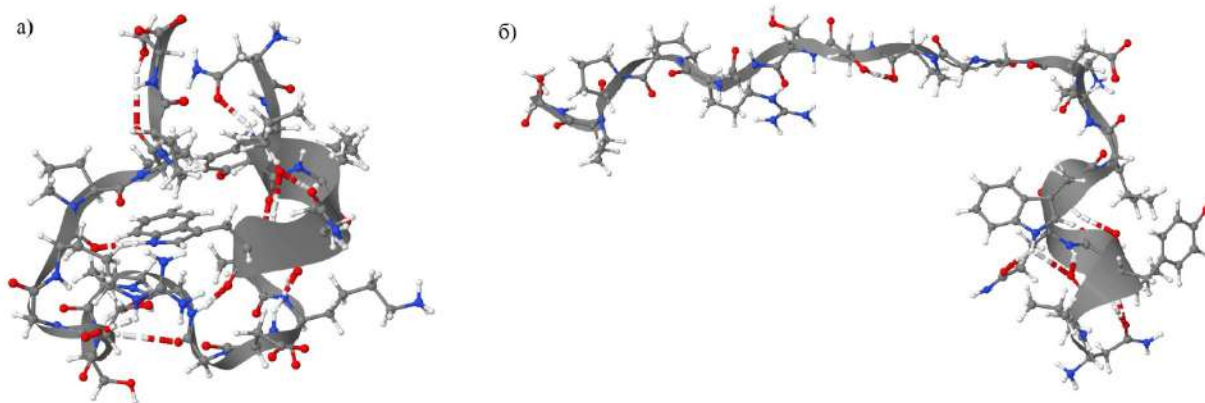


Рис. 3. Строение альфа спирали при температуре 440 К в момент моделирования 23,8 нс (а) и 149,6 нс (б)

Литература

1. *Jorgensen W.L., Tirado-Rives J.* The OPLS Force Field for Proteins. Energy Minimization for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (6): 1657–1666 c. 1988. DOI :10.1021/ja00214a001. PMID 27557051.

УДК 538.93

Диффузия в многокомпонентных системах

Т.Н. Миряшкин¹, И.И. Новоселов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова

Стали широко используются в промышленности в качестве конструкционных материалов. Изменение свойств стали со временем определяется диффузионными процессами. Образование фазовых выделений, образование сегрегаций, гомогенизация сплавов являются диффузионно-контролируемыми процессами.

Для описания диффузионных процессов с участием примеси используется коэффициент диффузии D_2 . Общепринятой формулой для расчета D_2 является (при вакансионном механизме):

$$D_2 = f_2 \frac{\Delta^2}{6} \nu \cdot p_V$$

$$p_V = C_{Vac} \exp\left(-\frac{E_{X-Vac}^B}{k_B T}\right) \quad (4)$$

f_2 - коэффициент корреляции, Δ - расстояние между ближайшими узлами решетки, ν - микроскопическая частота скачков, p_V - вероятность обнаружения вакансии среди ближайших соседей атома примеси, C_{Vac} - концентрация вакансий, E_{X-Vac}^B - энергия связи атома растворенного вещества с вакансией [1]. Данная формула предложена для низких концентраций примесных атомов и для низких энергий связей между атомами примеси и вакансией. В работе исследуется возможность использования данной формулы для сталей, которые являются типичным примером многокомпонентных систем.

В докладе предложено обобщение f_2 на случай диффузии примеси в многокомпонентной системе путем модификации стандартной пятичастотной модели [2, 3]. Для проверки модификации произведено сопоставление результатов вычислений по аналитической модели и расчетов методом

кинетического Монте-Карло (КМК). Также, путем расчетов методом КМК произведен анализ применимости P_V из выражения (1) для различных концентраций примеси, энергий связей между атомами примеси и между атомом примеси и вакансией.

В результате работы показана неприменимость стандартной пятичастотной модели для расчета f_2 в многокомпонентной системе. Модификация модели позволяет качественно оценить изменение f_2 в многокомпонентной системе, но количественная оценка не согласуется с результатами расчетов методом КМК. Далее, продемонстрирована зависимость P_V от концентрации атомов примеси и энергий связей между компонентами системы, что означает необходимость уточнения аналитического выражения P_V (1) с учетом данных зависимостей.

Литература

1. [1] *Mehrer, H.* Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. V. 155. Münster. Springer Science & Business Media. 2007. P. 651.
2. [2] *Leclair A. D., Lidiard A. B.* LIII. Correlation effects in diffusion in crystals. // The Philosophical Magazine. 1956. V. 1. N. 6. P. 518–527.
3. [3] *Manning, J. R.* Correlation factors for impurity diffusion. bcc, diamond, and fcc structures. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N. 6A. P. 1578–1766.

УДК 538.931

Диффузия пузырей ксенона в диоксиде урана

А.С. Антропов^{1,2}, В.В. Стегайлов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Расчет выхода газовых продуктов деления из ядерного топлива в процессе его эксплуатации является одной из важнейших подзадач для построения комплексных численных моделей ядерных реакторов. Наиболее интересным видом топлива является диоксид урана. Однако существующие на данный момент теоретические модели диффузии пузырей не могут в полной мере описать как эксперименты по броуновскому движению пузырей, так и интегральный выход газа из использованного топлива в процессе отжига [1].

В работе методами классической молекулярной динамики моделируется диффузия ксенонных пузырей нанометровых размеров в диоксиде урана. Используются как равновесный метод моделирования броуновского движения, так и неравновесный метод движения пузыря в градиенте давления [2]. Также рассчитывается коэффициент поверхностной самодиффузии урана в диоксиде. При этом моделируется как внутренний («intrinsic») коэффициент самодиффузии, так и связанный с массопереносом. Последний способ дает возможность сопоставить результаты моделирования с экспериментальными данными.

В результате моделирования найдена предельная концентрация ксенона в пузырях. Рассчитана зависимость коэффициента диффузии пузырей от концентрации ксенона. Результаты сопоставлены с двумя существующими теориями диффузии пузырей. Определено влияние газа на коэффициент поверхностной самодиффузии.

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #18-08-01495).

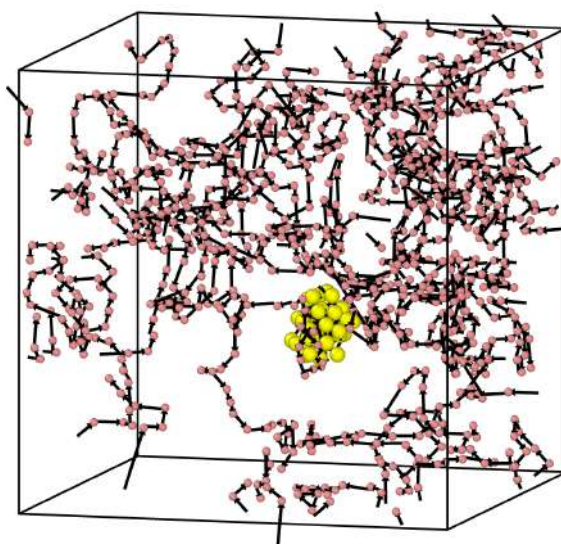


Рис.1 Смещения атомов урана в диоксиде вблизи пузырька из 36 атомов ксенона при температуре 2600К за 2.5 нс.

Литература

1. *Verma, L., L. Noirot, and P. Maugis.* "Modelling intra-granular bubble movement and fission gas release during post-irradiation annealing of UO₂ using a meso-scale and spatialized approach." *Journal of Nuclear Materials* 528 (2020): 151874.
2. *Antropov, Alexander, and Vladimir Stegailov.* "Nanobubbles diffusion in bcc uranium: Theory and atomistic modelling." *Journal of Nuclear Materials* (2020): 152110.

УДК 538.911

Изучение модели липидного бислоя внутренней мембраны митохондрий

А.А. Юрченко¹, П.Д. Короткова², А.Р. Гусельникова¹, А.Б. Шумм^{2,3}, В.И. Тимофеев^{4,5}, Г.К. Владимиров⁶

¹ Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова
Министерства здравоохранения Российской Федерации

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,

⁵ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

⁶ Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения РФ

Биологические мембраны – важнейшие клеточные структуры, ведь они выполняют такие функции, как барьерная, механическая, рецепторная, транспортная, ферментативная и другие. Это обуславливает актуальность их изучения. Биологические мембраны, как правило – это липидный бислой, основными компонентами которого являются фосфолипиды и белки. В биологических мембранах наиболее распространены такие классы фосфолипидов, как фосфатидилэтанолламины, фосфатидилхолины, фосфатидилинозитолы и фосфатидилсерины [1].

Среди органелл клеток митохондрии выделяются своей вовлеченностью в синтез АТФ при окислении органических соединений, что позволяет клетке эффективно запасать энергию [2]. Также митохондрии участвуют в процессе апоптоза - регулируемой запрограммированной клеточной гибели. Митохондрии сформированы двумя мембранами – внутренней и внешней, которые построены из ассоциированных с белками фосфолипидных бислоев [3]. На данный момент известно, что нарушения в регуляции процесса апоптоза связаны с различными заболеваниями. Такие заболевания, как дегенерация сетчатки [4], церебральная ишемия у пожилых людей [5], отторжение трансплантата [6], удушье новорожденных [7], болезнь Альцгеймера [8] и некоторые другие нейродегенеративные заболевания, связаны с чрезмерной апоптотической активностью. Известно, что при онко-

логических процессах в раковых клетках наблюдается подавление апоптоза [9, 10]. Участие митохондрий в процессе апоптоза заключается в том, что апоптогенные белки проникают из межмембранного пространства митохондрий в цитозоль, что возможно только при разрушении митохондриальных мембран или же при открытии водонепроницаемых каналов во внутренней мембране митохондрии [11]. Образование пор в митохондриальных мембранах происходит в том числе и за счет активации перекисного окисления липидов, которое может катализироваться цитохромом *c* в составе комплекса с кардиолипином: показано, что такое перекисное окисление приводит к запуску апоптоза [12]. Описанный процесс активно изучается [13, 14], однако его молекулярные механизмы на данный момент остаются не до конца раскрытыми.

В нашей работе перед нами стояла задача изучить подвижность фосфолипидов внутренней мембраны митохондрий на основе модели сходного с ней по составу липидного бислоя (37,0 % фосфатидилэтаноламина, 26,5 % фосфатидилхолина, 25,4 % кардиолипина и 4,5 % фосфатидилинозитола [15]) с помощью моделирования его молекулярной динамики. Для моделирования молекулярной динамики использовался программный пакет AMBER [16] с CUDA-версией pmemd [17]. Для построения исходной модели использовался сервис CHARMM-GUI [18].

Полученная модель бислоя является стабильной структурой, не имеет пор и непроницаема для растворителя. Расчеты RMSF показали, что подвижность атомов кислорода гидрофильной части липидных молекул практически не отличается от подвижности атомов углерода их гидрофобных частей. В то же время подвижность различных фосфолипидов значительно отличается.

Полученные при исследовании молекулярной динамики данной модели результаты могут быть использованы для изучения процесса взаимодействия цитохрома *c* как в растворенном виде, так и в составе комплекса с кардиолипином, с липидной компонентой внутренней мембраны митохондрий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-14-00244

Литература

1. Gennis R. B. Biomembranes: molecular structure and function. New York: Springer, 1989. 533 p
2. Siekevitz P. // Scientific American. 1957. V. 197. № 1 P. 131
3. Alberts B., Johnson A., Lewis J. et al. . Molecular biology of the cell. New York: Garland Science, 2002. 1462 p
4. Wenzel A., Grimm C., Samardzija M. et al. // Progress in retinal and eye research. 2005. V. 24. № 2 P. 275
5. Namura S., Zhu J., Fink K. et al. // Journal of Neuroscience. 1998. V. 18. № 10 P. 3659
6. Krams S. M., Egawa H., Quinn M. B. et al. // Transplantation. 1995. V. 59. № 4 P. 621
7. Waters K. A., Meehan B., Huang J. et al. // Pediatric research. 1999. V. 45. № 2 P. 166
8. Takuma K., Yan S. S., Stern D. M. et al. // Journal of Pharmacological Sciences. 2005. V. 97. № 3 P. 312
9. Lane D. P., Benchimol S. // Genes Dev. 1990. V. 4. № 1 P. 1
10. Hollstein M., Sidransky D., Vogelstein B. et al. // Science. 1991. V. 253. № 5015 P. 49
11. Gonzalez D., Bejarano I., Barriga C. et al. // Current Signal Transduction Therapy. 2010. V. 5. № 2 P. 181
12. Vladimirov Y. A., Proskurnina E., Alekseev A. // Biochemistry (Moscow). 2013. V. 78. № 10 P. 1086
13. Vladimirov G., Vikulina A., Volodkin D. et al. // Chemistry and physics of lipids. 2018. V. 214. № P. 35
14. Vladimirov Y. A., Sarisozen C., Vladimirov G. K. et al. // Pharmaceutical Research. 2017. V. 34. № 6 P. 1264
15. Comte J., Maisterrena B., Gautheron D. C. // Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes. 1976. V. 419. № 2 P. 271
16. Case D. A., Cheatham III T. E., Darden T. et al. // Journal of computational chemistry. 2005. V. 26. № 16 P. 1668
17. Salomon-Ferrer R., Götz A. W., Poole D. et al. // Journal of chemical theory and computation. 2013. V. 9. № 9 P. 3878
18. Jo S., Kim T., Iyer V. G. et al. // Journal of computational chemistry. 2008. V. 29. № 11 P. 1859

УДК 536.422

Изучение теплофизических свойств аллотропов углерода в области экстремальных температур в рамках методов атомистического моделирования с машинным обучением

С.А. Дерка^{1,2}, Н.Д. Орехов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Высокая термостойкость углеродных материалов и композитов на их основе обусловила их широкое распространение в авиационной, ракетно-космической и атомной технике. Однако, несмотря на столь существенное прикладное значение, поведение фазовой диаграммы углерода в области высоких температур, в особенности вблизи кривых плавления, остается крайне дискуссионным вопросом. Современные экспериментальные методы исследований не позволяют стабилизировать жидкую фазу углерода на временах, превышающих микросекунду, что затрудняет исследование ее равновесных свойств. В этой связи, для решения данной задачи представляется крайне актуальным использование методов атомистического моделирования, которые в настоящее время уже достигли необходимого уровня предсказательных способностей.

Благодаря произошедшей в минувшие несколько лет бурной интеграции методов машинного обучения в сферу атомистического моделирования, исследователям стало доступно проведение масштабных молекулярно-динамических расчетов, обладающих точностью квантово-химических методов. Углерод, который из-за огромного количества возможных аллотропных модификаций всегда являлся крайне сложным объектом для классических молекулярно-динамических потенциалов, представляется одним из наиболее любопытных веществ для применения таких подходов. В данном докладе, в рамках развития тематики предыдущих работ [1][2][3], авторами исследуются структурные и теплофизические свойства жидкого и аморфного углерода в диапазоне температур 3000-6000 К и проводится анализ наличия возможных фазовых переходов между разными фазами жидкого углерода.

Расчеты проводятся с использованием как традиционных многочастичных межатомных потенциалов, так и новейших разработок в области молекулярно-динамических потенциалов на основе машинного обучения для углерода – GAP-16 и GAP-20 [4][5].

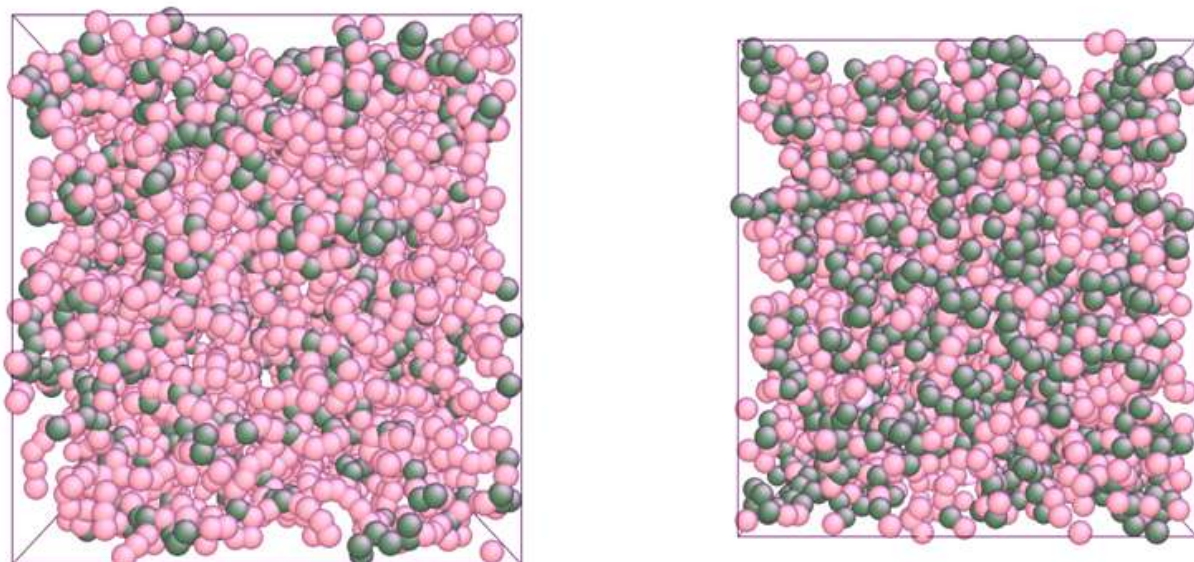


Рис. 1. Атомистическая структура жидкого углерода при $T=6000$ К и давлении: 1 ГПа (а), 2 ГПа (б). Зеленые сферы обозначают sp^2 -гибридизованные атомы, бежевые – sp -гибридизованные.

Литература

1. Orekhov N., Ostroumova G., Stegailov V. High temperature pure carbon nanoparticle formation: Validation of AIREBO and ReaxFF reactive molecular dynamics // Carbon. 2020. V. 170 P. 606-620.
2. Orekhov N. D. and Stegailov V. V. Graphite melting: Atomistic kinetics bridges theory and experiment // Carbon. 2015. V. 87 P. 358-364.
3. Ostroumova G., Orekhov N., Stegailov V. Reactive molecular-dynamics study of onion-like carbon nanoparticle formation // Diam relat mater. 2019. V. 94 P. 14.
4. Bartók, Albert P., and Gábor Csányi. Gaussian approximation potentials: A brief tutorial introduction. // International Journal of Quantum Chemistry 115.16. 2015. P. 1051-1057.
5. Rowe, Patrick, et al. An accurate and transferable machine learning potential for carbon // The Journal of Chemical Physics 153.3. 2020. P. 034702.

Механизмы столкновений сажевых частиц с молекулами газообразного окружения*К.Д. Гольдштейн^{1,2}, Н.Д. Орехов^{1,2}*¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)²Объединённый институт высоких температур РАН

Исследование механизма роста сажевых частиц до сих пор представляет значительный интерес. Экспериментальные данные позволяют получить лишь выросшие структуры или же продукты декомпозиции сажевых частиц, однако оставляют неясными промежуточные процессы при формировании наноструктур [1,2]. Одним из методов изучения процессов роста сажевых структур является изучение столкновений между молекулами в различных условиях [2]. В данной работе представлены результаты MD расчёта с потенциалом ReaxFF для зрелых сажевых структур, промежуточных структур (рис. 1) и графенового листа, бомбардируемых молекулами коронена. Была получена статистика по таким столкновениям при разном относительном расположении объектов при температурах от 2000К до 3000К. Были проанализированы энергетические профили столкновений, рассчитана доля эффективных столкновений и средняя продолжительность столкновения, исследовано влияние локальной структуры частицы на эти параметры в разных температурных режимах.

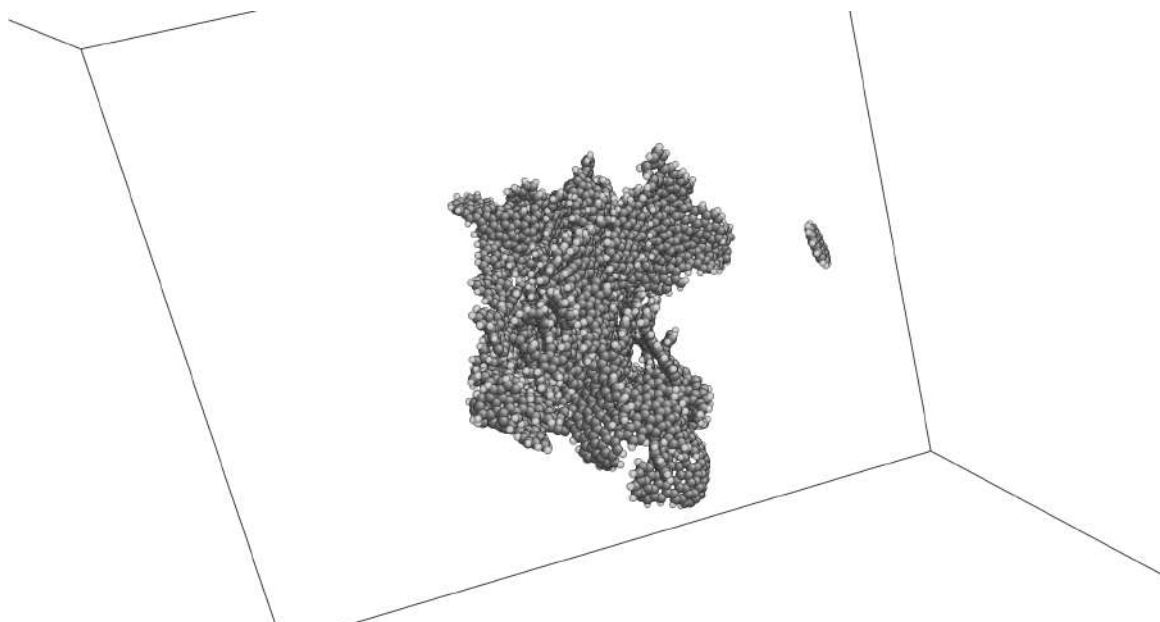


Рис.1 Налет молекулы коронена на промежуточную полиароматическую структуру, полученную при температуре 2250К.

Литература

1. *Frenklach M.* Reaction mechanism of soot formation in flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002 2028-2037.
2. *Schuetz C.A. and Frenklach M.* Nucleation of soot: molecular dynamics simulations of pyrene dimerization // *Proceedings of the Combustion Institute*, V. 29, 2002 pp. 2307–2314

Модификация метода молекулярной динамики с волновыми пакетами с применением теории функционала плотности для исследования неидеальной плазмы и разогретого плотного вещества

*Я. Лавриненко^{1,2}, И. В. Морозов^{1,2}, И. А. Валуев^{1,2}*¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)²Объединённый институт высоких температур РАН

Неидеальная плазма и разогретое плотное вещество интенсивно исследуются во всем мире как экспериментально, так и теоретически. Большую трудность для изучения этих сред представляет неидеальность, которая не позволяет применять существующие теоретические модели твердого тела, жидкости, идеального газа и плазмы. Помимо этого, вещество в данных условиях, как правило, является частично ионизованным, что порождает необходимость учитывать как свободные заряды (электроны и ионы), так и их связанные состояния (атомы и молекулы). Кроме того, вне зависимости от способа создания состояние разогретого плотного вещества в большинстве случаев является неравновесным, поэтому особое значение имеет исследование релаксационных процессов [1].

Наиболее распространенными методами атомистического моделирования, позволяющими учитывать квантовые эффекты межчастичного взаимодействия, являются методы, основанные на теории функционала плотности (DFT, DFT-MD) [2] и метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям (PIMC) [3,4]. Методы DFT применимы для низких температур (ниже 10^4 K), в то время как PIMC используется в основном для высоких температур. Оба этих метода предъявляют высокие требования к вычислительным ресурсам и соответственно требуют больших объемов вычислений для получения статистически достоверных данных. При этом методы DFT-MD и PIMC не моделируют напрямую динамику электронной подсистемы, что необходимо для точного описания неравновесных процессов. Численные методы, требующие меньших вычислительных затрат, позволяющие моделировать динамику электронной подсистемы и способные учитывать квантовые эффекты в моделируемом веществе, могут быть альтернативой традиционным методам DFT и PIMC. В качестве такого метода в настоящей работе предлагается метод молекулярной динамики с волновыми пакетами (МДВП) [5,6].

Метод МДВП предполагает в своей основе получение квантово-механических средних от различных наблюдаемых величин вдоль траектории некоторой параметризованной волновой функции системы, зависящей от времени. Существуют несколько вариаций метода: без антисимметризации волновой функции (приближение Хартри), с антисимметризацией волновых пакетов для электронов с одинаковым спином (Unrestricted Hartree-Fock) и метод Electron Force Field (eFF), основанный на приближенном учете обменного взаимодействия. Значимым отличием упомянутого семейства методов от DFT и PIMC является возможность моделирования динамики электронов, что позволяет рассматривать неравновесные процессы в веществе. Так же метод МДВП обладает меньшей асимптотической сложностью (приближение Хартри и eFF) в сравнении с DFT и PIMC, но имеет проблемы с описанием связанных состояний и корреляционных эффектов. Выбор приближения с антисимметризованной волновой функцией позволяет повысить точность расчета и корректно описывать связанные состояния, но ценой увеличения сложности расчета.

В качестве альтернативы методу МДВП с антисимметризацией в данной работе предложен гибридный метод МДВП с использованием теории функционала плотности (МДВП-ФП), в котором кинетическая энергия и электростатические вклады в энергию взаимодействия рассчитываются методом МДВП, а обменно-корреляционная энергия и ее производные рассчитываются на пространственной сетке с использованием функционалов DFT.

В методе динамики волновых пакетов волновая функция частицы (электрона в плазме) представляется в простом аналитическом виде, зависящем от нескольких параметров. Многочастичная волновая функция для системы взаимодействующих фермионов составляется из одночастичных членов в форме Хартри или Хартри-Фока в зависимости от требуемого описания обменных эффектов и подставляется в вариационную форму для нестационарного уравнения Шредингера. Далее решение нестационарного уравнения Шредингера заменяется численным решением уравнений движения для динамических переменных – параметров волновых пакетов всех частиц. В качестве обобщенных сил в такой динамической системе выступают производные от квантовых средних значений матричных элементов гамильтониана по динамическим переменным, а объем фазового пространства в каждой точке фазовой траектории определяется матрицей нормировки. Минимизация гамильтониана системы с использованием волновой функции в представлении Хартри во внешнем потенциале приводит к одноэлектронной задаче в приближении среднего поля.

В теории функционала плотности внешний потенциал определяется обменно-корреляционным функционалом, а полная энергия системы находится как сумма собственных значений энергии системы за вычетом самодействия. Путем минимизации полной энергии системы теория функционала плотности позволяет получить равновесное распределение электронной плотности и ряд иных равновесных характеристик вещества. В процессе минимизации обменно-корреляционная энергия рассчитывается только исходя из функционала от электронной плотности (приближение локальной

электронной плотности – LDA) и ее градиента (GGA, гибридные функционалы). При этом в большинстве функционалов на электронную плотность не накладывается ограничений, связанных с использованием только основного квантового состояния. Это позволяет добавить расчет обменно-корреляционного взаимодействия в метод МДВП в представлении Хартри. Получаемый метод МДВП-ФП приобретает дополнительное слагаемое к гамильтониану системы, значения которого рассчитываются путем интегрирования обменно-корреляционного функционала от электронной плотности по пространственной сетке с поправками к кинетической и потенциальной энергиям.

Вычисление обменно-корреляционной энергии требует значительных вычислительных ресурсов, так как появляется необходимость выполнять интегрирование функции по пространственной сетке с достаточно мелким шагом. Таким образом возникает необходимость в распараллеливании предложенного метода, для создания эффективного численного алгоритма.

Подобные задачи, с высокой эффективностью, могут быть решены с использованием графических ускорителей (GPU), которые на сегодняшний день активно используются в различных гибридных вычислительных системах, и существенно превышают производительность традиционных вычислительных устройств.

Используя вышеописанный подход, нами был сформулирован и реализован численный метод МДВП-ФП, адаптированный для выполнения как на обычных процессорах, так и на графических ускорителях. Помимо этого, также реализованный метод позволяет использование суперкомпьютеров с графическими ускорителями в вычислительных узлах для моделирования больших систем. Для возможности использования метода широкой аудиторией исследователей разработанный метод добавлен в существующий и активно используемый пакет атомистического моделирования Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS).

Предложенный метод был применен для моделирования водородной плазмы при температурах от 5 000К до 100 000К и плотностях $10^{(20)} - 10^{(25)} \text{ см}^{(-3)}$ для построения уравнения состояния водородной плазмы.

Литература

1. *Mochalov M. A. et al.* Quasi-isentropic compressibility of a strongly nonideal deuterium plasma at pressures of up to 5500 GPa: Nonideality and degeneracy effects //Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2017. V. 124. №. 3. P. 505-529.
2. *Holst B., Redmer R., Desjarlais M. P.* Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations //Physical Review B. 2008. V. 77. №. 18. P. 184201.
3. *Filinov V. S. et al.* Thermodynamics of hot dense H-plasmas: path integral Monte Carlo simulations and analytical approximations //Plasma Physics and Controlled Fusion. 2001. V. 43. №. 6. P. 743.
4. *Militzer B., Ceperley D. M.* Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma //Physical Review E. 2001. V. 63. №. 6. P. 066404.
5. *Klakow D., Toepffer C., Reinhard P. G.* Semiclassical molecular dynamics for strongly coupled Coulomb systems //The Journal of chemical physics. 1994. V. 101. №. 12. P. 10766-10774.
6. *Knaup M. et al.* Wave packet molecular dynamics simulations of warm dense hydrogen //Journal of Physics A: Mathematical and General. 2003. V. 36. №. 22. P. 6165.

УДК 544.022.346

Молекулярно-динамический анализ процесса порообразования и топологии зацеплений в полимерных нанокompозитах с углеродными нанотрубками

Логунов М.А.^{1,2}, Орехов Н.Д.^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² Объединенный институт высоких температур

Процесс роста пор в полимерных системах зависит от подвижности полимерных макромолекул и их способности распутываться. Свойства полимерных цепей, находящихся в контакте с поверхностью наноразмерного наполнителя, неизбежно отличаются от свойств чистого полимера. Протяженные нановключения, воздействуя на подвижность молекул полимера, создают дополнительные топологические ограничения.

В рамках метода молекулярной динамики исследуется структура полимерного нанокompозита на примере модельной системы полиэтиленовой матрицы с углеродными нанотрубками. В ходе

одноосного деформирования исследуется эволюция объема и числа пор, а с помощью методики расчета примитивного пути [1] анализируется изменение топологии зацеплений полимерных цепочек как для случая чистого полиэтилена, так и для нанокompозита (рисунок 1). Продемонстрировано, что наличие наночастиц замедляет процесс распутывания зацеплений между полимерными цепочками и ускоряет рост нанопор. На основе полученных данных делается попытка связать наблюдаемые изменения в упругих свойствах и динамике образования пор [2], возникающие при добавлении наночастиц, с процессом распутывания межцепочечных зацеплений.

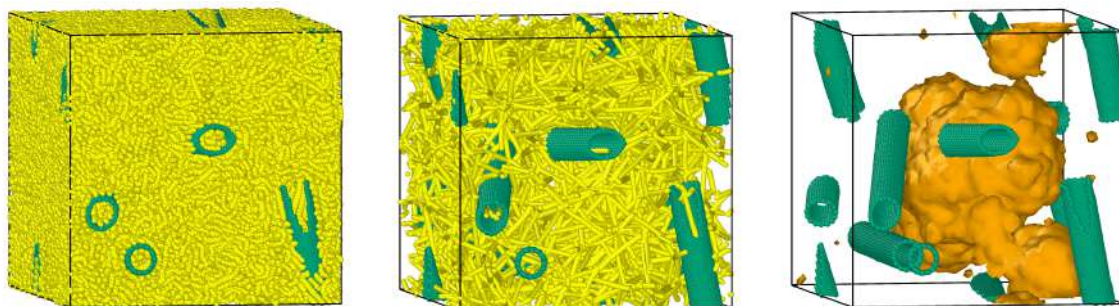


Рис. 1. Иллюстрации примитивного пути и нанопор в нанокompозите.

Литература

1. *Sukurmaran S.K., Grest G.S., Kremer K., Everaers R.* Identifying the primitive path mesh in entangled polymer liquids // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2005 V. 43 N. 8 PP. 917 – 933
2. *Logunov M. A., Orekhov N. D.* Molecular dynamics study of cavitation in carbon nanotube reinforced polyethylene nanocomposite // *Journal of Physics: Conference Series.* – IOP Publishing, 2018. – Т. 946. – №. 1. – С. 012044

УДК 544.636/.638

Молекулярно-динамическое моделирование влияния ионной жидкости в составе электролита на сольватационные механизмы

В.В. Данилова^{1,2}, С.В. Павлов^{2,3}, С.А. Кисленко^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

³Сколковский институт науки и технологий

Целью данной работы является исследование влияния ионной жидкости в составе электролита на гетерогенные процессы в контексте апротонных Li-O₂ аккумуляторов. Такие аккумуляторы рассматриваются научным сообществом как одна из перспективных альтернатив коммерчески успешным сегодня Li-ионным батареям, в виду их высокой теоретической удельной энергоёмкости. В ряде недавних работ отмечаются уникальные характеристики ионных жидкостей в качестве электролитов, обладающих высокой анодной стабильностью, высокой растворимостью кислорода, пониженным потенциалом разложения Li₂O₂ [1]. Открытым остаётся вопрос о механизмах действия ионных жидкостей в таких системах, которые могут быть установлены в рамках компьютерного моделирования. Одной из гипотез, при этом, является гипотеза о сольватационной природе действия ионной жидкости. Работа предполагает исследования сольватационных свойств ионной жидкости Prg14TFSI в составе электролита на основе диметоксиэтана (DME) по отношению к ряду ионов, участвующих как в реакции восстановления кислорода, так и в паразитных процессах.

В процессе выполнения работы был произведён анализ современного состояния литературы в этой области. Обнаружено, что тема влияния ионной жидкости в составе электролитов для апротонных металл-воздушных аккумуляторов актуальна. При этом наблюдается сравнительно небольшое количество экспериментальных работ на эту тему на фоне почти полного отсутствия расчётных работ. Наиболее исследованной экспериментально в этом контексте ионной жидкостью является Prg14TFSI [2], в связи с чем было решено использовать её в расчетах.

Кроме того, в качестве начального шага на пути выполнения проекта исследовалась структура сольватных оболочек вокруг Li⁺ и O₂⁻ в диметоксиэтана (DME). Моделирование производилось с помощью метода классической молекулярной динамики, имплементированного в программный

пакет Gromacs. Для описания межчастичного взаимодействия для всех молекул использовалось полноатомное силовое поле OPLS-AA.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-33-90218.

Литература

1. Liu, Tao, J. Padmanabhan Vivek, Evan Wenbo Zhao, Jiang Lei, Nuria Garcia-Araez, and Clare P. Grey. Current challenges and routes forward for nonaqueous lithium–air batteries. // *Chemical Reviews* (2020).
2. Xie, Jin, Qi Dong, Ian Madden, Xiahui Yao, Qingmei Cheng, Paul Dornath, Wei Fan, and Dunwei Wang. Achieving low overpotential Li–O₂ battery operations by Li₂O₂ decomposition through one-electron processes. // *Nano letters* 15, no. 12 (2015): 8371-8376.

УДК 533.9

Неоднородность колебательных свойств в плазменно-пылевом монослое

И.В. Воронов^{1,2}, В.С. Николаев^{1,2}, А.В. Тимофеев^{2,1}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Пылевая плазма представляет собой ионизированную среду, содержащую частицы конденсированного вещества микронных размеров. Вследствие установления потоков ионов и электронов из плазмы на поверхность пылевых частиц, последние приобретают значительный электрический заряд (до 10^4 элементарных зарядов) и образуют дополнительную заряженную компоненту плазмы [1]. Системы, состоящие из заряженных пылевых частиц, обладают рядом интересных для исследователей свойств. Среди них можно выделить способность к самоорганизации и доступность плазменно-пылевых структур для прямого наблюдения.

Экспериментальные плазменно-пылевые структуры в первом приближении описываются как системы частиц, взаимодействующих по экранированному кулоновскому потенциалу. Удержание таких частиц от разлета обеспечивается с помощью электростатической ловушки. Согласно работе [2], такие системы принципиально неоднородны с точки зрения, как структурных, так и динамических параметров: межчастичного расстояния, а также параметров неидеальности и Линдемманна. Вопрос неоднородности динамических свойств систем частиц, взаимодействующих по экранированному кулоновскому потенциалу в параболической ловушке все еще не исследован в полной мере и вызывает огромный интерес. В данной работе проводится рассмотрение частного случая такой системы, а именно квазидвумерной системы одноименных зарядов в параболической электростатической ловушке, называемой плазменно-пылевым монослоем.

Для исследования монослоя применяется метод численного решения уравнений движения, аналогичный методу молекулярной динамики. Моделирование системы производится с помощью потенциала экранированного взаимодействия Кулона $V(r_{ij}) = \frac{q^2}{r_{ij}} \cdot e^{-r_{ij}/\lambda}$ в параболической электростатической ловушке $U(d_i) = 0,5 \cdot \alpha q d_i^2$, где q — заряд частицы, r_{ij} — расстояние между частицами i и j , d_i — расстояние от центра системы до частицы i , λ — параметр экранирования, α — параметр ловушки, определяемый амбиполярной диффузией, радиальным термофорезом и формой электрода [3]. Для изучения колебательных характеристик моделируются структуры, содержащие от сотен до десятков тысяч частиц.

В данной работе демонстрируется, что вследствие структурной неоднородности конечной системе присуща неоднородность всех колебательных свойств. Отдельно рассматриваются амплитуды, спектры и характерные частоты колебаний частиц, находящихся на разном расстоянии от центра. Обсуждается явление уменьшения характерной частоты колебаний частиц с увеличением их радиального расстояния. Ставится задача сравнения конечных и бесконечных структур с точки зрения характерных частот, спектров и амплитуд колебаний. Для ее решения сравниваются однородные с точки зрения межчастичного расстояния подсистемы конечных структур и бесконечные системы соответствующей подсистемам плотности. Получено удовлетворительное согласие результа-

тов с экспериментом в работе [4] и аналитическими выводами в работе [2]. Проведенное исследование позволяет установить связь колебательных свойств в конечных и бесконечных структурах. Результаты работы важны для изучения фазовых переходов в плазменно-пылевых системах [5].

Литература

1. *Фортвов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Физика неидеальной плазмы — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 528с.
2. *Nikolaev V.S., Timofeev A.V.* Inhomogeneity of a harmonically confined Yukawa system // *Physics of Plasmas*. 2019. V. 26. N. 4. P. 073701
3. *Николаев В.С., Тимофеев А.В.* Влияние параметров тлеющего разряда на среднее межчастичное расстояние в плазменно-пылевых структурах в диапазоне температур от криогенных до комнатной // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155. С. 356.
4. *Wong C., Goree J., Haralson Z.* Einstein Frequency Measurement for a Strongly Coupled Dusty Plasma // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2018. V. 46. N. 4. P. 763-767.
5. *Vaulina O.S., Vladimirov S.V., Petrov O.F.* Criteria of phase transitions in a complex plasma // *Physical Review Letters*. 2002. V. 88. N. 24. P. 245002

УДК 532.5

Одномерная модель фильтрации бинарной смеси алканов с ретроградными свойствами

С.А. Захаров^{1,2}, В.В. Писарев²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Работа посвящена разработке модели одномерной фильтрации двухкомпонентной смеси алканов в пористой среде. Прикладная значимость заключается в исследовании течения газовых конденсатов в естественных пористых средах. Добыча вещества из газоконденсатных месторождений осложнена закупориванием жидкой фазой в следствие нелинейных эффектов, обусловленных комбинацией ретроградных свойств смеси и особенностей многофазной фильтрации. Газовый конденсат в основном состоит из алканов ряда C₁-C₂₀, т.е. ограничивается сверху бензиновыми и керосиновыми фракциями. Согласно термодинамике смесей, в двухфазном равновесии жидкая фаза насыщена тяжёлыми компонентами, газовая – лёгкими. В некоторый момент эксплуатации месторождения однофазное течение вблизи скважины становится двухфазным. При использовании традиционных подходов добычи колоссальное количество жидкой фазы не удаётся извлечь. В то же время, данная фаза представляет наибольший интерес, поскольку содержит жидкие топлива повышенной, в сравнении с нефтями, чистоты. Таким образом, перед промышленностью стоит задача поиска новых методов извлечения.

Наша аналитическая модель основана на работе 2013 года [1]. Следуя данной работе, мы используем систему гидродинамических уравнений для компонентов смеси, приближение Дарси и обобщённое кубическое уравнение состояния [2]. Однако, наша модель содержит ряд существенных отличий.

Во-первых, мы используем другие граничные условия, фиксируя количество смеси на входном участке и давление на выходном. Во-вторых, расчёт термодинамического равновесия мы проводим в свойственной данной задаче VT-постановке (объём и температура). Для этого мы используем алгоритм [3]. Сочетание этих двух отличий избавляет от необходимости переопределять гидродинамическую систему, вводя уравнение на давление, как это сделано в [1].

В работе приводятся результаты численных экспериментов. Главным из них является получение колебательного режима течения. Достигнутый результат качественно совпадает с экспериментальным исследованием 2016 года [4], в котором обнаружен режим течения с незатухающими колебаниями абсолютного расхода. Наши результаты моделирования показывают, что колебания расхода связаны с образованием и выходом жидкой фазы повышенной концентрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-20391).

Литература

1. *Зайченко В.М., Майков И.Л., Торчинский В. М.* Особенности фильтрации углеводородных смесей в пористых средах // ТВТ. 2013. Т. 51, № 6. С. 855–863.
2. *Брусилковский А.И.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.
3. *Jindrová Tereza, Mikyska Jirí.* Fast and robust algorithm for calculation of two-phase equilibria at given volume, temperature, and moles // Fluid Phase Equilibria 2013. V. 353. P. 101–114.
4. *Zaichenko V.M., Molchanov D.A., Torchinskiy V.M.* Experimental study of two-phase filtration regimes of methane–n-pentane mixture // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 774, N. 1.

УДК 533.9

О неоднородности конечных систем заряженных макрочастиц в плазме газового разряда

В.С. Николаев^{1,2}, А.В. Тимофеев^{2,1}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

Термин «плазменно-пылевой кристалл» широко используется для описания упорядоченных конечных систем макрочастиц в плазме газового разряда. Такие системы доступны для прямого наблюдения, фото- и видеосъемки и могут служить полигоном для проверки положений теорий конденсированного состояния и фазовых переходов. Несмотря на более чем 25 лет исследований, соответствующая лабораторным экспериментам фазовая диаграмма плазменно-пылевых систем не получена. Для описания фазовых переходов в первом приближении используются результаты, полученные для бесконечной системы частиц Юкавы без учета конечных размеров лабораторных структур, эффекта аномального разогрева, характерного для пылевой плазмы. Этими особенностями обусловлена мотивация данной работы.

Рассмотрены двумерные и трехмерные конечные системы из макрочастиц, взаимодействующих по экранированному кулоновскому потенциалу в поле удерживающей параболической ловушки. Учтен эффект аномального разогрева, выраженный в отрыве кинетической энергии макрочастиц от кинетической энергии частиц фоновой среды [1]. На основании аналитических методов и моделирования показано, что такие системы принципиально неоднородны с точки зрения структурных, динамических свойств и фазового состояния. Неоднородность их плотности приводит к неоднородным радиальным профилям амплитуды тепловых колебаний частиц, параметров Линдемманна и неидеальности [2]. Выявлено сильное влияние степени аномального разогрева на характер неоднородности структурных и динамических свойств [3]. Следовательно, параметры таких систем должны рассчитываться в локальном приближении, а не за счет усреднения по всей системе.

Впервые продемонстрирована возможность протекания нескольких неоднородных сценариев плавления в двумерных системах заряженных частиц в гармонической ловушке. Предсказаны три сценария сосуществования фаз в зависимости от величины аномальной кинетической энергии частиц в системе. Получено согласие теоретических результатов с экспериментальными данными по неоднородности пылевого монослоя в плазме тлеющего разряда постоянного тока.

Работа была поддержана грантом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

Литература

1. *Norman G. E., Stegailov V. V., Timofeev A. V.* Anomalous kinetic energy of a system of dust particles in a gas discharge plasma // J. Exp. Theor. Phys. 2011. V. 113. P. 887-900.
2. *Nikolaev V. S., Timofeev A. V.* Inhomogeneity of a harmonically confined Yukawa system // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. P. 073701.
3. *Timofeev A. V., Nikolaev V. S., Semenov V. P.* Inhomogeneity of Structural and Dynamic Characteristics of Dusty Plasma in a Gas Discharge // J. Exp. Theor. Phys. 2020. V. 130. P. 153-160.

Поверхностное натяжение межфазных границ углеводородов

Д.Ю. Ленёв^{1,2}, В.В. Писарев^{3,1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

³Высшая школа экономики (национальный исследовательский университет)

Методом молекулярной динамики исследуется поверхностное натяжение смеси углеводородов. Поверхностное натяжение играет значительную роль при извлечении газа из пористой среды, поскольку оно может сильно увеличить давление в поре, что приведет к её закупориванию [1].

Создается двухфазная система, состоящая из жидкой пленки в центре моделируемой ячейки и окружающего её газа. Моделирование производится при постоянной температуре, равной 250 К. Смесь доводится до нужного давления, равного давлению насыщенного пара, растяжением вдоль оси x , перпендикулярной поверхности пленки. Далее объём фиксируется, и проводится моделирование в течение 15 нс, во время которого происходит выход на равновесие и дальнейший расчет параметров.

«Сырыми» данными, получаемыми в расчёте, являются усреднённые давления по каждой из осей и зависимости плотности и усредненного напряжения от координаты x (рис. 1). Дальнейшая обработка происходит через интегрирование зависимостей по формуле [2]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (P_N(x) - P_T(x)),$$

где γ – поверхностное натяжение, $P_N(x) = P_x(x)$ – давление, нормальное к межфазным поверхностям, $P_T(x) = (P_y(x) + P_z(x))/2$ – давление, направленное вдоль межфазных поверхностей, равное среднему арифметическому давлений по осям y и z . Цифра 2 в знаменателе показывает количество поверхностей. Далее результаты сравниваются через с расчетом поверхностного натяжения, полученного по формуле, являющейся преобразованной предыдущей формулой:

$$\gamma = \frac{L_x}{2} \left(\langle P_x \rangle - \frac{[\langle P_y \rangle + \langle P_z \rangle]}{2} \right),$$

где L_x – длина моделируемой ячейки в направлении оси x , $\langle P_x \rangle, \langle P_y \rangle, \langle P_z \rangle$ – усредненные вдоль оси x давления в направлениях осей x, y и z .

Производится сравнение с экспериментом [3], где получено значение поверхностного натяжения для этана при давлении насыщенного пара. Получено сходство по порядку величины. Вероятная причина расхождения заключается в необходимости учесть дальнедействующие поправки к расчёту сил.

Работа поддержана грантом РФФ-17-79-20391

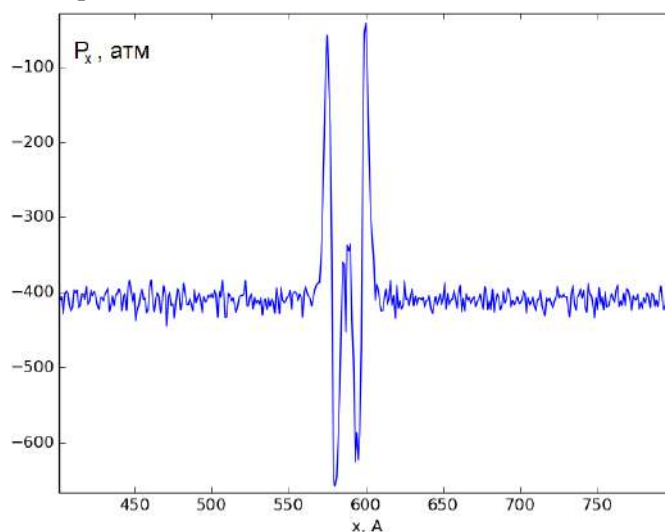


Рис. 1. Зависимость усредненного по времени давления, нормальное к межфазным поверхностям от координаты x .

Литература

1. *W. Li, Zh. Jin.* Molecular dynamics simulations of natural gas-water interfacial tensions over wide range of pressures // *Fuel*. 2019. V. 236 P. 480–492
2. *M. P. Allen and D. J. Tildesley,* Computer Simulation of Liquids. New York: Oxford University Press, 2017. p. 641
3. *Soares, V.A.M.; Almeida, B.J.V.S.; McLure, I.A.; Higgins, R.A.,* Surface tension of pure and mixed simple substances at low temperature // *Fluid Phase Equilibria*, 1986, V. 32, p. 9-16

УДК 548.33

Поиск сокристаллов CL-20 с помощью эволюционного алгоритма USPEX

Д.М. Снитовец¹, И.А. Круглов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова

В настоящее время энергетические материалы играют важную роль во многих сферах: в военной и горнодобывающей промышленности, при строительстве и запуске ракет. Одна из основных проблем при поиске новых энергетических материалов — снижение чувствительности с сохранением высоких значений калорийности и скорости детонации. Решением этой проблемы может стать получение сокристаллов известных взрывчатых веществ [1].

В данной работе был проведён поиск сокристаллов гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) с использованием эволюционного алгоритма USPEX [2,3]. Релаксация структур осуществлялась при помощи потенциала ReaxFF в рамках программного пакета LAMMPS. Исследованы системы на основе CL-20 с диоксидом азота и 1,4-динитропиперазином. Характеристики полученных сокристаллов уточнены с помощью теории функционала плотности с дисперсионными поправками (DFT-D3), реализованного в программном пакете VASP. В рамках работы было выполнено сравнение основных параметров найденных структур с кристаллами чистого CL-20, а также была проанализирована возможность применения и синтеза полученных сокристаллов.

Литература

1. *Pakhnova M., Kруглов I., Yanilkin A., Oganov A.R.* Search for stable cocrystals of energetic materials using the evolutionary algorithm USPEX // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. N. 29. P. 16822-16830.
2. *Glass C.W., Oganov A.R., Hansen N.* USPEX — Evolutionary crystal structure prediction // *Computer physics communications*. 2006. V. 175. N. 11-12. P. 713-720.
3. *Zhu Q., Oganov A.R., Glass C.W., Stokes H.T.* Constrained evolutionary algorithm for structure prediction of molecular crystals: methodology and applications // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2012. V. 68. N. 3. P. 215-226.

УДК 548.33

Предсказания свойств энергетических материалов методами машинного обучения

М.С. Пахнова

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н.Л. Духова (ВНИИА)

Работа посвящена построению регрессионной модели для предсказания калорийности взрывчатых веществ (ВВ). Исходная открытая база данных была взята из статьи [1] и насчитывает 307 энергетических молекул. Для каждого ВВ известны следующие характеристики: название, молекулярная формула, smiles, плотность, энтальпия газообразования, энтальпия сублимации, энергия взрыва. В используемой базе данных было выделено несколько химических классов энергетических молекул согласно их «триггерным» связям:

- *Unst.* Все соединения, лишённые нитрогруппы. Азиды, дифтораминаы, диазофенолы, тетразолы, триазольные соединения. Фуразаны и фуроксаны не входят в эту категорию, так как они относительно стабильные.
- *O* — NO_2 Эфиры азотной кислоты.

- $N - NO_2$ Нитроамины.
- $C - NO_2$ Соединения с алифатическими группами $C - NO_2$, нитроалканы.
- $5mAr$ Соединения с пятичленными ароматическими кольцами, фуразаны и фу-роксаны.
- NAC Все нитро ароматические соединения.

В результате анализа исходной БД было доказано, что калорийность у некоторых химических классов статистически значимо больше, чем у других. Это означает, что на основе фрагментарные дескрипторов возможно построение модели машинного обучения (ML) для прогнозирования калорийности. По smiles каждой молекулы рассчитывались следующие характеристики:

- Вектор химических связей.

$$x_{\text{хим.связи}} = [N:N, C:N, C:C, C-N, N-O, N=O, H-N, C-H, N=N, C-O, N\#N, C-C, N-N, F-N, C-Cl, C=C, C\backslash\backslash C, C\backslash C, C=O, C=N, C\#C, C\backslash N, C\backslash N, N\backslash N, C\#N, H-O, C-F, N:O, C:O, N\backslash O],$$
 где ‘-’ одинарная, ‘=’ двойная (‘\’ цис, ‘\’ транс), ‘#’ тройная, ‘:’ ароматическая связи
- Вектор функциональных групп.

$$x_{\text{функ.группы}} = [n_C, n_N, n_O, n_F, N=O, N-O-C, C=O, C-O-H, \frac{n_N}{n_C}, C-N-O_2, N-N-O_2, O-N-O_2, C-N=N, N-N=N, C=N-O, C-N-H_2, C-N(O)-C, C-F, C=N-F]$$
- Кислородный баланс (OB).

Чтобы получить модель, предсказывающую калорийность, необходимо сначала определить оптимальные дескрипторы. В Таблице 1 приведены метрики качества модели (MAE – средний модуль ошибки, RMSE – корень суммы квадратичной ошибки, R^2 – коэффициент детерминации, r – коэффициент корреляции Пирсона), предсказывающей калорийность с использованием разных дескрипторов. Оптимальным дескриптором для предсказания энергетических свойств является вектор-признаков на основе химических связей и кислородного баланса.

Далее осуществлялся подбор моделей ML, которые наиболее точно предсказывают калорийность для ВВ, основываясь на фрагментарных признаках. Изучались следующие модели: Kernel Ridge Regression (KRR) - ядерная линейная регрессия с L2-регуляризацией, SGDRegressor - регрессия методом градиентного спуска с L2 - регуляризацией, SVR (Kernel) - метод опорных векторов с ядрами, kNN - метод k ближайших соседей, GBRT - градиентный бустинг на случайном лесе, ANN - искусственная нейронная сеть. Метрики качества исследуемых моделей представлены в Таблице 2. Наиболее оптимальная модель для предсказания калорийности - Kernel SVR с Гауссовым ядром.

Итоговая модель может предсказывать энергетические характеристики с точностью до 5% (Рис. 3). Далее с помощью итоговой модели проводился виртуальный скрининг с целью поиска энергетических молекул, обладающих наиболее высокой калорийностью. Для этого использовалась база данных GBD-13 [2], которая является самой большой свободно доступной базой данных малых молекул на сегодняшний день. В результате виртуального скрининга были обнаружены молекулы, производные которых являются высокоэнергичными ВВ (пример: 5-Нитротетразол, Нитротетразин).

Вектор признаков	MAE_{train}	MAE_{test}	$RMSE_{test}$	R^2_{train}	R^2_{test}	r_{train}	r_{test}
OB	0.35	0.37	0.47	0.31	0.20	0.33	0.26
Химические связи& OB	0.02	0.16	0.25	0.94	0.77	0.94	0.78
Функциональные группы& OB	0.12	0.28	0.45	0.89	0.46	0.89	0.48

Таблица 1. Метрики качества. Поиск оптимального дескриптора

Модель ML	MAE_{train}	MAE_{test}	$RMSE_{train}$	$RMSE_{test}$	R^2_{train}	R^2_{test}
KRR	0.05	0.19	0.10	0.26	0.97	0.76
SGDRegressor	0.21	0.21	0.30	0.33	0.48	0.45
SVR	0.11	0.16	0.20	0.22	0.86	0.83

kNN	0.01	0.23	0.07	0.36	0.99	0.59
GBRT	0.03	0.17	0.03	0.22	0.99	0.81
ANN	0.21	0.22	0.32	0.33	0.63	0.60

Таблица 2. Метрики качества. Поиск оптимальной модели

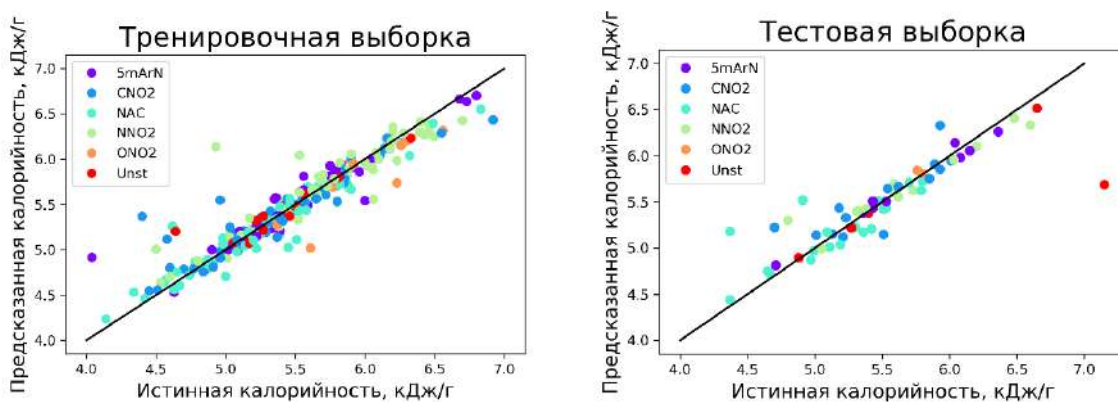


Рис. 3 Зависимость предсказанной величины калорийности от истинной для тренировочной (справа) и тестовой (слева) выборки.

Литература:

1. *Didier M.* Sensitivity of Energetic Materials: Theoretical Relationships to Detonation Performance and Molecular Structure // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56 P. 8191.
2. *Blum L.C., Reymond J.L.* 970 Million Druglike Small Molecules for Virtual Screening in the Chemical Universe Database GDB-13. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131 P. 8732.

УДК 544.142.4

Расчет структуры наиболее стабильных гетеродимеров метилбензимидазол-2-ил-карбамата

С.В. Артоболевский, Д.Е. Махров, О.А. Алаторцев, М.В. Венер

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Проблема поиска эффективного и безопасного фунгицида для нужд сельского хозяйства остается открытой уже в течение многих десятилетий [1]. В качестве одного из таких препаратов в настоящее время используется метилбензимидазол-2-ил-карбамат, более известный как карбендазим или CRB (рис.1), соединение из класса бензимидазолов. Несмотря на то, что он удовлетворяет большинству современных экологических требований, низкая растворимость карбендазима в воде [2] существенно ограничивает возможности его использования. Решение данной проблемы важно для сельского хозяйства: оно внесет свой вклад в укрепление продовольственной безопасности Российской Федерации и развитие данного сектора экономики.

Нами был предложен метод решения поставленной задачи посредством исследования сильных межмолекулярных нековалентных взаимодействий между активными центрами карбендазима (CRB) и коформеров – веществ, способствующих повышению растворимости рассматриваемого соединения [3]. Механизм действия коформера состоит в ингибировании образования связей «карбендазим – растворитель» посредством комплексообразования [3]. Перспективными коформерами являются дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, малеиновая, фумаровая и глутаровая. Они удовлетворяют следующим требованиям: наличие удобных активных центров, отсутствие канцерогенного и мутагенного эффектов, хорошая растворимость в воде.

Для определения наиболее устойчивого гетеродимера «CRB-дикарбоновая кислота» был проведен расчёт энергии всех возможных структур с различными коформерами. При этом использовался метод Кона-Шэма (B3LYP/6-31G**), а полярный растворитель (вода) учитывался в континуальном приближении (модель PCM). У всех дикарбоновых кислот наиболее стабильной оказалась структура с двумя Н-связями, образующими восьмичленный Н-хелатный цикл.

Основное внимание уделялось геометрическим параметрам, частотам и ИК-интенсивностям колебаний двух межмолекулярных связей $O \dots H \dots N$. Было обнаружено, что во всех гетеродимерах реализуются короткие, практически линейные межмолекулярные Н-связи: расстояние $O \dots N$ в Н-связи, образованной ОН-фрагментом карбоксильных групп кислот, не превышает 2.68 Å. У Н-связи, образованной С=О-группой, расстояние $O \dots N$ не превышает 2.86 Å (структура «CRB-щавелевая кислота»).

Строение и спектральные свойства гетеродимера с малеиновой кислотой принципиально отличаются от строения и свойств структур с другими кислотами (рис. 2). В гетеродимере «CRB-малеиновая кислота» происходит переход протона от COOH группы кислоты к молекуле CRB. В результате взаимодействия катиона CRB с малеат-ионом сила двух межмолекулярных Н-связей резко возрастает по сравнению с Н-связями в других гетеродимерах, в которых взаимодействуют нейтральные молекулы CRB и дикарбоновых кислот без внутримолекулярной связи $O-H \dots O$.

В результате полного переноса протона теоретический ИК-спектр структуры «CRB-малеиновая кислота» в области $2000 - 3000 \text{ см}^{-1}$ отличается от ИК-спектров гетеродимеров других кислот. Система «CRB - малеиновая кислота» стабилизируется за счет связей $-O \dots H-N^+$ и $N-H \dots O$; в результате наибольшей ИК-интенсивностью обладает **синхронное валентное колебание групп N-H и +N-H, сильно взаимодействующее с ОН валентным колебанием внутримолекулярной связи $O-H \dots O$** (рис. 2б). У гетеродимеров других дикарбоновых кислот наибольшей ИК-интенсивностью обладает ОН валентное колебание связи $O-H \dots N$ (рис. 2а).

Экспериментальные данные подтвердили изначальные предположения [4] о критически важной роли внутримолекулярной водородной связи в стабилизации гетеродимеров. Структура «CRB – малеиновая кислота» была синтезирована специалистами ИХР РАН и изучена в работе [5]. Отметим, что представленный метод поиска наилучших коформеров является весьма общим.

Таким образом, в результате проведенной работы были предсказаны и получены кристаллические гетеродимеры «карбендазим – малеиновая кислота», обладающие существенно большей растворимостью в воде [5] по сравнению с карбендазимом. Синтезированная структура может служить непосредственной основой для создания практически ценных форм фунгицида карбендазима для нужд сельского хозяйства, промышленности и здравоохранения страны.

Выполненная работа является ценным вкладом в исследования, которые проводятся в рамках гранта РФФИ № 19-73-10005 «Дизайн и исследование новых многокомпонентных кристаллических форм антигельминтных лекарственных соединений. Совместное применение экспериментальных подходов и методов молекулярного моделирования», руководитель – Суров А.О. (ИХР РАН).

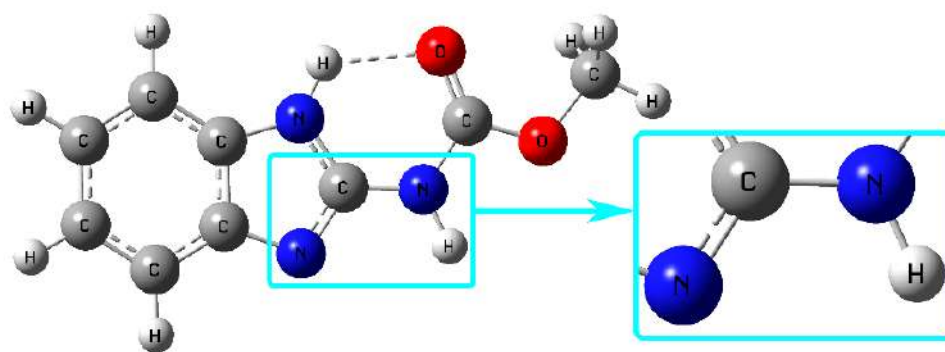


Рис.1. Метилбензимидазол-2-ил-карбамата (карбендазим) и его главный активный центр нейтральные молекулы CRB и дикарбоновых кислот без внутримолекулярной связи $O-H \dots O$.

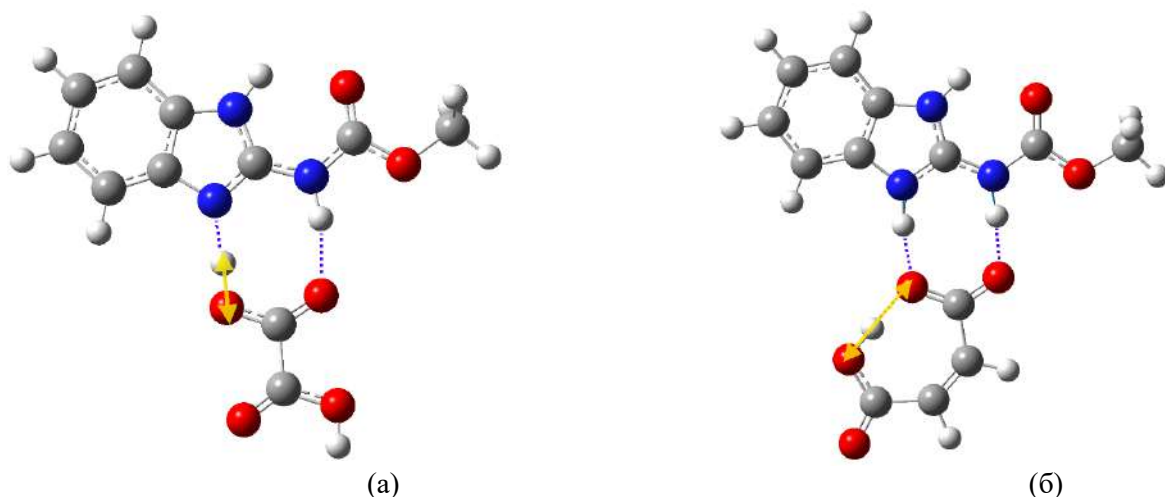


Рис. 2. Структура гетеродимеров и векторы смещений валентных колебаний O...H...N фрагментов, обладающих наибольшей ИК-интенсивностью: а) «CRB - щавелевая кислота» (2030 см^{-1}), б) «катион CRB - малеат-анион» (2700 см^{-1})

Литература

1. Давлетов Р. Д., Чикишева Г. Е., Галияхметов Р. Н., Поиск экологически менее вредных фунгицидов в ряду производных бензимидазола // – Уфа: Башкирский химический журнал, Т.17, №2, – С.28-32, - 2010.
2. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25429#section=Solubility> (Дата обращения: 12.10.2020).
3. Barua H., Gunnam A., Yadav B., An ab initio molecular dynamics method for cocrystal prediction: validation of the approach // CrystEngComm. – 2019. – №21. – С. 7233.
4. Артоболевский С.В., Махров Д.Е., Алаторцев О.А., Венер М.В., Межмолекулярные нековалентные взаимодействия: обнаружение эффекта усиления водородной связи в различных гетеродимерах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXXIV, №2 (225). – М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 71 с.
5. Voronin A.P., Surov A.O., Churakov A.V., Parashchuk O.D., Rykounov A.A., Vener M.V., Combined X-ray Crystallographic, IR/Raman Spectroscopic, and Periodic DFT Investigations of New Multicomponent Crystalline Forms of Anthelmintic Drugs: A Case Study of Carbendazim Maleate // Molecules. 2020. №25 (10)386.

УДК 538.931

Расчет коэффициента диффузии нанометровых полостей в ОЦК железе методом неравновесной молекулярной динамики

К.В. Юшин, А.С. Антропов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Объединённый институт высоких температур РАН

Диффузия газонаполненных пузырей в материалах ядерных реакторов имеет большое значение для ядерной энергетики. В данной работе рассматривается процесс диффузии пустот нанометровых размеров в кристаллической решетке ОЦК железа. Одним из факторов подавления диффузии пузырей является наличие граней у пузыря. Существуют две основные теоретические модели диффузии пузырей. В классической теории [1] определяющим скорость процессом является поверхностная самодиффузия, в теории Бира [2] – скорость образования террас из атомов на гранях пузыря. В данной работе методом классического атомистического моделирования проверяется применимость каждой из теорий в ОЦК железе.

ОЦК железо интересно с практической точки зрения, как приближение к ферритным сталям, используемым в оболочках ТВЭЛов. Для моделирования использовался межатомный потенциал ЕАМ для железа [3]. Моделирование диффузии пузырей производилось методом движения в градиенте давления [4].

При моделировании данным методом нижний слой атомов фиксируется, ко всем остальным атомам ячейки перпендикулярно замороженному слою прикладывается сила f . Температура поддерживалась постоянной с помощью термостата, применённого к атомам вне цилиндрической области с пузырьком. Так исключается влияние термостата на процесс диффузии.

Получены следующие результаты:

1) Посчитаны коэффициенты диффузии пузыря радиусом $R = 12 \text{ \AA}$ при температурах 1300 К, 1400 К и 1500 К. График зависимости коэффициента диффузии от температуры представлен на рис. 1.

2) Посчитана энергия активации процесса диффузии для данного радиуса пузыря — 1.7 эВ.

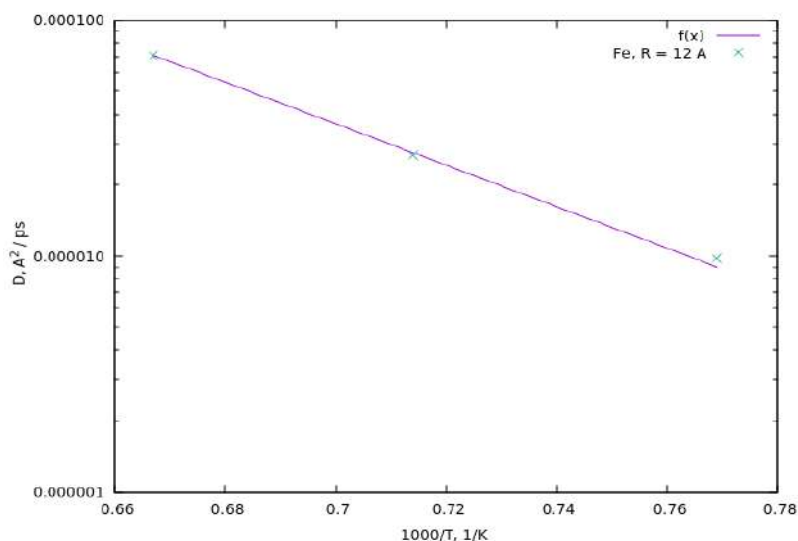


Рис. 1 График зависимости коэффициента диффузии пузыря в ОЦК железе, $R = 12 \text{ \AA}$.

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #18-08-01495).

Литература

1. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. – М.:Металлургия, 1971. – 345 с.
2. Beere W., Reynolds G.L. Rate controlling nucleation and diffusion processes in faceted inert gas bubbles and voids. Т. 20, No. 7. – Acta Metallurgica, 1972 – p. 845-848.
3. M.I. Mendeleev, S. Han, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, D.Y. Sun, Asta M. (2003). Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. Vol. 83, No.35 Philosophical Magazine, 2003 – p. 3977-3994.
4. Антропов А.С. Диффузия нанопузырей в ГЦК алюминии. Т. 112, вып. 5 – Письма в ЖЭТФ, 2020 – с. 325-331.

УДК 544.35.03

Свойства водного раствора диоксана. Метод молекулярной динамики

И.К. Бакулин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Объединённый институт высоких температур РАН

Одним из перспективных направлений разработки источников возобновляемой энергии являются проточные редокс элементы. Ключевой компонент таких систем представляет собой полимерную мембрану, через которую осуществляется ионный ток электролитов. Метод молекулярной динамики позволяет исследовать процессы переноса в этих системах, однако для его применения необходимо удостовериться, что выбранное силовое поле корректно описывает взаимодействие компонентов системы.

В настоящей работе проверяется взаимодействие полимер-вода в ряде существующих моделей на примере водного раствора 1,4-диоксана. Рассматривается модель Смита [1], а также усовершенствованная модель OPLS-AA[2] в комбинации с моделями воды TIP4P 1983, 2004 и 2005

годов[3-5]. Отличительной особенностью модели Смита является наличие дополнительного слагаемого в энергии взаимодействия атомов, описывающее водородные связи между диоксаном и водой:

$$U^{HB}(r) = -A^{HB} \exp(-B^{HB}r), \quad (5)$$

где r – расстояние между кислородом диоксана и водородом воды, A^{HB}, B^{HB} – параметры потенциала.

Верификация проводится посредством сравнения расчетных значений плотности, энтальпии растворения и вязкости раствора с экспериментальными данными [6-7]. Энтальпия растворения рассчитывается по формуле:

$$\Delta H = H_{solv} - \chi_d H_d - (1 - \chi_d) H_w, \quad (6)$$

где H_{solv}, H_d, H_w – энтальпии раствора, чистого диоксана и чистой воды соответственно,

χ_d – мольная доля диоксана. Вязкость раствора определяется с помощью метода Грина-Кубо:

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{k_B T} \int_0^t dt' \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t') \rangle, \quad (7)$$

где V – объем системы, T – температура, P_{xy} – недиагональные элементы тензора напряжений. Аппроксимация автокорреляционной функции осуществляется по формуле [8]:

$$\eta(t) = A\alpha\tau_1(1 - \exp^{-t/\tau_1}) + A(1 - \alpha)\tau_2(1 - \exp^{-t/\tau_2}), \quad (8)$$

где $A, \alpha, \tau_1, \tau_2$ – параметры аппроксимации.

Усреднение энтальпий компонентов раствора проводилось по трем независимым траекториям длиной 3 нс каждая. Усреднение автокорреляционных функций проводилось по 18 независимым траекториям длиной 0.6 нс каждая. Расчеты проводились в программном пакете LAMMPS.

На рис. 1 представлены результаты расчетных значений энтальпий растворения и вязкостей водного раствора диоксана в рассматриваемых моделях, а также экспериментальные данные. Зелеными треугольниками обозначена модель Смита, остальные символы отвечают за модель OPLS в комбинации с моделями воды TIP4P 1983, 2004 и 2005 годов. Модель Смита практически точно описывает энтальпию растворения, имея небольшие отклонения в области малых концентраций диоксана, в то время как модель OPLS не в состоянии адекватно воспроизвести экспериментальные данные. В случае с вязкостью наблюдается похожая картина: модель Смита заметно ошибается в области малых мольных долей, тогда как модель OPLS отклоняется в среднем в два раза от эксперимента. Таким образом, дополнительное описание водородных связей в модели Смита позволяет с хорошей точностью воспроизвести свойства водного раствора диоксана. Эта модель может быть использована в дальнейшем изучении процессов переноса в проточных редокс элементах, тогда как более новая модель OPLS не подходит для этой задачи.

Расчеты поведены на суперкомпьютере Фишер ОИВТ РАН. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту #18-19-00734. Автор благодарит Кондратюка Н.Д., Ланкина А.В. и Нормана Г.Э. за продуктивные научные дискуссии и наставления.

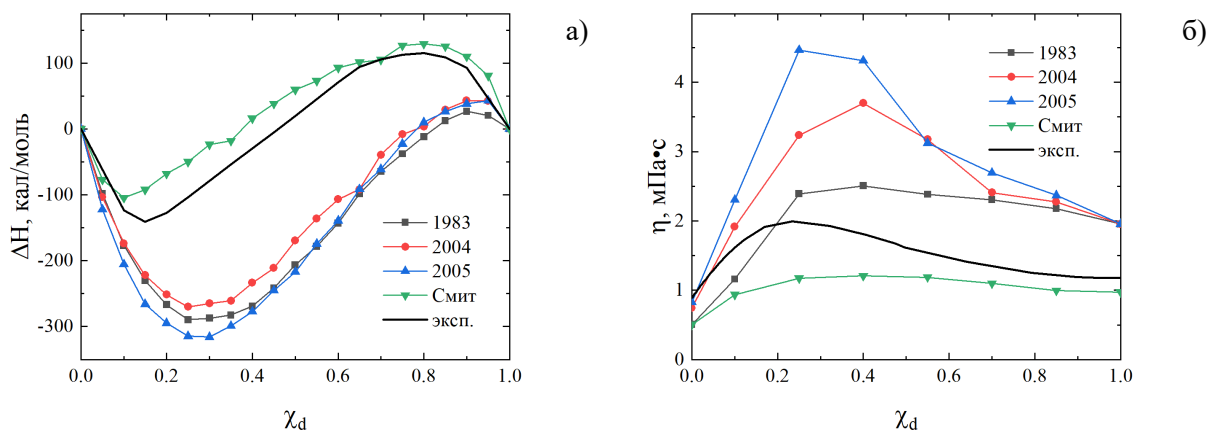


Рис. 1. Сравнение рассчитанных энтальпий растворения (а) и вязкостей (б) водного раствора диоксана в рассмотренных моделях с экспериментальными значениями.

Литература

1. *Smith, G.D., Borodin, O. and Bedrov, D.* A revised quantum chemistry-based potential for poly (ethylene oxide) and its oligomers in aqueous solution // *J. Comput. Chem.* 2002. V. 23(15) P. 1480.
2. *Dodda, L.S., Cabeza de Vaca, I., Tirado-Rives, J. and Jorgensen, W.L.* LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands // *Nucleic Acids Res. Spec. Publ.* 2017. V. 45(W1). P. W331.
3. *Jorgensen, W.L., Chandrasekhar, J., Madura, J.D., Impey, R.W. and Klein, M.L.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79(2). P. 926.
4. *Horn, H.W., Swope, W.C., Pitner, J.W., Madura, J.D., Dick, T.J., Hura, G.L. and Head-Gordon, T.* Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120(20). P. 9665.
5. *Abascal, J.L. and Vega, C.* A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123(23). P. 234505.
6. *Goates, J.R. and Sullivan, R.J.* Thermodynamic properties of the system water-p-dioxane // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62(2). P. 188.
7. *Besbes, R., Ouerfelli, N. and Latrous, H.* Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of 1, 4 dioxane with water at T= 298.15 K // *J. Mol. Liq.* 2009. V. 145(1). P. 1.
8. *Zhang, Y., Otani, A. and Maginn, E.J.* Reliable viscosity calculation from equilibrium molecular dynamics simulations: A time decomposition method // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11(8). P. 3537.

Секция нанотехнологий и нанoeлектроники

Председатель: П.А. Тодуа (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой)

Зам. председателя: В.В. Иванов (д.ф.-м.н., член-корр. РАН)

Секретарь: Р. Киртаев

Дата: 26.11.2020 и 27.11.2020 Время: 10:00

УДК 53.097

Исследование влияния верхней границы раздела на электрические параметры устройств резистивной памяти на основе TiN/SiO_x/Pt

И.А. Мутаев, А.В. Зенкевич

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Исследовано влияние энергии конденсирующихся частиц при формировании верхнего электрода Pt на электрические характеристики ячеек резистивной памяти на основе Pt/SiO_x/TiN. Показано, что это параметр определяет образование дефектов на верхней границе раздела, что в дальнейшем влияет на электрофизические характеристики.

Ключевые слова: резистивная память, мемристор, оксид кремния, плазмохимическое осаждение, граница раздела, импульсное лазерное осаждение, активный электрод, платина.

Память на эффекте обратимого резистивного переключения (ReRAM) является одной из перспективных технологий энергонезависимой памяти. Функциональной основой ячейки ReRAM (мемристора) является МИМ-структура, где в качестве изолятора могут использоваться различные материалы, в которых наблюдается обратимый пробой. Среди таких материалов, тонкопленочные слои SiO_x полностью совместимы с КМОП-технологией, и поэтому являются привлекательными для использования в технологии ReRAM.

К настоящему времени имеется достаточно подробное описание влияния толщины SiO_x, параметров его роста, стехиометрии, а также материалов и морфологии нижнего электрода на электрофизические свойства [1, 2]. Однако влияние параметров нанесения верхнего электрода и, как следствие, верхней границы раздела не до конца изучено. В данной работе исследовалось влияние энергии конденсирующихся частиц на параметры границы раздела Pt/SiO_x и, как следствие, электрофизические свойства резистивных устройств, в частности напряжений электроформовки и токов утечки, путем изменения плотности энергии лазерного излучения в ходе лазерной абляции Pt.

Нижний электрод TiN толщиной 100 нм наносился магнетронным осаждением. Функциональный слой SiO_x (~15 нм) осажден плазмохимическим методом с использованием смеси SiH₄|Ar (5%), N₂ и N₂O при температуре T = 250 °C. Площадь контактов ~ 20 мкм².

Верхний электрод из Pt осаждался с энергиями лазерных импульсов 35, 75 и 120 мДж на мишени Pt. Для ИЛО энергия частиц распыляемого материала пропорциональна квадратному корню плотности мощности лазерного излучения [3]. Пересчет энергии импульсов в энергию частиц дает 50, 75, 95 эВ соответственно. На изготовленных таким образом ячейках проводилось исследование значений токов утечки в исходных устройствах и эффекта обратимого резистивного переключения.

На изготовленных устройствах удалось добиться 2,5×10⁵ последовательных переключений с R_{ВЫКЛ}/R_{ВКЛ} ≥ 10 (Рис. 4).

Проведенное моделирование для данных энергий частиц показывают отличия в глубине проникновения частиц (20 – 30 Å) и значительное отличие в количестве сгенерированных дефектов в пленке (0,2 – 0,7 Å⁻¹ ion⁻¹).

На **Ошибка! Источник ссылки не найден.**,а показаны ВАХ устройств с электродом Pt, с сформированным при различных энергиях конденсирующихся частиц. На **Ошибка! Источник ссылки не найден.**,б показано кумулятивное распределение вероятностей токов утечки исходных

устройств при напряжении 0,5 В для 100 ячеек. При увеличении энергии частиц возрастают токи утечки. Вместе с тем, при увеличении энергии конденсирующихся частиц Pt с 50 до 95 eV наблюдается снижение напряжений формовки с 4,1 до 3,2 В. Из данных электрофизических измерений на устройствах Pt/SiOx/TiN можно сделать однозначный вывод о зависимости электрических параметров резистивных устройств от энергии конденсирующихся атомов Pt.

Итогом данной работы является обнаружение зависимости токов утечки и напряжений формовки от энергий осаждающихся частиц верхнего электрода за счет модификации границы раздела Pt/SiOx. Мы объясняем это образованием вакансий на границе раздела при более высоких энергиях конденсирующихся частиц верхнего электрода. Электроформовка упрощается за счет дрейфа вакансий в слой диэлектрика. Полученные результаты указывают на важность свойств верхней границы раздела на работу мемристорных устройств.

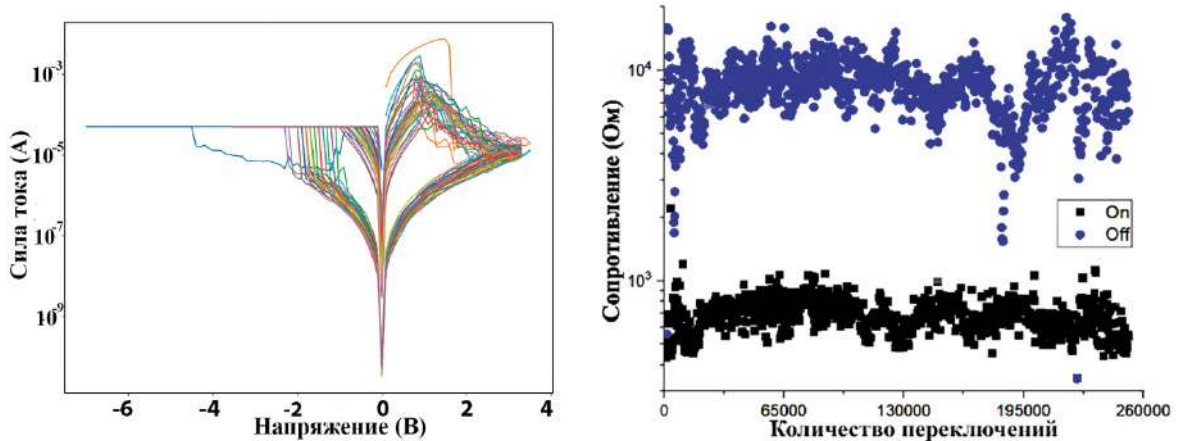


Рис. 4. ВАХ 30 последовательных переключений в режиме развертки и $2,5 \times 10^5$ переключений в импульсном режиме

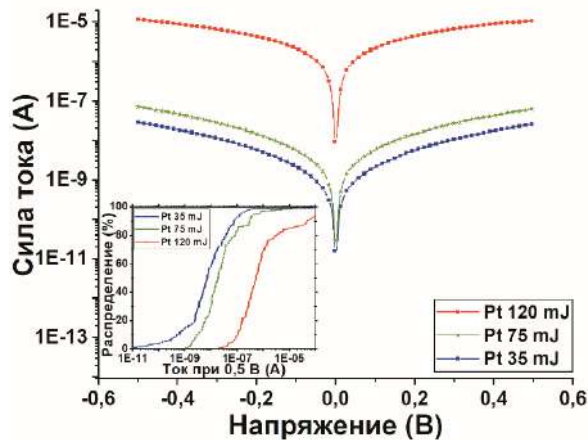


Рис. 5. Усредненные токи утечки в резистивных структурах в зависимости от энергии конденсирующихся частиц Pt (на вставке- распределение токов утечки при напряжении 0,5 В).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-00337-20-03, проект FSMG-2020-0001)

Литература

1. Pan F, Chen C., Wang Z.S., Yang Y.C., Yang J., Zeng F. Nonvolatile resistive switching memories-characteristics mechanisms and challenges // Progress in Natural Science: Materials International, 2010. – Т. 20. – с. 1-15.
2. Ambrosi E., Bricalli A., Laudato M., Ielmini D. Impact of oxide and electrode materials on the switching characteristics of oxide ReRAM devices // Faraday Discuss., 2019. – Т. 213. – с. 87-98.
3. Zenkevitch, A. et al. CEMS Study of the Interface Formation in the Fe-Si System during PLD // Physica Status Solidi (b), 2000. – Т. 222. – Вып. 1. – с. 279–294.

Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации на процессы электроформовки и резистивного переключения элемента ReRAM

О.О. Пермякова^{1,2}, А.В. Мяконьких^{1,2}, К.В. Руденко^{1,2}, А.Е. Рогожин^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН

Одной из наиболее перспективных технологий на замену DRAM памяти является энергонезависимая ReRAM память. Одним из основных преимуществ является высокая масштабируемость. Другим преимуществом такой памяти является скорости переключения между состояниями ~ 5 нс [1]. Наиболее надежными показали себя элементы ReRAM на основе оксидов переходных металлов - OxRAM [2]. Основным недостатком элемента OxRAM является необходимость процесса электроформовки, во время которого происходит формирование проводящего филамента. Процесс электроформовки также затрудняет применение элементов ReRAM в ИС. В данной работе предлагается использовать плазменно-иммерсионную ионную имплантацию (ПИИИ) для создания структур не требующих процесса электроформовки. Далее рассмотрено влияние ПИИИ ионов инертных газов с энергией 5 кэВ на процессы электроформовки и резистивного переключения в структуре Pt/HfO₂(10нм)/TaN(5нм)/TiN.

Структуры были сформированы методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения (АСО). В качестве прекурсоров для АСО оксида гафния был использован ТЕМАН и плазма кислорода. А в качестве прекурсоров для АСО нитрида тантала был использован ТВТДЕТ и плазма водорода. Затем через теньевую маску методом магнетронного распыления наносился слой Pt, при этом площадь контактов составляла 0,02 мм². Перед нанесением Pt часть структур подвергалась ионной имплантации Ne⁺, Ar⁺ или Kr⁺ с энергией 5 кэВ и дозой 10¹² см⁻².

Вольтамперные характеристики (ВАХ) структуры с общим электродом измерялись с использованием системы Keithley 4200-SCS. Измерение ВАХ производилось в диапазоне от -1 В до 1 В. ВАХ для 10 ячеек каждого типа структур (исходная, после имплантации Ne⁺ и Ar⁺) были получены в течение 100 циклов переключения.

ВАХ структур имели вид представленный на рис. 1. Напряжение электроформовки исходной структуры составляло 2,3 В. После ионной имплантации Ne⁺ оно снизилось до 1,7 В. Ионная имплантация Ar⁺ привела к увеличению доли структур не требующих электроформовки с 0,1 до 0,6. Ионная имплантация Kr⁺ с энергией 5 кэВ и дозой 10¹² см⁻² привела к отсутствию резистивного переключения, либо малому количеству переключений (менее 10 циклов), по нашему мнению это связано с необратимым пробоем диэлектрика. ПИИИ ионов инертных газов привела к увеличению напряжения переключения в низкоомное состояние на 0,1 В, по сравнению с исходной структурой, а также к увеличению дисперсии напряжений переключения в низкоомное состояние.

ВАХ структур после ПИИИ ионов Ar⁺ (рис.2.) имели вид подобный ВАХ исходных структур (рис.1.). При этом среднее значение отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях для структур после ПИИИ было в 2 раза больше.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проект № 18-37-20076 и, частично, в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме №0066-2019-0004.

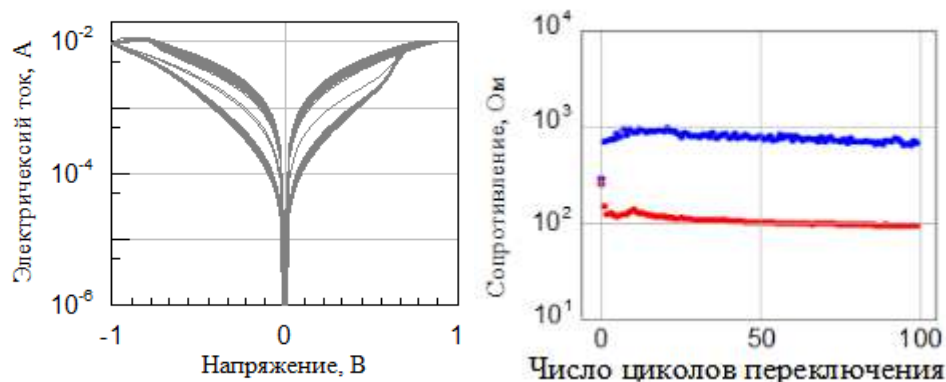


Рис. 1. (а) ВАХ ячейки исходной структуры в течении ста первых циклов переключения. (б) Соответствующие значения сопротивлений для каждого цикла при -0.1 В.

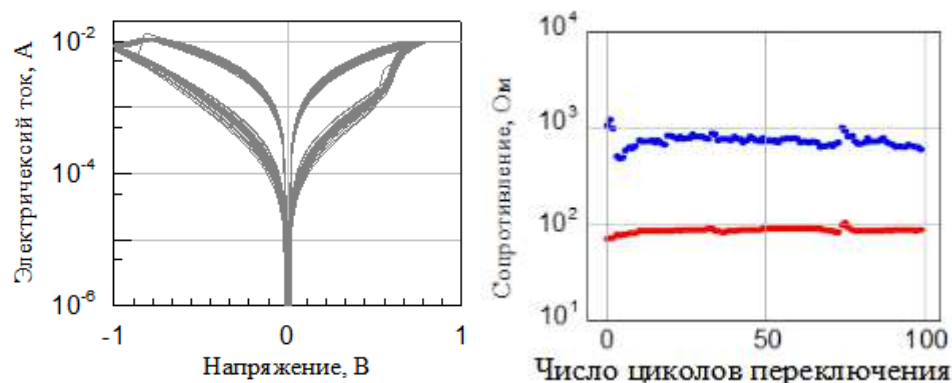


Рис. 2. (а) ВАХ ячейки структуры после ПИИИ ионов Ag^+ в течении ста первых циклов переключения. (б) Соответствующие значения сопротивлений для каждого цикла при -0.1 В.

Литература

1. Jeong D.S. et al. Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status // Rep. Prog. Phys. 2012. V. 75. P. 076502.
2. Lanza M. et al. Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices // Adv. Electron. Mater. 2019. V. 5. P. 1800143.

УДК 539.89

Изучение оптических характеристик и состава поверхности мультислоев макропористого кремния

А.С. Леншин, А.Н. Лукин, В.Е. Терновая, П.В. Середин, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет

Интенсивные исследования внутризонных переходов в квантоворазмерных структурах в течение последних трех десятилетий привели к созданию новых оптических приборов, таких как квантово-каскадные лазеры, инфракрасные фотодетекторы и др. Многослойный пористый кремний может применяться в качестве планарных волноводов с низким уровнем потерь для целей интегральной оптики, различных видов оптических, газовых и биологических сенсоров, в качестве фотонных кристаллов.

Пористый кремний (por-Si) был получен электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин c-Si (100) n-типа проводимости с удельным сопротивлением $0,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В качестве травителя использовался раствор на основе HF и Диметилформамида (ДМФА) [1-3]. Для получения многослойной структуры различной морфологии проводилось последовательное ступенчатое изменение плотности тока анодирования.

Исследования особенностей морфологии полученных образцов с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6380 LV. Размеры пор составляли $200\text{-}300 \text{ нм}$ при толщине пористого слоя около 15 мкм . ИК-спектры пропускания образцов были получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Также образцы были исследованы методом ультрафиолетовой спектроскопии на приборе LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80° .

По данным ИК-спектроскопии (метод НПВО, глубина анализа $\sim 1\text{-}10 \text{ мкм}$) было установлено, что с увеличением плотности тока анодирования образцов в одностадийном режиме наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих водородным и кислородным связям с кремнием, что можно объяснить увеличением удельной плотности поверхности пористого слоя, приводящей к дополнительному окислению и большей адсорбции связей H и OH групп с поверхности. Сравнение двухслойных образцов с различной пористостью слоев, полученных в режимах со ступенчатым увеличением плотности тока и с аналогичным уменьшением показало отсутствие существенных различий в их составе при некоторых изменениях соотношения полос поглощения.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Воронежской области в рамках научного проекта 19-42-363004. Исследования частично поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания FZGU-2020-0036.

Литература

1. *Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Турищев С.Ю., Смирнов М.С., Домашевская Э.П.* Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния // Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37. № 17. С. 1-8.
2. *Травкин П.Г., Воронцова Н.В., Высоцкий С.А., Леньшин А.С., Спивак Ю.М., Мошников В.А.* Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2011. № 4. С. 3-9.
3. *Lenshin A.S., Seregin P.V., Kashkarov V.M., Minakov D.A.* Origins of photoluminescence degradation in porous silicon under irradiation and the way of its elimination // Materials Science in Semiconductor Processing. 2017. V. 64. P. 71-76.

УДК 53.097

Исследование влияния температуры роста на физические и функциональные свойства сегнетоэлектрических слоев оксида гафния, выращенных методом импульсного лазерного осаждения

А.В. Дмитриева, А.В. Зенкевич

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Традиционная энергонезависимая память флэш в настоящее время сталкивается с проблемами надежности и энергопотребления при масштабировании ниже 10 нм, что является мотивацией для исследований, связанных с разработкой альтернативных концепций памяти [1]. Среди них – сегнетоэлектрическая память (FRAM – Ferroelectric Random Access Memory), которая сочетает энергонезависимость, низкое энергопотребление, высокое быстродействие, а также очень большое число циклов перезаписи, что делает её одним из перспективных кандидатов, конкурирующих с флэш.

Традиционными сегнетоэлектриками являются материалы класса перовскитов (BaTiO_3 , PbTiO_3 , ...). Однако, использование этих материалов в устройствах, изготовленных с использованием современного технологического процесса кремниевой микроэлектроники, проблематично. С этой точки зрения, исключительно перспективным является использование тонкопленочных слоев легированного оксида гафния (HfO_2), в котором в 2011 г. были обнаружены сегнетоэлектрические свойства [2], поскольку этот материал уже более 10 лет назад интегрирован с кремниевой КМОП-технологией (в качестве подзатворного диэлектрика). Таким образом, возможно создание устройств памяти непосредственно рядом с логическими устройствами (процессором).

Особый интерес представляет использование сплава $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO), поскольку позволяет снизить температуру кристаллизации требуемой сегнетоэлектрической (орторомбической) фазы (T_{an}) вплоть до $T=400$ °С.

В данной работе представлены первые результаты исследования влияния температуры роста (T_g) сегнетоэлектрических слоев HZO методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на физические и функциональные свойства структур $\text{W}/\text{HZO}/\text{TiN}$. Многослойные структуры формировались на кремниевой подложке. Нижний электрод W (40 нм) наносился методом магнетронного осаждения. Далее, методом реактивного ИЛО ($\lambda=266$ нм) осуществлялся рост пленок HZO (10 нм) из стехиометрической мишени HZO в атмосфере кислорода при $P(\text{O}_2)=10^{-1}$ мбар и $T_g=200\div 280$ °С с последующим остыванием при $P(\text{O}_2)=1$ мбар. В качестве верхнего электрода использовался TiN (40 нм), нанесенный методом магнетронного осаждения. В дальнейшем, структуры отжигались при $T_{\text{an}}=500$ °С в атмосфере аргона в течение $t=30$ с. Далее, методами оптической лазерной литографии формировались квадратные контакты с $d=25\div 200$ мкм с последующим осаждением слоев Al (150 нм) методом электронно-лучевого испарения. На последнем этапе осуществлялось травление TiN.

Элементный состав выращенных пленок HZO определялся методом обратного резерфордского рассеяния, данные которого указывают на правильную стехиометрию $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Предварительное исследование структурных свойств пленок HZO проводилось до формирования верхнего

электрода структур W/HZO/TiN методом рентгеновской дифракции. Результаты для неотожженных и отожженных структур представлены на Рисунке 1а и 1б, соответственно. На дифрактограммах неотожженных образцов присутствует только пик на $2\theta = 35.5^\circ$ (рис. 1а), в то время как после отжига присутствуют два пика $2\theta = 30.5^\circ$ и 35.5° , которые являются маркерами орторомбической (сегнетоэлектрической) фазы в HZO.

Исследование сегнетоэлектрических свойств структур проводилось с использованием импульсных переключений методом PUND (Positive-Up-Negative-Down) [3]. Из измеренных кривых $I(E)$ восстанавливались петли гистерезиса $P(E)$ определялась величина спонтанной поляризации конденсаторных запоминающих устройств. Характерные кривые $P(E)$ и $I(E)$ представлены на рис. 1в. Отметим асимметрию кривых относительно нуля приложенного электрического поля (E), что указывает на наличие встроенных несегнетоэлектрических зарядов (т.н. «импринт»). Также, были произведены измерения зависимости числа переключений и значений поляризации ($2P$) от прикладываемых напряжений (рис. 1г). Было получено вплоть до $\sim 10^9$ переключений, а максимальные значения поляризации достигали значений $2P \approx 45$ мкКл/см².

Главным результатом данной работы можно считать получение функциональных сегнетоэлектрических слоев HZO методом ИЛО, и создание на их основе элементов энергонезависимой памяти. Анализ совокупности данных позволил определить температуру роста, при которой происходит формирование конденсаторных структур с оптимальными функциональными свойствами.

УДК 621.3

Исследование выходных характеристик тонкопленочного солнечного элемента на основе оксида цинка и оксида меди

Е.В. Тришина, Д.Е. Шашин

Поволжский государственный технологический университет

В работе рассматривается получение солнечных элементов методом магнетронного распыления на основе структуры n-ZnO/p-CuO. Представлены результаты исследований эффективности солнечного элемента. Кроме этого, исследовано влияние нагрева применяемого р-n-перехода на его выходные характеристики.

Одной из наиболее развивающихся отраслей энергетики является солнечная энергетика. Эксперты утверждают, что к 2020 году сектор солнечной энергетики будет составлять примерно 10% от мирового энергопотребления [1]. Перспективными и недорогими материалами для изготовления солнечных элементов являются оксиды металлов, а именно оксид цинка с n-типом проводимости и оксид меди с р-типом проводимости.

Конструкция тонкопленочного солнечного элемента на основе оксида цинка и оксида меди представлена на рисунке 1, а. Фотоактивная структура солнечного элемента представляет собой р-n-переход, формируемый из тонких пленок ZnO и CuO. По причине высокого коэффициента поглощения в видимом диапазоне излучения в качестве поглотителя используются тонкие пленки CuO с шириной запрещенной зоны 1,21 эВ. Тонкие пленки ZnO с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ применяются для формирования гетероперехода. ZnO имеет высокий коэффициент пропускания излучения в видимом диапазоне. Для электрических контактов применяются тонкие пленки из хрома. На данную структуру получен патент на полезную модель [2]. Структура изготавливается методом магнетронного распыления путем последовательного напыления тонких пленок нижнего сплошного электрода, оксида меди, оксида цинка, верхнего прозрачного электрода.

Исходя из результатов исследований, опубликованных в [3], экспериментальным путем было выявлено, что оптимальной толщиной пленок ZnO и CuO для изготовления солнечного элемента является 500 нм и 600 нм, соответственно. Для проведения исследований был изготовлен экспериментальный образец, внешний вид показан на рисунке 1, б.

Исследовано влияние нагрева р-n-перехода на основе тонких пленок CuO и ZnO на мощность, напряжение и выходной ток. Образец освещался лампой накаливания мощностью 75 Ватт и освещенностью 15000 Люкс. Под действием излучения солнечная батарея нагревалась до температуры, которая измерялась при помощи универсального мультиметра Mastech MS8233E в режиме измерения температуры с подключённой к нему термопарой. Для исследования тока короткого замыкания и напряжения холостого хода был использован цифровой мультиметр DT9205A с пределами измерений 20 мВ для напряжения и 2 мА для тока. Получены зависимости тока короткого

замыкания и напряжения холостого хода р-п-перехода и выходной мощности от температуры, которые показаны на рисунке 2 а, б и в. При нагреве полупроводникового р-п-перехода от 30°С до 62°С ток короткого замыкания резко возрастает со значения 0.11 мА до 0.55 мА. Напряжение холостого хода незначительно увеличивается с 6 до 8 мВ при увеличении температуры. Мощность р-п-перехода не изменяется до температуры 40°С и составляет примерно 0.7 мкВт. Затем наблюдается резкий рост мощности до максимального значения 4.5 мкВт при температуре, равной 60°С. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что при температуре 60-66°С наблюдаются максимальные для перехода электрические характеристики.

Исследована эффективность солнечного элемента на основе гетероструктуры n-ZnO/p-CuO. Для оценки эффективности была собрана электрическая схема, представленная на рисунке 3, а. Исследование работы проводилось путем изменения освещенности лампы накаливания с тиристорным регулятором мощности, позволяющим изменять ее в пределах от 400 до 16000 люкс. Освещенность контролировалась при помощи люксметра Атакот АТЕ-1509. Для измерения напряжения холостого хода применялся мультиметр DT9205А с пределом измерения до 200 мВ. Полученная зависимость напряжения холостого хода от освещенности р-п-перехода представлена на рисунке 3,б. При освещенности р-п-перехода до 8000 Люкс, напряжение холостого хода постоянно и равно 0, что говорит о слишком маленькой энергии фотонов. При дальнейшем увеличении освещенности до значения 15000 Люкс наблюдается резкий рост напряжения. При освещенности 15000 Люкс напряжение холостого хода достигает своего насыщения – 6 мВ.

Таким образом, получен экспериментальный образец тонкопленочного солнечного элемента на основе структуры n-ZnO/p-CuO. Выявлено, что максимальные выходные характеристики данного солнечного элемента наблюдаются при температуре 60-66°С. Напряжение холостого хода резко увеличивается с 0 до 6 мВ при освещенности перехода больше 8000 Люкс.

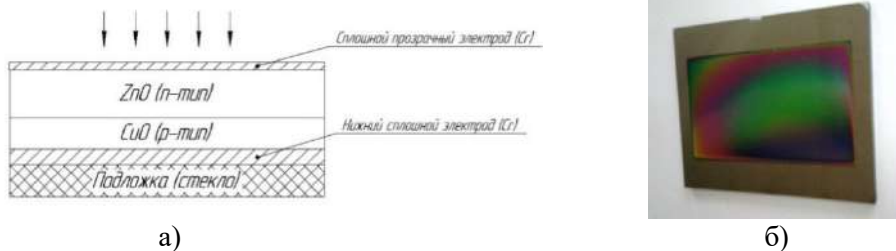


Рис.6. Конструкция тонкопленочного солнечного элемента на основе структуры n-ZnO/p-CuO (а); внешний вид тонкопленочного солнечного элемента на основе структуры ZnO/CuO (б)

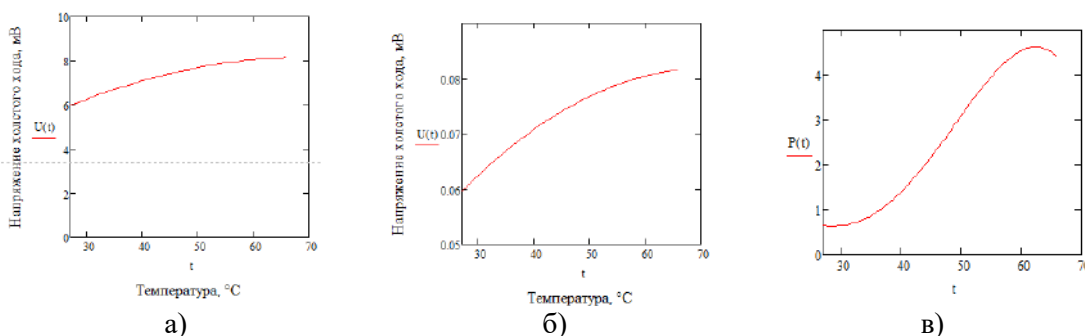


Рис.2. Зависимость тока короткого замыкания р-п-перехода от температуры нагрева (а); зависимость напряжения холостого хода р-п-перехода от температуры нагрева (б); зависимость выходной мощности р-п-перехода от температуры нагрева (в)

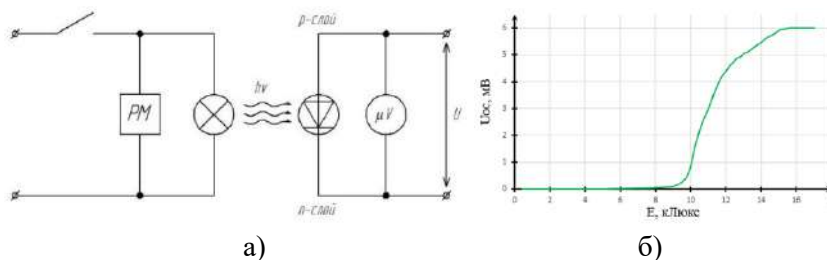


Рис.3. Электрическая схема для проведения исследований (а); зависимость напряжения холостого хода от освещенности E солнечного элемента

Литература

1. Тришина, Е.В. Разработка конструкции тонкопленочных солнечных элементов на основе оксидов металлов // Интеллектуальная собственность и современные техника и технологии для развития экономики: Материалы V республиканской молодежной научно-практической конференции в рамках Всероссийского студенческого форума «Инженерные кадры – будущее инновационной экономики России». – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2017. – С. 83 – 86.
2. Тришина, Е.В. Тонкопленочный фотоэлектрический элемент на основе структуры ZnO/CuO: патент на полезную модель (Номер патента: RU 192815, дата публикации: 02.10.2019).
3. Тришина, Е.В. Исследование тонких пленок оксида меди и оксида цинка для применения в солнечной энергетике / Е.В. Тришина, Д.Е. Шашин // Девятая Российская студенческая научно-техническая конференция «Вакуумная техника и технология»: материалы конференции (8-11 апреля 2019 г.). – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – С. 88-90.

УДК 544.77

Исследование и разработка водной суспензии субмикронных частиц фосфата цинка

И.Р. Гаффаров, П.В. Авдеенко, А.А. Лошкарёв, Ю.М. Токунов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Обеспечение защиты металлических изделий от коррозии, улучшение твердости, износостойкости является необходимым условием их долговечности. Одним из таких способов является цинк-фосфатирование, предполагающее использование водных суспензий фосфата цинка для нанесения на поверхность металла методом погружения или распыления [1]. Характеризация таких суспензий является неотъемлемой частью при их производстве, при этом важны размер частиц, стабильность суспензий в зависимости от pH, состав суспензий.

Целью работы является исследование, разработка и характеризация водной суспензии фосфата цинка, сравнение ее характеристик с характеристиками суспензии промышленного приготовления.

Для приготовления водной суспензии фосфата цинка использовался порошок фосфата цинка, деионизованная вода, ПАВ Sokalan CP10.

Для характеризации суспензии использовали метод акустической и электроакустической спектроскопии (анализатор DT-1202), растровую электронную микроскопию (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F), метод pH-потенциометрии (pH-метр Hanna 9124), рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8 DISCOVER).

Рентгенофазовый анализ порошка фосфата цинка показал, что материал содержит кристаллические фазы: $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ – содержание 88% (вес), данная фаза является основной; ZnO zincite – содержание 5% (вес); $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ Hopeite β – содержание 7% (вес).

Для приготовления суспензии в деионизованную воду массой 1 кг добавляли ПАВ Sokalan CP10 в количестве 58,8 г, затем добавляли порошок фосфата цинка в количестве 411,8 г (массовая доля фосфата цинка 28%).

Для уменьшения размеров частиц фосфата цинка приготовленную первоначальную суспензию заливали в бисерную мельницу Netzsch Lab Star LS1 (размер частиц бисера из оксида циркония: 0,9 – 1,2 мм) и измельчали в течение 5 часов.

Средний диаметр первичных частиц порошка фосфата цинка, измеренный методом акустической спектроскопии, составил $(3,7 \pm 0,5)$ мкм.

После 5 часов размола в бисерной мельнице средний размер частиц фосфата цинка уменьшился до (157 ± 21) нм. Зависимость среднего диаметра частиц фосфата цинка от времени размола в бисерной мельнице по результатам измерений методом акустической спектроскопии показана на рис. 1.

Изображение частиц фосфата цинка после 3 часов измельчения в бисерной мельнице, полученное с помощью растрового электронного микроскопа, показано на рис. 2.

Субмикронные частицы фосфата цинка имеют плоскую форму.

Водородный показатель водной суспензии фосфата цинка составил 8,2; дзета-потенциал был равен - 35,6 мВ.

Полученная описанным выше способом суспензия фосфата цинка была стабильна в течение 7 дней, то есть пригодна для применения в промышленных условиях.

Характеристики приготовленной описанным выше способом суспензии (СФЦ-1) сравнивали с характеристиками суспензии промышленного приготовления (СПР). Результаты сравнения характеристик приведены в таблице 1.

В процессе цинк-фосфатирования концентрированная 28% суспензия фосфата цинка разбавляется до содержания фосфата цинка менее 3% и может модифицироваться различными добавками, таким образом, необходимо проверить стабильность суспензии при низких концентрациях и при различных рН. Для этого измерялась зависимость дзета-потенциала от рН суспензий СФЦ-1 и СПР (рис.3 и рис.4 соответственно). Для увеличения рН применялся раствор гидроксида натрия, для уменьшения – раствор фосфорной кислоты. Изоэлектрическая точка достигается при рН=3 для СФЦ-1 и рН=3.6 для СПР, после достижения данного рН стали видны белые хлопья из частиц. Видно, что для суспензии СФЦ-1 дзета-потенциал больше 30 мВ по модулю при рН = 6-12, для суспензии СПР – при рН = 5-12, таким образом, при указанных рН суспензии стабильны.

Таким образом, разработанная суспензия фосфата цинка (СФЦ-1) по своим характеристикам не уступает суспензии промышленного приготовления (СПР), и будет использоваться для цинк-фосфатирования металлов в различных индустриях, в частности, в автомобильной.

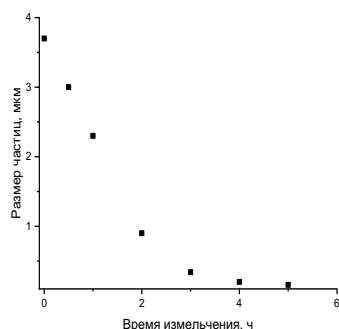


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц фосфата цинка от времени измельчения в бисерной мельнице

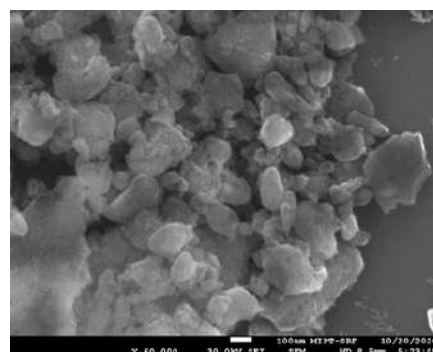


Рис. 2. Изображение частиц фосфата цинка на растровом электронном микроскопе после 3 часов измельчения в бисерной мельнице

	Диаметр частиц, нм	Фазовый состав порошка	рН	Дзета-потенциал, мВ	Форма частиц
Суспензия СФЦ-1	157 ± 21	Zn ₃ (PO ₄) ₂ *2H ₂ O – содержание 88% (вес); ZnO zincite – содержание 5% (вес); Zn ₃ (PO ₄) ₂ *4H ₂ O Horeite β – содержание 7% (вес).	8,2	-35,5	Плоская
Суспензия СПР	306 ± 41	Zn ₃ (PO ₄) ₂ *4H ₂ O Horeite β – содержание 98% (вес); ZnO zincite – содержание 2% (вес);	8,2	- 36,3	Плоская

Таблица 1. Сравнение характеристик суспензий СФЦ-1 и СПР

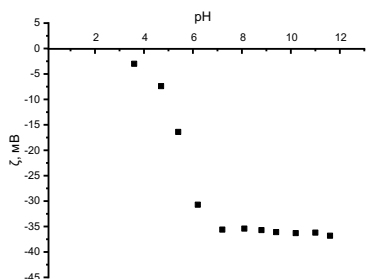


Рис. 3. Зависимость дзета-потенциала от рН для суспензии СФЦ-1 с содержанием фосфата цинка 2.8%

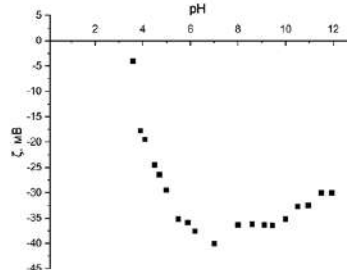


Рис. 4. Зависимость дзета-потенциала от рН для суспензии СПР с содержанием фосфата цинка 2.

Литература

1. Donofrio J. Zinc phosphating // Metal Finishing, 2000, V. 98, P. 57.

Исследование кинетики переключений поляризации сегнетоэлектрических конденсаторов на основе $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ слоя

*Е.В. Кондратюк, А.А. Чуприк, М.Ю. Жук, В.В. Михеев, А.Г. Черникова,
А.М. Маркеев, Д.В. Негров*

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В настоящее время одной из наиболее перспективных концепций энергонезависимой памяти являются устройства 1Т-1С на основе сегнетоэлектрических пленок HfO_2 [1], поскольку они превосходят доступные на современном рынке устройства по таким параметрам работы, как скорость записи и энергопотребление. Также их производство совместимо с современными технологиями кремниевой микроэлектроники. Информация в ячейках памяти такого типа хранится в направлении поляризации функционального FE-HfO_2 слоя, на время удержания которой могут оказывать влияние различные факторы, в том числе встроенное деполяризующее поле, что неблагоприятно сказывается на сроке хранения записанной информации.

Один из способов расчёта времени удержания поляризации описан в [2] и основывается на NLS (nucleation-limited-switching; переключение, ограниченное зародышеобразованием) модели кинетики переключения, которая к настоящему моменту уже была использована для описания свойств МДМ-структур на основе FE-HfO_2 легированного Al [3].

В данной работе была проверена применимость модели NLS, а также нескольких альтернативных моделей [4, 5] для структур, функциональным слоем в которых является $\text{FE-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Исследования проводились на сегнетоэлектрических конденсаторах W (30 нм)/ $\text{FE-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10 нм)/ TiN (20 нм), выращенных на кремниевой подложке. Рост нижнего и верхнего электродов – W и TiN – выполнялся с помощью магнетронного осаждения. Функциональный слой $\text{FE-Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ был сформирован методом атомно-слоевого осаждения. Для стабилизации сегнетоэлектрической фазы образцы подвергались дополнительному отжигу при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ в атмосфере Ar .

В результате была оценена применимость существующих моделей для исследуемых структур, получены энергия активации переключения домена и характеристическое время переключения – ~ 13 МВ/см и $4,7 \cdot 10^{-10}$ с соответственно, а также была исследована их зависимость от температуры.

Моделирование и электрофизические измерения выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00370). Изготовление структур выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-00337-20-03, проект FSMG-2020-0001).

Литература

1. *Böscke T. S. et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films / Böscke T. S., Müller J., Brauhaus D., Schröder U., Böttger U. // Appl. Phys. Lett. / - 2011. - 99. - 102903.*
2. *Stolichnov I. et al. Physical model of retention and temperature-dependent polarization reversal in ferroelectric films. / Stolichnov I., Tagantsev A.K., Colla E., Setter N., Cross J.S. // Journal of Applied Physics / - 2005. - 98. - 084106.*
3. *Gong N. et al. Nucleation limited switching (NLS) model for HfO_2 -based metal-ferroelectric-metal (MFM) capacitors: Switching kinetics and retention characteristics / Gong N., Sun X., Jiang H., Chang-Liao K.S., Xia Q., Ma T.P. // Appl. Phys. Lett. / - 2018. - 112. - 262903.*
4. *Hyun S.D. et al. Dispersion in Ferroelectric Switching Performance of Polycrystalline $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films. / Hyun S.D., Park H.W., Kim Y.J., Park M.H., Lee Y.H., Kim H.J., Kwon Y.J., Moon T., Kim K.D., Lee Y.B., Kim B.S., and Hwang C.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces / - 2018. - 10. - 41. - 35374-35384.*
5. *Lou X.J. Statistical switching kinetics of ferroelectrics. / Lou X.J. // Journal of Physics: Condensed Matter / - 2009. - 21. - 012207.*

Исследование режимов локального ионно-стимулированного осаждения материалов для формирования элементов вакуумной нанoeлектроники

Н.А. Шандыба, И.В. Панченко, А.С. Коломийцев

Южный федеральный университет

Одной из актуальных и важных задач развития современной электроники является создание миниатюрных вакуумных устройств, работающих на эффекте автоэлектронной эмиссии [1]. Разработка и формирование элементов вакуумной автоэмиссионной нанoeлектроники позволяет добиться высокого быстродействия, помехозащищенности и малого энергопотребления в готовых приборах. Уменьшение радиуса кривизны острия катода и межэлектродное расстояние позволяет добиться значительных преимуществ по сравнению с аналогами, но это приводит к множеству технологических трудностей [2]. Современные производственные процессы на основе операции оптической литографии, жидкостного и плазменного травления не позволяют добиться достаточной точности и высокого разрешения при формировании структур автоэмиссионной нанoeлектроники. Применение метода фокусированных ионных пучков (ФИП) помогает преодолеть основные ограничения традиционных методов и расширить диапазоны параметров получаемых конструкций. Метод ФИП позволяет в условиях высокого вакуума выполнять технологические операции локального ионно-лучевого травления и ионно-стимулированного осаждения материалов из газовой фазы без необходимости применения резистов, масок и химических травителей [3].

Процесс формирования топологии наноразмерных структур, в том числе и элементов вакуумной нанoeлектроники, при субмикронном профилировании поверхности методом ФИП определяется различными параметрами ионного пучка, а также рядом характеристик шаблона и параметров системы перемещения пучка. Таким образом, необходимо провести экспериментальные исследования для оценки степени влияния технологических параметров ФИП на геометрические характеристики получаемых наноразмерных структур.

В данной работе проводились исследования точности переноса рисунка шаблона на подложку Si при локальном ионно-стимулированном осаждении вольфрама и углерода. Понимание степени отклонения заданных значений размеров в шаблоне от практически полученных позволит сформировать выборку для статистической обработки экспериментальных результатов и произвести оценку кинетики процесса ионно-стимулированного осаждения, как в нормальном, так и в латеральном направлении, а также полученные результаты позволят оценить радиус закругления вершины острия вертикального автоэмиссионного катода и возможные пределы метода при формировании элементов вакуумной нанoeлектроники.

Экспериментальные исследования проводились с использованием двухлучевого растрового электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI Company), оснащенного системой ФИП. Все технологические операции контролировались в режиме *in situ* с использованием электронного микроскопа. В ходе экспериментальных исследований на кремниевой подложке методом ФИП формировался массив из 25 наноразмерных окружностей с различным диаметром, изменяющимся слева направо в диапазоне от 10 до 250 нм с шагом 10 нм. В качестве химически-активных газов-прекурсоров (ХАГ) при локальном ионно-стимулированном осаждении углерода и вольфрама использовались C_2H_4 и $W(CO)_6$ соответственно. Основные параметры ионного пучка: ускоряющее напряжение 30 кВ, ток пучка 10 пА, время воздействия пучка в точке (Dt) 1,6 мкс, заданная высота структур в шаблоне 200 нм, степень перекрытия пучка (OL) 0 % и давление в камере 2×10^{-3} Па. РЭМ изображения полученных структур представлены на рис. 1 а, б.

Измерение диаметра полученных окружностей производились при помощи специализированного программного обеспечения SIS Software Scandium. Результаты были проанализированы и на их основе построены зависимости отклонения заданных значений диаметра окружности от полученных экспериментально (рис. 1 в, г).

Анализ полученных данных показал, что структуры менее 70 нм обладают большим процентом отклонения, нежели оставшийся диапазон заданных значений, в которых изменения находятся в пределах 40 – 80 % для углерода и 10 – 20 % для вольфрама. Это может быть связано со сложностью получения минимального диаметра пучка ионов для формирования наноразмерных объектов менее 70 нм и с различными физическими эффектами, возникающими при взаимодействии ФИП с молекулами газа. Также для структур из углерода очевидным является увеличенный на 30 – 60 % коэффициент отклонения в точности переноса рисунка шаблона на поверхность подложки в

сравнении с результатами по структурам из вольфрама. Большое отклонение латеральных размеров окружностей при ионно-стимулированном осаждении углерода скорее всего связано с более высокой скоростью разложения ХАГ.

Таким образом, предсказать результат локального ионно-стимулированного осаждения углерода и вольфрама с достаточной точностью можно для размеров структур от 70 нм, при формировании структур меньшего размера относительно отклонение становится настолько большим, что необходимо дополнительно экспериментально подбирать параметры ФИП, такие как: время воздействия пучка в точке (Dt), заданная высота структуры в шаблоне, степень перекрытия (OL), и отслеживать их влияние на получаемые нормальные и латеральные размеры нанобъектов. Полученные данные могут быть использованы при формировании элементов вакуумной наноэлектроники методом ФИП с вертикально ориентированными автоэмиссионными катодами, в которых, например, радиус закругления вершины автокатаода может быть оценен на основании представленных результатов в работе.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Проект № МК-1811.2019.8).

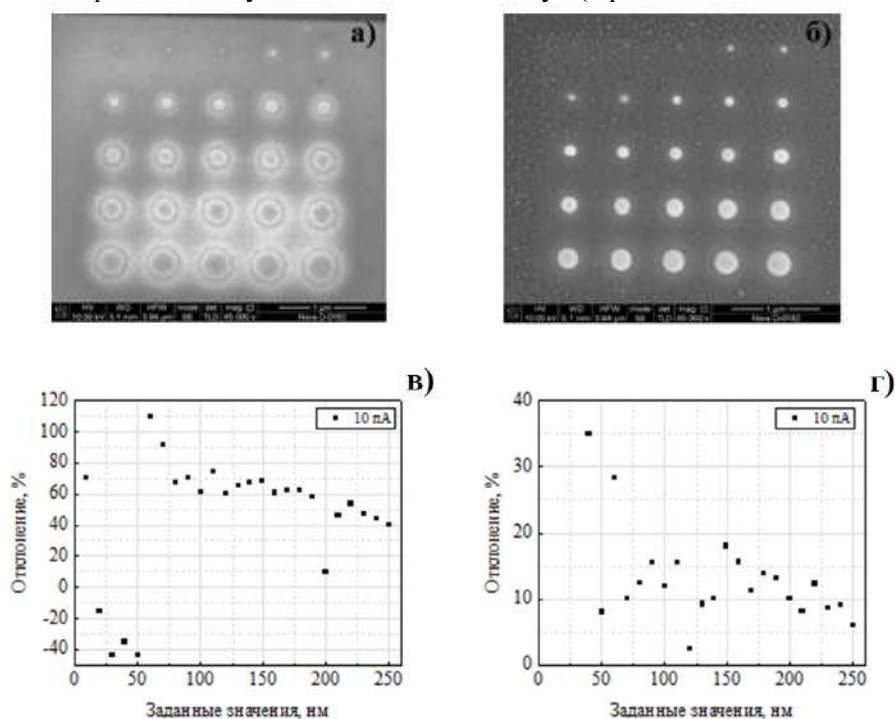


Рис. 1. РЭМ изображения массивов окружностей, сформированных локальным ионно-стимулированным осаждением углерода (а) и вольфрама (б) при токе пучка 10 пА, а также зависимости отклонения заданного диаметра структур от полученного при токе пучка 10 пА для углерода (в) и вольфрама (г)

Литература

1. *Rondiya S.R., Jadhav C.D., Chavan P.G., Dzade N.Y.* Enhanced Field Emission Properties of Au/SnSe Nano-heterostructure: A Combined Experimental and Theoretical Investigation // *Sci. Rep.* 2020. V. 10.
2. *Panchenko I.V., Shandyba N.A., Kolomiytsev A.S., Lisitsyn S.A.* Investigation of local ion-stimulated carbon deposition to create vacuum field emission diodes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1400.
3. *Panchenko I.V., Shandyba N.A., Kolomiytsev A.S.* Development of technology for the formation of vacuum field emission cells using focused ion beams // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1410.

Контролируемый уровень легирования и *n*-тип проводимости в CVD-графене методом токового отжига

Е.А. Губерна¹, М.Г. Рыбин^{1,2}, Е.Д. Образцова^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт общей физики РАН

Графен вызвал широкий научный интерес благодаря своим уникальным свойствам. Графен демонстрирует чрезвычайно высокую подвижность носителей зарядов, что делает его отличным кандидатом для использования в высокоскоростных электронных устройствах [1]. Перспективным методом синтеза является химическое газофазное осаждение на металлические подложки из углеродсодержащего газа при высокой температуре. Однако, важной проблемой является загрязнение графена легирующими примесями, возникающие при его переносе с каталитических подложек на целевые.

В литературе распространены методы очистки графена, среди которых: плазменное травление, ультрафиолетовая обработка [2,3], обработка быстрым термическим отжигом, но эти методы разрушительны для графена. Для уменьшения уровня легирования и улучшения контактного сопротивления, часто необходимы менее разрушительные методы очистки, такие как термический отжиг или отжиг током.

В данной работе продемонстрирована методика контролируемого отжига графенового канала электрическим током. Рассмотренный подход позволяет с высокой повторяемостью и точностью очищать графен от загрязнений, уменьшая уровень *p*-легирования и позволяя получить графен *n*-типа проводимости. В ходе работы проводились измерения вольтамперных характеристик графенового канала в конфигурации полевого транзистора после отжига графена различной мощностью (рис. 1).

Таким образом, показано, что положение точки электронейтральности в CVD-графене может быть легко контролируемо при помощи токового отжига. Варьируя мощность, прикладываемую к образцу, можно получить требуемое положение точки Дирака.

Работы по подготовке и измерению образцов выполнены на оборудовании центра коллективного пользования МФТИ.

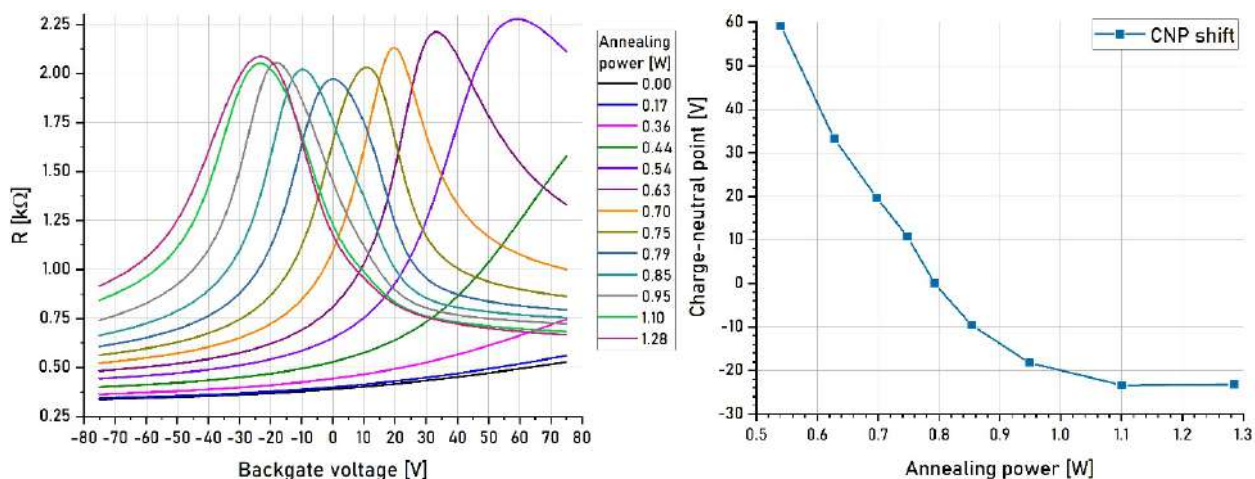


Рис. 1. (а) Экспериментальная полевая характеристика графенового канала после различных мощностей отжига. (б) Сдвиг положения точки электронейтральности (V_{CNP}) от мощности отжига.

Литература

1. Pham VP, Jang HS, Whang D, Choi JY. Direct growth of graphene on rigid and flexible substrates: progress, applications and challenges // *Chem Soc. 2017. Rev.* 46. P. 6276–6300.
2. Lim, Y.-D. et al. Si-compatible cleaning process for graphene using low-density inductively coupled plasma // *ACS Nano* 2012. V. 6. P. 4410–4417.
3. Moser, J., Barreiro, A. & Bachtold, A. Current-induced cleaning of graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 163513.

Кристаллизация сегнетоэлектрической фазы в тонких пленках $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ при импульсном лазерном отжиге

Н.О. Володина, А.В. Дмитриева, А.А. Чуприк, А.В. Зенкевич

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Сегнетоэлектрики на основе тонкопленочных слоев легированного оксида гафния являются предметом интереса многих исследователей, поскольку, в отличие от перовскитных материалов, отлично совместимы с кремниевой технологией КМОП (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) в современной наноэлектронике [1]. Как правило, для кристаллизации изначально аморфных пленок легированного оксида гафния используется быстрый термический отжиг, что позволяет стабилизировать неравновесную орторомбическую фазу, ответственную за сегнетоэлектрические свойства. Альтернативным методом для кристаллизации пленки оксидов металлов может являться кристаллизация с использованием импульсного лазерного излучения. Характерной особенностью такого вида отжига являются высокие скорости нагрева и охлаждения образца ($>10^6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{c}^{-1}$), что, в частности, в случае сплавных пленок оксидов гафния и циркония ($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, HZO) может способствовать «замораживанию» неравновесной сегнетоэлектрической фазы. Другим преимуществом лазерного отжига является его локальность, что может быть актуально при использовании нестойких к термическим воздействиям подложек, а также делает возможным его применение на уже готовом устройстве. Выбирая длительность импульса и варьируя плотность энергии излучения, размер пятна, количество импульсов, можно подобрать оптимальный для кристаллизации режим [2].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности кристаллизации сегнетоэлектрической фазы в тонких аморфных пленках $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ посредством импульсного лазерного отжига различной длительности.

Отжиг образцов проводился в вакууме с использованием Nd:YAG лазера в составе установки импульсного лазерного осаждения, в двух режимах работы лазера: модуляции добротности (длительность импульса ~ 16 нс), и свободной генерации (~ 1 мс). Для проведения экспериментов по лазерному отжигу в режиме свободной генерации была выбрана структура Si/W/HZO/TiN. Формирование экспериментальной структуры проводилось в следующей последовательности: на кремниевой подложке методом магнетронного распыления (МР) осаждался слой W (20 нм) (нижний электрод); далее, методом атомно-слоевого осаждения выращивалась аморфная пленка HZO (10 нм), и затем методом МР - пленка TiN (50 нм) (верхний электрод) (Рис. 1,а). При проведении лазерного отжига в режиме свободной генерации варьировались пятно фокусировки излучения и энергия накачки лазера. Для исследования сегнетоэлектрических свойств полученных поликристаллических пленок HZO, а также для исследования доменной структуры методом микроскопии пьезоотклика на образцах методом взрывной литографии были паттернированы контакты TiN/Al.

Стоит отметить, что на основании проведенного теоретического моделирования процессов теплопереноса в выбранных структурах с учетом данных о коэффициентах диффузии кислорода в пленках HfO_2 , был сделан вывод о том, что при наносекундной длительности импульса необходимая для кристаллизации температура должна быть $T > 2000$ К, что больше температуры плавления кремния. Поэтому, для отжига пленок HZO наносекундными импульсами были использованы структуры, изготовленные на кварцевых и сапфировых подложках. В случае отжига в режиме свободной генерации кристаллизация достигалась на границе плавления подложки кремния (что приводило к нарушению морфологии поверхности). Петли $P(V)$, снятые на устройствах, отожженных в режиме свободной генерации, представлены на рис. 1, б. Значения поляризации в этом случае составляли до $2P \sim 20$ мкКл/см². Наибольшие значения поляризации $2P \approx 45$ мкКл/см² удалось получить при отжиге несколькими импульсами в режиме свободной генерации. Средние значения поляризации, полученные к настоящему моменту на образцах, отожженных в режиме модуляции добротности $2P \sim 1$ мкКл/см² значительно меньше тех, что были получены при отжиге миллисекундными импульсами, что может быть связано с плохой адгезией вольфрама к подложкам сапфира и кварца.

Согласно результатам анализа, методом микроскопии пьезоотклика, сегнетоэлектрическая доменная структура, сформированная в результате лазерного отжига в режиме свободной генерации, оказалась похожа на структуру, кристаллизованную методом быстрого термического отжига. Также, было установлено, что пленка HZO полностью переключается в монодоменное состояние

напряжением $+3/-3$ В. Кроме этого, была обнаружена неоднородность доменной структуры в пределах одного контакта, что вероятно связано с многомодовой структурой используемого лазерного излучения и неоднородностью нагрева в пределах контакта при лазерном воздействии.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность кристаллизации пленок HZO миллисекундным лазерным отжигом для получения сегнетоэлектрической фазы. Важно отметить, что, хотя полученные на данный момент значения поляризации не превышают значения, характерные для быстрого термического отжига, при правильном подборе материалов и толщин слоев в конденсаторной структуре потенциально можно обеспечить высокую локальность отжига, что даст возможность изготовления запоминающих устройств на основе пленок HZO на подложках с крайне низким термобюджетом.

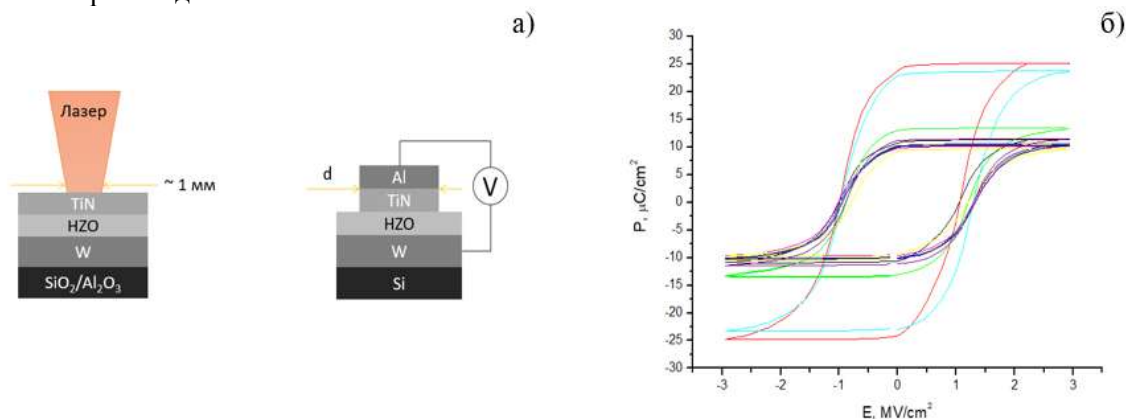


Рис.1. а) Схематическое изображение структуры при лазерном отжиге и при проведении электрических измерений; б) петли $P(V)$ для различных СЭ устройств на основе HZO в пределах одного лазерного пятна после отжига в режиме свободной генерации ($t \sim 1$ мс).

Литература

1. Müller J. [et al.]. Ferroelectric Hafnium Oxide Based Materials and Devices: Assessment of Current Status and Future Prospects // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2015. № 5 (4). С. N30–N35.
2. Palneedi H. [et al.]. Laser Irradiation of Metal Oxide Films and Nanostructures: Applications and Advances // Advanced Materials. 2018. № 14 (30).

УДК 537.29

Метод оценки неоднородности электрического поля в МИМ структурах с эффектом резистивного переключения и его экспериментальная апробация.

Д.С. Кузьмичёв, А.А. Чуприк, А.С. Славич, Р.В. Куртаев, Д.В. Негров

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Резистивная память с произвольным доступом (ReRAM) привлекла большое внимание в качестве памяти следующего поколения благодаря масштабируемости и высокой скорости переключения. Обычно, ячейка ReRAM представляет собой двухтерминальный элемент с верхним и нижним электродами и тонкой изолирующей пленкой. Подавая напряжение на электроды, можно обратимо изменять электропроводность ячейки, переходя из состояния с низким сопротивлением (LRS) в состояние с высоким сопротивлением (HRS) и наоборот. Различные физические механизмы могут приводить к изменению сопротивления структур при внешнем электрическом смещении, в частности, заполнение-освобождение ловушек, фазовый переход, сегнетоэлектрическое переключение и миграция ионов (или вакансий) [1–3]. Обычно миграцию вакансий связывают с миграцией внутри небольшой области, известной как филамент. [4–8] Хотя также сообщается о миграции по всей площади устройства. [9]

Чтобы активировать эффект резистивного переключения (т. е. образования филамента), к структуре должно быть приложено внешнее напряжение (так называемое напряжение формовки). Как правило, это напряжение выше, чем вольтажи, используемые для дальнейшей работы устройства (напряжения SET и ReSET). [10] В некоторых случаях процесс формовки отсутствует, [11–14] что желательно для реализации устройств на основе резистивного переключения. [15] Помимо

этого, процесс формовки может приводить к разбросу значений HRS и LRS между ячейками на одном кристалле из-за колебаний размера, формы и местоположения нити [16,17]. Кроме того, возможен необратимый пробой структуры, который может быть связан с размером и плотностью проводящих каналов в устройстве. [5]

На вольтаж формовки, рабочие напряжения, потребляемую мощность и срок службы ReRAM ячеек памяти существенно влияет множество различных параметров, в частности, функциональный диэлектрический слой и его стехиометрия, интерфейсные слои, температурная обработка [8]. Помимо этого, ранее было продемонстрировано, что морфология нижнего электрода может существенно изменить параметры ReRAM ячейки, например, химико-механическая полировка приводит к увеличению вольтажа формовки.[18] Ранее, чтобы оценить влияние шероховатости на вольт-амперные характеристики и токи утечки, электростатическое моделирование строилось на основе микрофотографий просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [19] или искусственных шероховатых поверхностей смоделированных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [20]. Однако, для оценки влияния шероховатости на эффект резистивного переключения ранее использовалась только идеализированная модель неоднородности которая не позволяет прогнозировать расположение филамента в реальной МИМ структуре. [21,22]

Таким образом, использование морфологии поверхности полученной методом АСМ для моделирования распределения поля позволит более детально оценить вклад размера неоднородностей (высота, латеральный размер) в образование филамента и его расположение, что в будущем поможет создавать искусственные неоднородности для управления параметрами резистивного переключения, в частности, вольтажом формовки.

В данной работе экспериментально демонстрируется, как наноморфология нижнего электрода (Рис.1), значительно влияет на эффект резистивного переключения в МИМ-структурах Ta-Ta₂O₅-Pt и проводится анализ корреляции локальных неоднородностей с областями повышенного электрического поля и расположения филамента (Рис. 1в).

Работа выполнена при поддержке проекта «Проведение фундаментальных научных исследований (Разработка физико-технологических основ создания встраиваемой сегнетоэлектрической и резистивной памяти FSMG-2020-0001)».

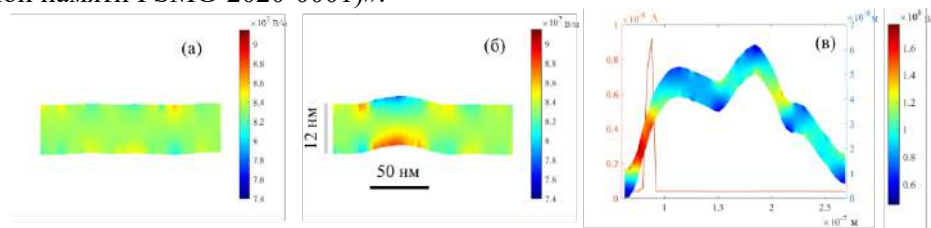


Рис. 7 Влияние размера неоднородности на распределение поля в МИМ-структуре

Литература

1. Lanza, M., et al.. Advanced Electronic Materials, 5 (1), 1–28.
2. Chen, H.Y., et al. (2017) Resistive random access memory (RRAM) technology: From material, device, selector, 3D integration to bottom-up fabrication. Journal of Electroceramics, 39 (1–4), 21–38.
3. Yoon, K.J., Kim, Y., and Hwang, C.S. (2019) What Will Come After V-NAND-Vertical Resistive Switching Memory? Advanced Electronic Materials, 1800914, 1800914.
5. Strachan, J.P., et al. (2011) Spectromicroscopy of tantalum oxide memristors. Applied Physics Letters, 98 (24).
6. Park, G.S., et al. (2013) In situ observation of filamentary conducting channels in an asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structure. Nature Communications, 4, 1–9.
7. Wedig, A., et al. (2016) Nanoscale cation motion in TaO_x, HfO_x and TiO_x memristive systems. Nature Nanotechnology, 11 (1), 67–74.
8. Kumar, S., et al. (2016) Direct Observation of Localized Radial Oxygen Migration in Functioning Tantalum Oxide Memristors. Advanced Materials.
9. Lee, M.J., et al. (2011) A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures. Nature Materials, 10 (8), 625–630.
10. Hsu, C.W., et al. (2014) Homogeneous barrier modulation of TaO_x/TiO₂ bilayers for ultra-high endurance three-dimensional storage-class memory. Nanotechnology, 25 (16).
11. Kim, W., et al. (2016) Impact of oxygen exchange reaction at the ohmic interface in Ta₂O₅-based ReRAM devices. Nanoscale, 8 (41), 17774–17781.
12. Yang, J.J., et al. (2010) High switching endurance in TaO_x memristive devices. Applied Physics Letters, 97 (23), 3–6.

13. Kuzmichev, D.S., and Lebedinskii, Y.Y. (2017) Resistive switching in MIM structure based on overstoichiometric tantalum oxide. *Microelectronic Engineering*, 178, 150–153.
14. Kuzmichev, D.S., Lebedinskii, Y.Y., Hwang, C.S., and Markeev, A.M. (2018) Atomic Layer Deposited Oxygen-Deficient TaO_x Layers for Electroforming-Free and Reliable Resistance Switching Memory. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 12 (12).
15. Lee, J.S., Lee, S., and Noh, T.W. (2015) Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches. *Applied Physics Reviews*, 2 (3).
16. Kim, W., et al. (2016) Lowering forming voltage and forming-free behavior of Ta₂O₅ ReRAM devices. *European Solid-State Device Research Conference*, 2016-October, 164–167.
17. Skaja, K., et al. (2018) Reduction of the forming voltage through tailored oxygen non-stoichiometry in tantalum oxide ReRAM devices. *Scientific Reports*, 8 (1), 1–7.
18. Hardtdegen, A., et al. (2018) Improved switching stability and the effect of an internal series resistor in HfO₂/TiO_x Bilayer ReRAM Cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65 (8), 3229–3236.
19. Chen, P.S., et al. (2012) Impact of flattened TiN electrode on the memory performance of HfO₂ based resistive memory. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15 (4), 136–139.
20. Gaillard, N., Pinzelli, L., Gros-Jean, M., and Bsiesy, A. (2006) In situ electric field simulation in metal/insulator/metal capacitors. *Applied Physics Letters*, 89 (13), 1–4.
21. Jegert, G., Kersch, A., Weinreich, W., and Lugli, P. (2011) Ultimate scaling of TiN/ZrO₂/TiN capacitors: Leakage currents and limitations due to electrode roughness. *Journal of Applied Physics*, 109 (1).
22. Nandi, S.K., Liu, X., Venkatachalam, D.K., and Elliman, R.G. (2015) Effect of electrode roughness on electroforming in HfO₂ and defect-induced moderation of electric-field enhancement. *Physical Review Applied*, 4 (6), 1–11.
23. Charpin-Nicolle, et al. (2020) Impact of roughness of TiN bottom electrode on the forming voltage of HfO₂ based resistive memories. *Microelectronic Engineering*, 221 (October 2019), 111194.

УДК 621.38+533.924

Метод получения кремниевых микроструктур в циклическом процессе плазмохимического травления

В.О. Кузьменко^{1,2}, А.В. Мяконьких^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
²ФГБУН Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН

Создание высокоаспектных структур из кремния актуально для самых различных областей микроэлектроники. Например, создание таких структур необходимо для конденсаторов большой емкости в устройствах динамической памяти с произвольным доступом (DRAM). Для увеличения емкости конденсаторов необходимо увеличить площадь обкладок, поэтому принято формировать конденсаторы в глубоких канавках в кремнии. Кроме того, глубокое травление кремния находит применение при создании нано- и микроэлектромеханических систем. При плазмохимическом травлении, как правило, используется фторсодержащая плазма пониженного давления. Прикладывая к образцу постоянный потенциал смещения, формируют направленный к нему поток ускоренных положительных ионов, которые стимулируют реакцию на дне канавки, приводят к направленному травлению. Однако неизбежное наличие в плазме химически активного атомарного фтора ведет к спонтанному травлению боковых стенок. Это делает невозможным получение вертикальных стенок канавки без дополнительных методов их пассивации в ходе травления. Известны несколько подходов для пассивации боковой стенки. Один из них — это так называемый Bosch-процесс [1]. В этом циклическом процессе попеременно происходит пассивация поверхности структуры, а также боковых стенок, полимерной пленкой состава C_xF_y из плазмы и травление в плазме SF₆, при котором под действием электрического поля ускоренные ионы удаляют пассивированный слой преимущественно со дна структуры тем самым вскрывая поверхность кремния для травления радикалами F из плазмы.

Ранее был предложен [2] и запатентован [3] альтернативный подход, основанный на замене полимерной пассивации плазменным окислением кремния. Оксид кремния толщиной в 1-2 нм обладает достаточной плазмостойкостью для проведения одного цикла травления. Изучаемый в этой работе процесс представляет собой циклическое повторение следующих этапов: 1) пассивация в плазме O₂ – формирование слоя SiO₂ толщиной в несколько нанометров на всех открытых участках кремния (этап окисления), 2) травление в плазме SF₆ – удаление пассивации со дна ускоренными ионами и спонтанное изотропное травление (этап травления). В результате повторения описанного

цикла получается структура, обладающая характерными гребнями на боковой стенке, изображенная на рис. 1. Исследуемый нами метод имеет несколько преимуществ перед Bosch-процессом. В процессе травления на боковых стенках не остаётся трудноудаляемой полимерной плёнки, что облегчает последующие технологические операции.

Работа была проведена в установке плазмохимического травления PlasmaLab 100 (Oxford Instruments Plasma Technology) на образцах кремния размером 2x2 см с маской SiO₂ толщиной 2 мкм. Были предложены возможности модификации процесса и исследовано влияние параметров на механизмы травления. Подтрав (уход размера травления под маску) может развиваться в результате бомбардировки боковой стенки отраженными от дна ионами. Поэтому был реализован модифицированный процесс, в котором время действия смещения на этапе травления было сокращено. При этом перед приложением смещения был введен дополнительный шаг, в котором происходило замещение газовой смеси в камере с O₂ на SF₆. Результат травления в модифицированном процессе по сравнению с исходным процессом приведен на рис. 2. В работе показано, что модификация процесса приводит уменьшению ухода от литографического размера маски при переносе изображения в кремний.

Для оптимизации процесса были проварьированы длительности этапов окисления и травления. Изменяя длительность одного из этапов при сохранении времени другого и анализируя результаты травления, можно понять динамику каждого из процессов. Исследовав динамику процессов, можно подобрать длительности этапов в цикле так, чтобы найти баланс между скоростью травления и подтравом. Было установлено, что процесс окисления носит насыщающийся характер. Также была изучена зависимость процесса травления и характер спонтанного травления боковой стенки от параметров разряда в процессе травления. Показаны подходы для уменьшения шероховатости боковой стенки.

Будет продемонстрировано применение исследуемого процесса глубокого плазмохимического травления для создания высокоспектных канавок, которые могут быть использованы при изготовлении конденсаторов DRAM.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-07-00832.

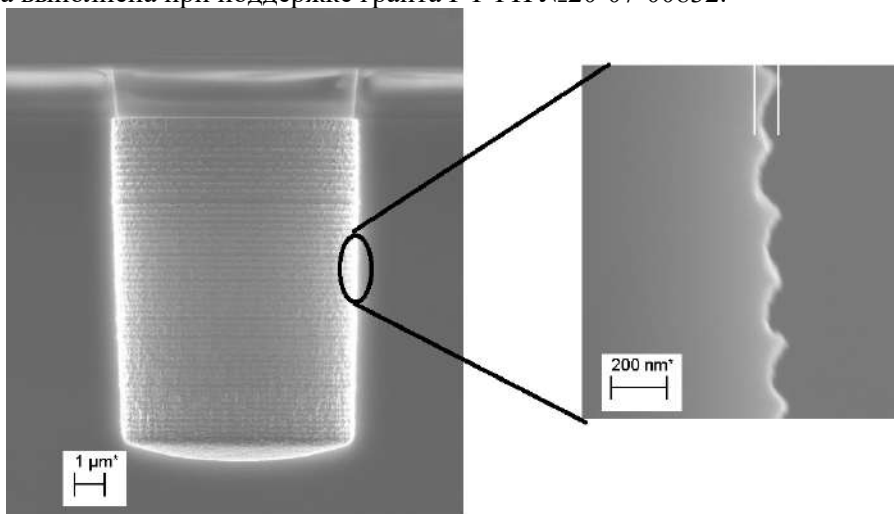


Рис. 1. РЭМ изображение типичного профиля структуры, полученной в результате травления

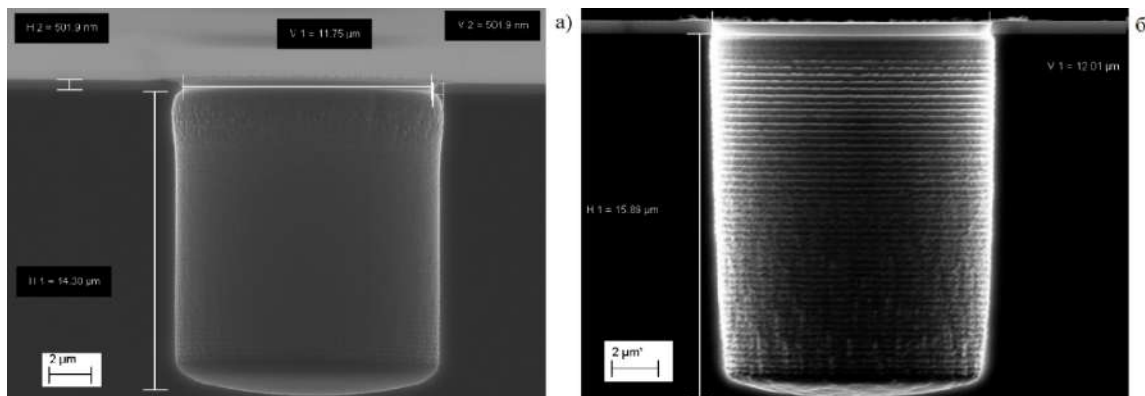


Рис. 2. РЭМ изображения отверстий диаметром 12 мкм при травлении (а) в исходном процессе (б) в модифицированном процессе

Литература

1. Laermer F. and Schilp A. Method of anisotropically etching silicon // US: Patent No. 5501893. 1996
2. Miakonkikh A. V. et al. Anisotropic plasma etching of Silicon in gas chopping process by alternating steps of oxidation and etching // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1243. P. 012009.
3. Аверкин С. Н. и др. Способ анизотропного плазменного травления кремниевых микроструктур в циклическом двухшаговом процессе окисление-травление // Патент RU 2691758 С1. 2019

УДК 539.216.2

Моделирование процесса формирования фрактальных металлических пленок

Д.В. Иванов¹, С.А. Васильев¹, Н.Ю. Сдобняков¹, Е.В. Романовская², В.А. Анофриев¹,
А.С. Антонов¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

²УО «Белорусский государственный технологический университет»

Процессы нанесения металлических пленок на поверхность твердой фазы-подложки занимают весьма существенное место в современных технологиях микро- и нанoeлектроники. В настоящее время метод молекулярно-лучевой эпитаксии, т.е. формирование наноразмерной гетероструктуры на поверхности твердого тела в результате осаждения атомов из молекулярного пучка является современным вариантом динамической эпитаксиальной технологии. Такой метод сочетает осаждение очень тонких монокристаллических пленок с совершенной морфологией поверхности и возможность контроля с высокой точностью в процессе роста (*in situ*) толщины, качественного состава и уровня легирования растущих слоев.

Схематично процесс моделирования представлен на рис. 1. В качестве подложки используется пленка меди, пучок частиц формируется из атомов золота. Использовались следующие параметры молекулярно-динамического эксперимента: время процесса роста пленки 100000 шагов (время одного шага 1 фс), атомы поступали в систему по одному раз в 10 шагов, диаметр пучка: 36 и 72 нм, энергия пучка: 0,5 и 1,5 эВ.

Для описания межатомного взаимодействия используется потенциал сильной связи, параметры которого взяты из работы [2].

Для описания морфологии поверхности образца используются высотные параметры: среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины, среднеквадратичное отклонение, сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины, поскольку именно они, в большей степени, имеют значение для изучения фрактальных свойств профиля и поверхности [3-6].

Как правило [3-6], для характеристики основного свойства фрактальных кластерных агрегатов – самоподобия их внутренней структуры, мы вводили в рассмотрение кластерную размерность D_c , определяемую из соотношения

$$N = (d/a)^{D_c}, \quad (1)$$

где N – число частиц в кластере (число мономеров), d – линейный размер, т.е. диаметр кластера (агрегата), a – размер частиц, из которых состоит кластер (средний размер мономера). В данной работе анализ конечных конфигураций проводился согласно методике, изложенной в [3-8]. Также отметим, что фрактальная размерность поверхности, найденная как с помощью метода вложенных квадратов [3-8], так и посредством приведенного выше соотношения может отождествляться с соответствующей кластерной размерностью трехмерных агрегатов.

На рис. 2 представлены результаты моделирования роста фрагментов наноразмерных пленок золота на меди, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Время процесса роста пленки 100000 шагов (время одного шага 1 фс), атомы поступали в систему по одному раз в 10 шагов, диаметр пучка: 72 нм, энергия пучка: 1,5 эВ.

Установлено, что при получении наноразмерных пленок золота методом электронно-лучевой эпитаксии существует возможность формирования развитого, в том числе фрактального рельефа, даже при том, что для наноразмерных пленок золота сам рельеф поверхности в большей степени соответствует типу «плато». Очевидно, что изучение и описание механизма образования фрактальных структур, в том числе за счет механизма ассоциации, тесно связано как с учетом поля твердой поверхности (в нашем случае определяется параметрами потенциала сильной связи), так и с влиянием ряда начальных условий эксперимента – шероховатости подложки, энергии и плотности атомного пучка. Отметим, что вывод, сделанный в [1] о том, что при заданных температуре и параметрах подложки наноразмерные гетероструктуры, формирующиеся в результате кристаллизации нанокapelь на поверхности твердого тела с использованием процесса молекулярно-лучевой эпитаксии, являются практически идентичными для фрактальных структур, нуждается в дополнительной апробации.

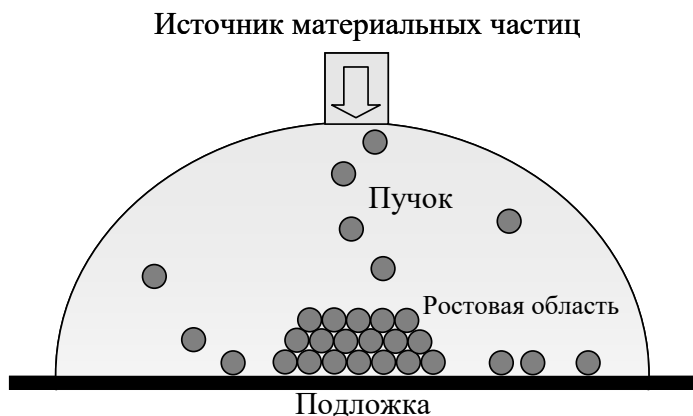


Рис. 1. Схематическое изображение установки моделирования процесса взаимодействия атомного пучка с твердой поверхностью [1].

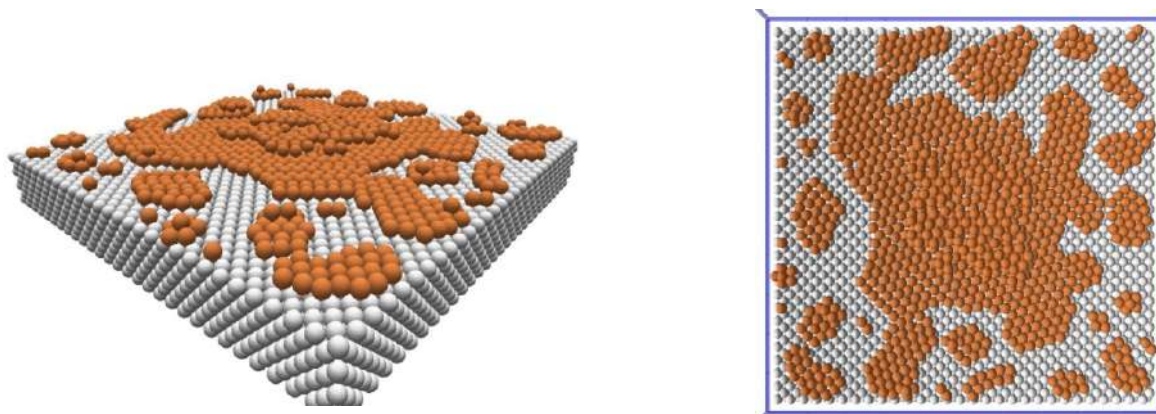


Рис. 2. Результаты моделирования роста фрагментов наноразмерных пленок золота на меди (слева – 3D вид, справа – вид сверху).

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007) и РФФИ (проекты № 18-03-00132 и 20-37-70007).

Литература

1. Бембель А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 173 с.
2. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22.
3. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.
4. Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Иванов Д.В. и др. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 3. С. 473.

5. Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Иванов Д.В., Подболотов К.Б. Исследование морфологии рельефа пленок меди на поверхности слюды // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2017. Вып. 9. С. 19.
6. Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю., Базулев А.Н., Антонов А.С. Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде // Вестник ТвГУ, серия «Физика». 2009. № 41. Вып. 6. С. 112.
7. Белко А.В., Никитин А.В., Стрекаль Н.Д., Герман А.Е. Фрактальная структура кластеров золота, образованных при осаждении в вакууме на диэлектрические подложки // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. № 5. С. 11.
8. Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. и др. Фрактальная размерность наноразмерных пленок никеля и хрома // XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов»: сборник тезисов. – М.: ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 2020. Т. 3. С. 165.

УДК 544.558

Особенности влияния добавки буферного газа в процессе импульсного плазмохимического синтеза на морфологию и размер наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана

Р.В. Сазонов, Г.Е. Холодная, Д.В. Пономарев, О.П. Лаптева

Томский политехнический университет

В работе представлены результаты исследований импульсного плазмохимического синтеза наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана в зависимости от концентрации буферного газа. В качестве буферного газа использовался аргон. Исследования выполнены на стенде, включающем в себя импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 и плазмохимический реактор. Импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 состоит из блоков: газонаполненного генератора импульсных напряжения (собранный по схеме Аркадия-Маркса), двойной формирующей линии, автотрансформатора и диодного узла. Наличие автотрансформатора в данной конструкции ускорителя является его особенностью. Параметры импульсного электронного пучка, генерируемого ускорителем ТЭУ-500, были следующие: энергия электронов до 450 кэВ, ток пучка до 10 кА, длительность импульса напряжения на полувысоте 60 нс [1-2]. Плазмохимический реактор представлял собой стеклянный цилиндр, объемом 6 л. Плазмохимический реактор оснащен манометром, запорно-регулирующей арматурой напуска исходной реагентной смеси и откачки газа.

На рис. 1 представлена схема импульсного плазмохимического синтеза синтез наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана.

Методика получения наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана, сводится к следующим операциям:

- 1) В реакционную камеру вводятся прекурсоры синтеза (тетрахлорид титана, кислород, метан и аргон).
- 2) Инжектируется импульсный электронный пучок.
- 3) Происходит объёмное возбуждение реакционного газа импульсным электронным пучком, и организуется процесс протекания реакций во всей области возбуждения. Возникает неравновесная плазма, следовательно, запускаются химические реакции, продуктами которых является наноразмерный порошок.
- 4) Продукты синтеза собираются и исследуются их физико-химические свойства.

Для определения морфологии частиц наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана использован просвечивающий электронный микроскоп JEOL-П-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Для определения кристаллической структуры наноразмерного порошка использовалась стандартная методика рентгенофазового анализа. Продукты реакции анализировались с помощью дифрактометра «Shimadzu XRD – 6000/7000». С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-метод) был исследован элементный состав образцов.

В табл. 1 представлена исходная концентрация реагентов.

На рис.2 представлены ПЭМ-изображения характерные для получаемых наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана

Синтезированы 2 партии нанокompозита принципиально отличающиеся друг от друга. Первая партия – композит из скопления частиц оксида титана (100-150 нм) покрытых аморфной оболочкой (40-60 нм) из углерода, содержащего в своей структуре значительное количество титана и кислорода. Причем оболочка неплотно прилегает к наночастицам. Партия 2 – композит из скопления частиц оксида титана (100-150 нм) покрытых оболочкой из мелких кристаллитов (5-10 нм), содержащих в своей структуре значительное количество титана и кислорода. В данном образце зафиксирована квазикристаллическая структура оболочки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19020.

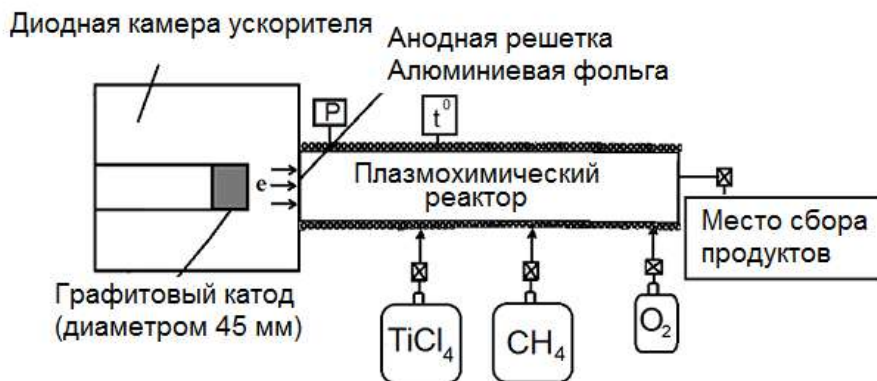


Рис.1. Схема эксперимента по синтезу наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана

Номер образца	TiCl ₄ , ммоль	CH ₄ , ммоль	O ₂ , ммоль	Ar, ммоль
Образец 1	72	24	98	12
Образец 2	72	24	98	24

Таб.1. Концентрации исходных реагентов

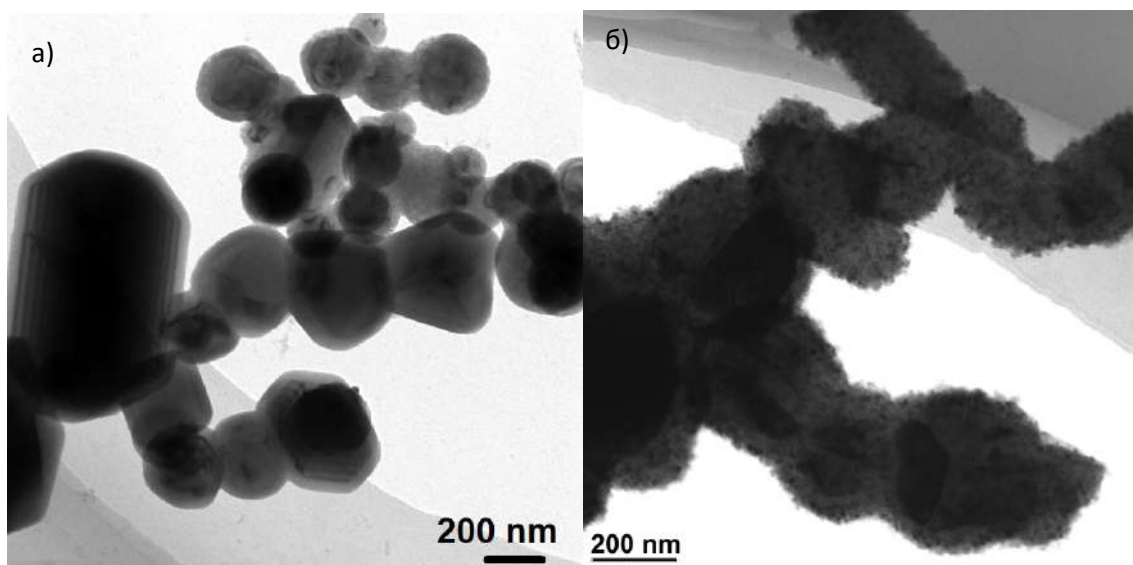


Рис. 2. ПЭМ-изображения наноразмерных углеродсодержащих композитов на основе оксида титана (а – образец 1, б – образец 2)

Литература

1. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I., Karpuzov S.B., Kondrat'ev N.A., Goncharov D.V. A high-current pulsed accelerator with a matching transformer // Instrum Exp Tech+, 2004. V. 47. P. 394.
2. Sazonov R., Kholodnaya G., Ponomarev D., Konusov F., Gadirov R., Zhirkov I. On the possibility of controlling the morphology of carbon-containing titanium dioxide-based nanocomposites during pulsed plasma chemical synthesis // Fuller Nanotub Car N., 2019. V. 27. P. 677.

Применение метода регуляризации Тихонова к решению задач эллипсометрической порометрии

Р.А.Гайдукасов^{1,2}, А.В.Мяконьких^{1,2}, К.В.Руденко^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН

Начиная с топологического размера 45 нм системы металлизации ультрабольших интегральных схем (УБИС) строятся на основе пористого диэлектрика с ультранизкой диэлектрической проницаемостью [1] для сокращения динамического расхода энергии, улучшения быстродействия, и уменьшения взаимного влияния. В настоящее время распространены диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью, такие как пористые кремнийорганические стекла (OSG), которые имеют пористость около 30%-40% и диэлектрическую проницаемость близкую или ниже 2,5, и средний размер пор 0,7-2 нм. Эти диэлектрики предлагается использовать в суб-10 нм технологических маршрутах, и в связи с этим они находятся в стадии интенсивного исследования [2]. Для исследования перспективных пористых диэлектриков и разработки процессов неповреждающего травления необходимы методы измерения пористости, распределения пор по размерам. Контроль размера субнанометровых пор в диэлектрическом материале представляет собой сложную экспериментальную задачу.

Порометрия - это аналитический метод, используемый для определения различных количественных аспектов пористой природы материала, таких как диаметр пор, общий объем пор, площадь поверхности пор. Одним из подходов для определения распределения пор по размерам является эллипсометрическая порометрия. Она основана на измерении коэффициента преломления пленки методом спектральной эллипсометрии, при изменении содержания адсорбата в атмосфере от нуля до давления насыщенных паров за счет конденсации жидкого адсорбата в порах. Это позволяет измерить значение объема сконденсировавшейся в порах жидкости как функции давления паров $V(P)$. Если пренебречь поверхностными явлениями, а учитывать только вклад поверхностного натяжения заполнение пор носит пороговый характер, при каждом заданном давлении (P) заполнены жидким адсорбатом все поры с размером менее критического $r_m(P)$.

Для пор радиусом от 2 до 100 нм справедливо уравнение Кельвина [3]:

$$\frac{1}{r_m} = \frac{RT}{\gamma V_L \cos \theta} \ln \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, γ и V_L - поверхностное натяжение и молекулярный объем жидкости, а θ угол соприкосновения. Более точный подход требует учета вклада поверхностной адсорбции которая выражается формулой Брунауэра, Эммета и Теллера (БЕТ):

$$t = \frac{t_0 C K \frac{P}{P_0}}{\left(1 - K \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + K(C-1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad (2)$$

где t_0 - толщина одного монослоя, а C и K – константы. С учётом этого суммарный радиус поры (r) равен $r = r_m + t$.

Для пор радиусом меньше 2 нм может быть применена теория объемного заполнения (ТОЗМ), разработанная М.М. Дубининым в 1972 [4]. Она основана на том, что радиус поры сопоставим с размером молекул, и поля поверхностных сил стенок перекрываются и действуют во всем объеме микропоры. В данном случае адсорбция описывается следующим интегралом:

$$V(P/P_0) = \int_0^{+\infty} f\left(\frac{x^2}{k^2}\right) \exp\left(-\frac{x^2 A(P/P_0)^2}{k^2 \beta^2}\right) dx \quad (3)$$

где функция $f(x^2/k^2)$ является распределением пор по размерам, x – радиус поры в нанометрах, A – дифференциальной молярной работе адсорбции, равная изменению свободной энергии Гиббса со знаком минус, k и β – коэффициенты равные $12 \left[\frac{\text{нм} \cdot \text{кДж}}{\text{моль}} \right]$ и $1 \left[\frac{\text{моль}}{\text{моль}} \right]$ соответственно.

Уравнение (3) представляет собой интегральное уравнение Фредгольма 1-ого рода и нахождение $f(x^2/k^2)$ является некорректной задачей. К подобным задачам относится широкий класс обратных задач, возникающих в физике при обработке результатов. Один из подходов, применяемый ранее – поиск решения на определенном классе функций, например, гауссианов (метод Дубинина). Очевидным недостатком этого подхода является невозможность обнаружить особенности распределения пор, например, бимодальность или асимметрию.

В настоящей работе предложен и реализован подход к решению этой задачи на основе метода регуляризации Тихонова [5], который основан на поиске приближенного решения некорректно поставленных операторных задач $Af = B$, методом минимизации функционала Тихонова. Эта задача сводится к решению системы линейных уравнений относительно f . Для шумоподавления использовали метод нелинейной фильтрации CSVD.

Для верификации метода и сравнения его с другими была проведена следующая процедура. Было использовано модельное асимметричное распределение, представляющее собой сумму двух гауссовых функций с разными средними и амплитудами (Рис. 1а). По этому распределению была рассчитана изотерма адсорбции $V(P)$ (это не вызывает сложностей, так как это решение прямой задачи). Далее тремя методами была решена обратная задача, решения показаны на Рис. 1 б-г. Решение методом Дубинина, полученное на классе гауссовых функций не отражает асимметрию исходного распределения. Более точными оказываются решения по уравнению Кельвина и методу Тихонова. Причем метод Тихонова дает существенно более гладкое решение. В докладе также будут представлены результаты расчетов для данных, полученных в эксперименте.

Результаты работы могут быть применены при исследовании нанопористых диэлектриков с ультранизкой диэлектрической проницаемостью, применяемых в системах металлизации УБИС.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 18-29-27025-мк.

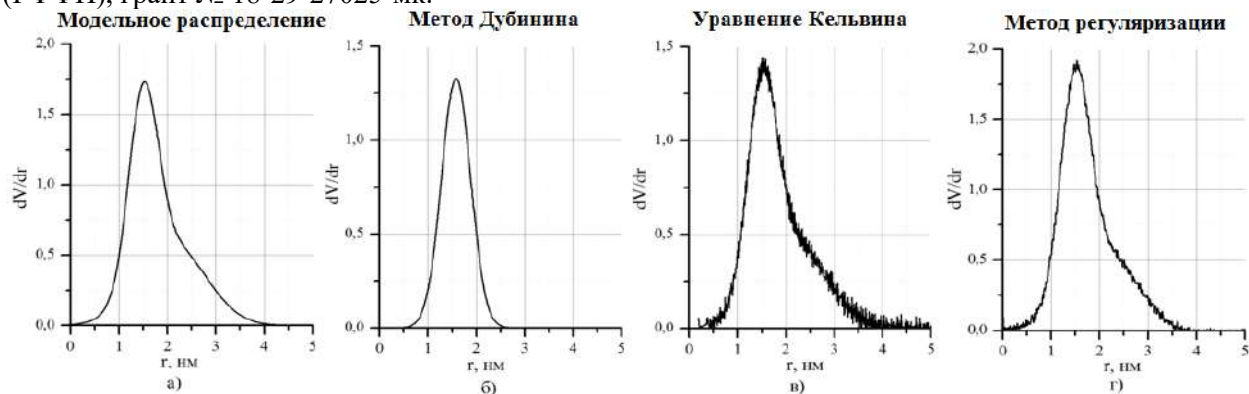


Рис. 1. Распределения пор по размерам а) модельное распределение с асимметрией, б) решение методом Дубинина, в) решение по формуле Кельвина, г) решение методом регуляризации Тихонова.

Литература

1. *Volkson W., Miller R.D., and Dubois G.* Low dielectric constant materials. *Chem. Rev.* 2010, T. 110, с. 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* T.20.
3. *Baklanov M.R., Mogilnikov K.P., Polovinkin V.G., and Dultsev F.N.* Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry. *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (2000) 1385–1391.
4. *Dubinina M.M.* Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, M., USSR 1975
5. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. — М.: Наука, 1979. — 283 с.

Универсальный способ получения наночастиц платины с использованием искрового газового разряда для изготовления проводящих наночернил

А.И. Бучнев, В.И. Борисов, А.А. Ефимов, А.А. Лизунова, В.В. Иванов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В настоящее время активно развиваются новые методы изготовления электронных схем с помощью печатного оборудования и наночернил. Данные методы в отличие от традиционных фотолитографических технологий позволяют существенно сократить расходы на производство электронных устройств. Прогресс в развитии данных методов в значительной степени будет зависеть от доступности и разнообразия используемых наночернил. В большинстве случаев получение наночастиц является дорогостоящим и сложным процессом, требующим использования прекурсоров и растворителей. Кроме того, распространенные химические методы не обеспечивают высокой химической чистоты получаемых частиц и требуют постобработки с использованием дополнительных реагентов. В данной работе представлен альтернативный способ получения наночернил, основанный на синтезе наночастиц в искровом газовом разряде, в результате которого получаются наночастицы требуемого размера и химической чистоты. Отличительными особенностями разработанного метода является универсальность синтезируемых материалов и низкая себестоимость производства наночернил. Общая схема разработанного способа представлена на рис. 1. Для изготовления наночернил используются наночастицы, полученные в газоразрядном генераторе следующего устройства. Синтез наночастиц происходит в газовой камере, в которую помещены два платиновых электрода. В камеру подается поток газа через осевое отверстие в одном из электродов. В процессе периодического импульсного газового разряда происходят электроэрозия и испарение материала с поверхности электродов. После разряда испаренный материал конденсируется в наночастицы и увлекается потоком газа. По мере движения по тракту происходит их агломерация. Далее поток наночастиц поступает на фильтр из ткани Петрянова-Соколова. После этого полученные наночастицы в форме порошка собираются с поверхности фильтра и диспергируются в растворителе с целью получения наночернил. По результатам оптимизационного исследования установлен состав наночернил для формирования токопроводящих микроструктур с помощью аэрозольной печати (таб. 1).

По результатам исследования установлено, что в зависимости от типа газовой среды (аргон, азот, воздух), параметров разряда (частота и напряжение разрядов) можно контролировать свойства и количество синтезируемых наночастиц (рис.2). Также показано, что импульсный газовый разряд обеспечивает высокую по сравнению с другими методами производительность наночастиц (более 500 мг/ч) и может быть использован в качестве источника наночастиц для приготовления наночернил аэрозольной печати.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00375).

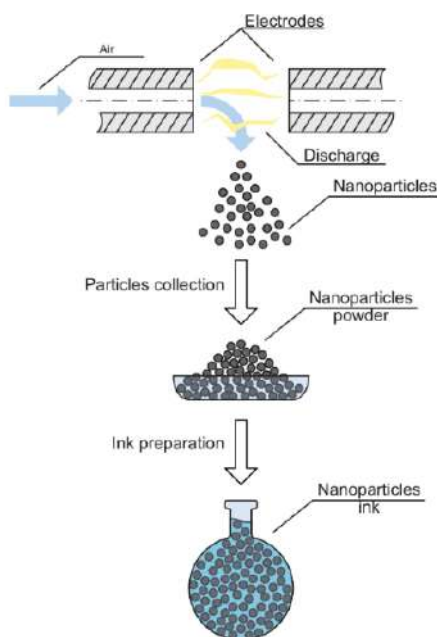


Рис.1. Схема получения наночернил с использованием искрового газового разряда.

Компонент	Масс. содержание %
Наночастицы платины	25,0
Дисперсионная среда (растворитель и функциональные добавки)	75,0

Таб.1. Состав наночернил на основе наночастиц платины, полученной в импульсном периодическом разряде.

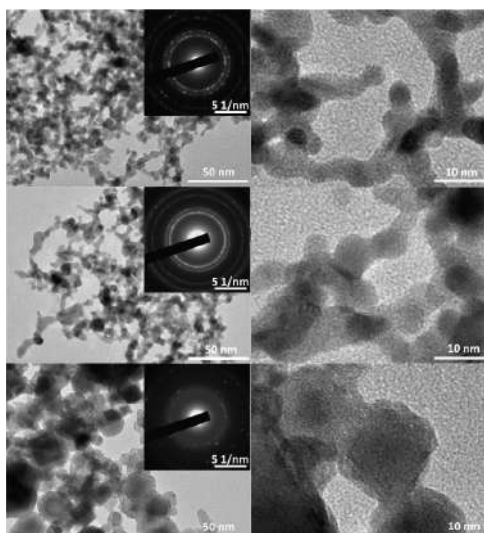


Рис.2. Изображения наночастиц платины с просвечивающего электронного микроскопа, синтезированных в аргоне, азоте и воздухе (сверху вниз).

Литература:

1. Kohut A. [et al.] The effect of circuit resistance on the particle output of a spark discharge nanoparticle generator // J. Aer. Sci. 2018. V. 118. P. 59-63.
2. Tabrizi N.S. [et al.] Generation of nanoparticles by spark discharge // J. Nanopart. Res. 2009. V. 11. P. 315-332.
3. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Искровой разряд // М.: Изд-во МФТИ, 1997. – 320 с.
4. D.A. Mylnikov, A.A. Efimov, V.V. Ivanov Dependence of Nanoparticles Synthesis Energy Consumption in the Gas Spark Discharge on Circuit Parameters // J. Nano- Electron. Phys. 2016. V. 8. No. 3. 03052(3pp).

УДК 53.09

Применение методов акустической спектроскопии, микроскопии для определения геометрических размеров нанопластин лапонита в жидких дисперсиях

И.Р. Гаффаров, П.В. Авдеенко, В.В. Иванов, А.А. Лошкарёв, С.С. Михайлова, Ю.М. Токунов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Интерес к исследованиям несферических наноразмерных объектов в форме нанопластин связан с их функциональным применением в фотонике, электронике, медицине и других отраслях науки и техники. К таким нанопластинам, например, относятся графен, слоистые силикаты минерального (монтмориллонит и др.) и искусственного (лапонит) происхождения.

Одним из способов применения нанопластин является создание на их основе жидких дисперсий, при этом характеристика таких дисперсий является неотъемлемой частью при контроле качества. Важнейшей характеристикой таких дисперсий является достигнутый размер нанообъектов (степень диспергирования) и их устойчивость к агломерированию. Поэтому одной из приоритетных

задач в исследовании жидких дисперсий с нанопластинами является создание научного метода, позволяющего проводить экспериментальные измерения геометрических параметров непосредственно в жидкой дисперсии. Под геометрическими параметрами нанопластин подразумеваются толщина и эквивалентный диаметр нанопластин.

В данной работе геометрические параметры нанопластин определяли с использованием модифицированного метода акустической спектроскопии [1], растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии.

При применении модифицированного метода акустической спектроскопии измеряли спектры затухания ультразвука в водной дисперсии нанопластин лапонита в покоящейся водной дисперсии и в потоке водной дисперсии, различие двух спектров несет информацию о геометрических размерах несферических нанообъектов в дисперсии. Поток водной дисперсии нанопластин лапонита создавался в замкнутом контуре и обеспечивался перистальтическим насосом LS301 при установленной скорости 21 мм/с. Нанопластины в акустической ячейке ориентировались двумя различными способами – вдоль и поперек потока, это достигается сужающимся и расширяющимся потоком дисперсии при использовании различных конструкций сопел. При приготовлении водной дисперсии лапонита в деионизованную воду добавляли гидроксид натрия для получения pH=10, затем добавляли необходимое количество порошка лапонита, перемешивали магнитной мешалкой в течение одного часа и оставляли на одни сутки для эксфолиации частиц лапонита. Использовали водную дисперсию с массовой долей лапонита 2,5%.

Спектры затухания ультразвука в водной дисперсии лапонита представлены на рис.1 а) (ускоряющийся поток) и рис.1 б) (замедляющийся поток), вклад воды исключен. В области высоких частот выше 50 МГц наблюдается закономерное более высокое положение спектров для изотропного состояния $\alpha_0(\nu)$ по сравнению со спектрами для ускоряющегося потока, который обеспечивается сужением диаметра сопла (нанопластины ориентируются вдоль потока), и замедляющегося потока, который обеспечивается расширением диаметра сопла (нанопластины ориентируются поперек потока), $\alpha_n(\nu)$ и $\alpha_c(\nu)$ соответственно.

Таким образом, в области частот выше 50 МГц различия между экспериментальными спектрами изотропного и ориентированного состояний превышают погрешности измерений, что позволяет анализировать выстраивание нанопластин и использовать полученные данные для построения модели, которая позволит оценить эквивалентный диаметр нанопластин лапонита.

Диаметр нанопластин лапонита измеряли на растровом электронном микроскопе, толщину нанопластин измеряли на атомно-силовом микроскопе. Пробы для исследований готовили путем разбавления дисперсий лапонита примерно в 10000 раз и наносили их на подложки из кремния. Изображение нанопластин лапонита на растровом электронном микроскопе и атомно-силовом микроскопе представлены на рис. 2 и рис. 3 соответственно. Среднее значение эквивалентного диаметра нанопластин лапонита составило $(26,4 \pm 4,8)$ нм. Среднее значение толщины нанопластин лапонита составило $(1,6 \pm 0,8)$ нм.

В дальнейшем будет проведено сравнение значений среднего диаметра нанопластин лапонита, измеренного с помощью растрового электронного микроскопа, и значений эквивалентного диаметра нанопластин лапонита, измеренного методом акустической спектроскопии. На основе сравнения будет построена модель определения геометрических параметров нанопластин с использованием экспресс-метода акустической спектроскопии, которая найдет практическое применение для характеристики дисперсий нанопластин.

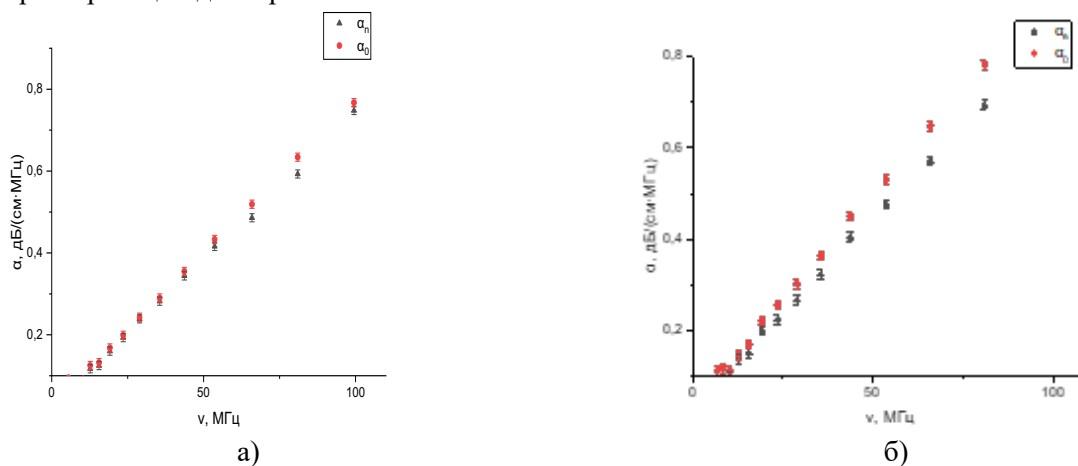


Рис. 1. Спектры затухания ультразвука в водной дисперсии лапонита при хаотической ориентации нанопластин (круг), и при преимущественной ориентации нанопластин вдоль потока (ускоряющийся поток, треугольники) – а), поперек потока (тормозящийся поток, треугольники) – б).

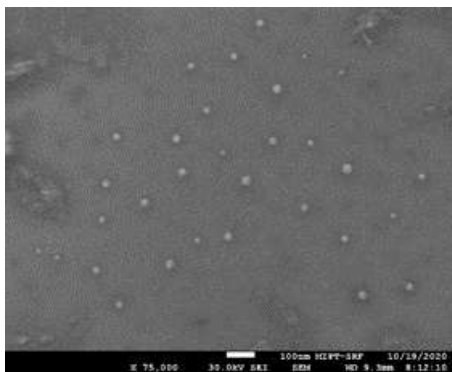


Рис. 2. Изображение РЭМ нанопластин лапонита

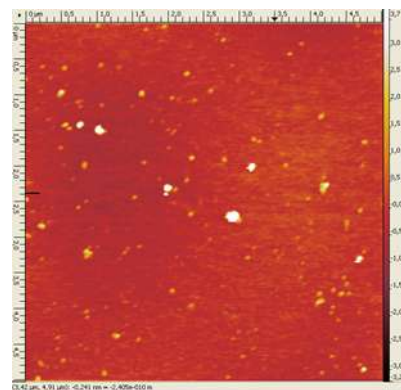


Рис. 3. Изображение АСМ нанопластин лапонита

Литература

1. *Ivanov V.V., Loshkarev A.A., Vlasova M.F., Sapronova N.I., Tokunov Yu.M.* Acoustic spectroscopy for evaluating dimensions of cylindrical carbon nano-objects in colloidal systems // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, V.520, PP. 640-648.

УДК 538.945.9

Разработка метода изготовления высокотемпературных сверхпроводников 3 – поколения

*С.Х. Гаджимагомедов¹, Д. К. Палчаев¹, Ж.Х. Мурлиева¹, Г. Ш. Шаниев¹, Р.М. Эмиров¹,
Н. М.-Р. Алиханов¹, Ф.Ф. Оруджев¹, М.Х. Гаджиев², П.М. Сайпулаев¹, А.Э. Рабаданова¹*

¹Дагестанский государственный университет

²Объединённый институт высоких температур РАН

Сверхпроводящая пленка $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) выращена на подложке из монокристаллического кремния с аморфным слоем оксида (SiO_2) методом магнетронного распыления наноструктурированной мишени, без предварительного нанесения дополнительных согласующих слоев. Для изготовления наноструктурированной мишени, нанопорошок YBCO, термообработанный в течение 20 часов при $910^\circ C$, прессовался (с добавлением бутилового спирта) под давлением ~ 100 МПа и спекался при $920^\circ C$ в течение 1 часа [1]. Плотность наноструктурированной мишени, полученной за один этап спекания, порядка ~ 6.0 г/см³ (теоретическое значение ~ 6.3 г/см³). Доля сверхпроводящей фазы керамической мишени с индексом кислородной стехиометрии ~ 6.90 составляла не менее 90%, а температура начала перехода ($T_{с, нач.}$) ~ 92 К. Сопротивление этой керамики при 300 К (ρ_{300K}) порядка $\sim 9.8 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Размеры распыляемой мишени: толщина от 2 – 6 мм и диаметр 30 – 40 мм.

Сверхпроводящая пленка YBCO/SiO₂/Si изготавливалась при следующих технологических параметрах магнетронного распыления [2]: давление ~ 4 Па; конфигурация – «off-axis»; подложка расположена под углом $\alpha \sim 35^\circ$ к плоскости мишени; температура подложки $\sim 700^\circ C$; ток разряда ~ 200 мА; среда – смесь Ar+O₂ в соотношении 1:2; время – 60 мин. При выбранном режиме распыления скорость роста пленки составляла ~ 0.6 мкм/ч.

На рисунке 1 приведена морфология скола структуры пленки YBCO/SiO₂/Si. Как видно, выше аморфного слоя толщиной ~ 10 нм, образуется наноразмерная блочная структура осаждаемой пленки на поздних стадиях роста, ориентированная различным образом. Заметим, при распылении наноструктурированной мишени, на подложке вырастает согласующий слой толщиной примерно до 15 нм, за счет самоорганизации наночастиц. После этого формируется поликристаллическая структура из зерен сверхпроводника YBCO с межплоскостным расстоянием в зерне, в среднем, ~ 0.3 нм. Толщина такой пленки порядка микрон.

На рисунке 2 приведена температурная зависимость электросопротивления сверхпроводящей пленки состава YBCO/SiO₂/Si, полученной магнетронным распылением наноструктурированной керамической мишени. Зависимость $\rho = f(T)$ имеет металлический характер, значение ρ при 300К (ρ_{300K}) составляет $\sim 2.62 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Температура псевдощелевого состояния T^* порядка ~ 163 К. Как видно, сверхпроводящий переход начинается при температуре ~ 78 К, а ширина перехода (рис. 2, вставку) составляет ~ 8.4 К. При этом, количество сверхпроводящих фаз с различным значением T_c достигает трех.

Итак, при распылении наноструктурированной мишени можно получать сверхпроводящие пленки состава YBCO на диэлектрических подложках без нанесения дополнительных согласующих слоев, т.е. изготовить сверхпроводящие проводники третьего поколения.

Работа выполнена в рамках проектов: «УМНИК» №14045ГУ/2019 и 14057ГУ/2019, а также частично грантом РФФИ № 18-08-00092а и Гос. заданием FZNZ-2020-0002.

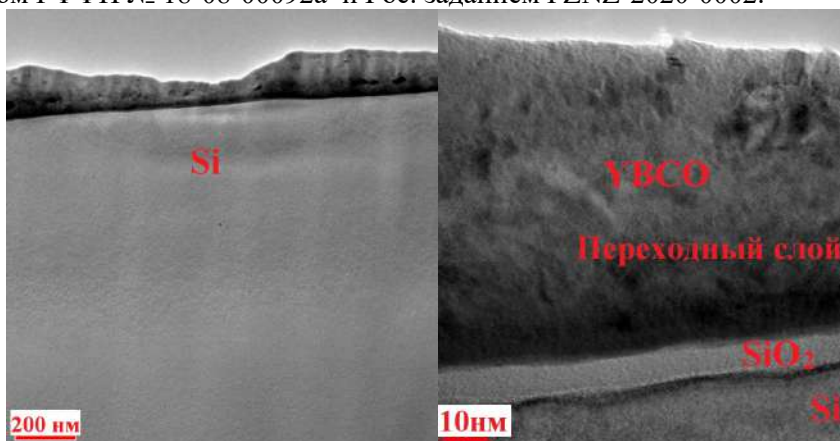


Рис. 1. ПЭМ изображения скола структуры YBCO/SiO₂/Si.

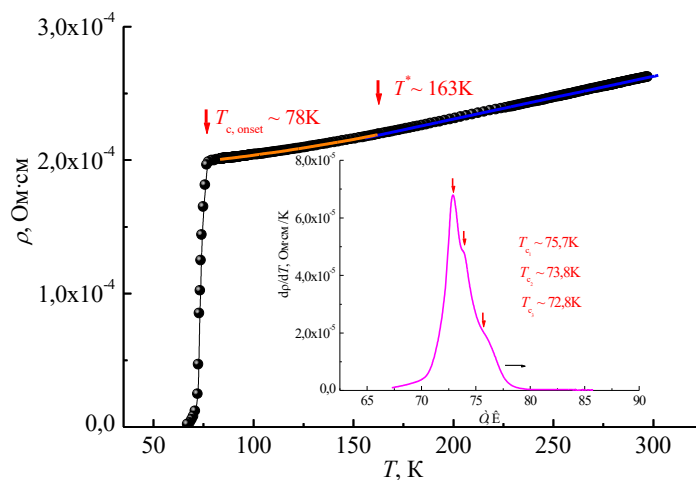


Рис. 2. Температурная зависимость ρ пленки YBCO.

На вставке – зависимость значений $d\rho/dT$ от температуры в области перехода в сверхпроводящее состояние.

Литература

1. Palchaev D.K., Gadzhimagomedov S.Kh., Murlieva Zh.Kh. et al. Structure and conductivity of nanostructured YBCO ceramics // Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – V. 941. P. 012076.
2. Гамматаев С.Л., Хашифа, А.Х.Д., Палчаев, Д.К., и др. Получение тонких пленок на основе YBa₂Cu₃O_{7- δ} методом магнетронного распыления // Вестник ДГУ. – 2015. – Т. 30. Вып. 6. С. 14-20.

Разработка технологии изготовления и исследование электролюминесцентных структур, полученных методом молекулярного наплаивания

В.А. Вербо, Д.Ю. Волков, Д.С. Колоколов, М.В. Меш

АО «СКТБ Кольцова»

В настоящее время актуальной проблемой является получение отечественных электролюминесцентных дисплеев. Светоизлучающим элементом подобных структур служит слой люминофора ZnS:Mn. Излучающие свет ионы марганца возбуждаются высокоэнергичными электронами, в свою очередь, разогнанными электрическим полем внешнего источника. В отличие от известных диодных излучателей (LED), в данном типе структур светоизлучающий слой изолирован по постоянному току от источника питания слоями диэлектрика. Такая топология оказывается устойчивой к перегрузкам, шнурованию тока и последующему пробоем активного слоя.

Нами были разработаны первые отечественные тонкопленочные электролюминесцентные дисплеи, с применением технологии молекулярного наплаивания. Использование технологии молекулярного наплаивания в процессе производства обеспечивает возможность нанесения всех диэлектрических и люминофорных слоев в рамках одного технологического процесса, при этом диэлектрические слои имеют необходимую электрическую прочность, а для слоя люминофора обеспечивается требуемое распределение легирующей примеси и высокая степень кристалличности.

Разработанные многослойные структуры состоят из двух диэлектрических слоев оксида алюминия (300 нм) с размещенным между ними функциональным слоем из сульфида цинка (450 нм), легированного марганцем. Указанные слои были получены методом молекулярного наплаивания. В качестве электродов в структурах были использованы тонкие пленки молибдена и оксида индия-олова, полученные магнетронным распылением. Для достижения необходимых параметров структуры подвергались отжигу.

Структура и химический состав полученных пленок контролировались при помощи сканирующей электронной микроскопии, масс-спектрометрии вторичных ионов, рамановской и люминесцентной спектроскопии. Исследование электрооптических свойств и режимов работы структур, позволили экспериментально подтвердить теоретические модели электрооптических параметров люминесценции (рис.1) как в зоне зарождения свечения [1], так и в области насыщения интенсивности [2].

Полученные в ходе работы структуры (рис.2) имели яркость до 1200 Кд/м², размеры до 230x180 мм и стабильно работали в течение более 100 часов без деградации свойств, что показывает возможность использования полученных структур в промышленном изготовлении индикаторов и дисплеев

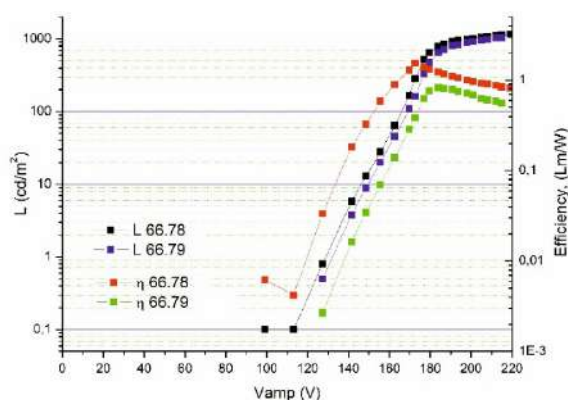


Рис.1 График зависимости яркости L и светотдачи η от напряжения питания для двух различных образцов (№№ 66.78 и 66.79) электролюминесцентных структур.

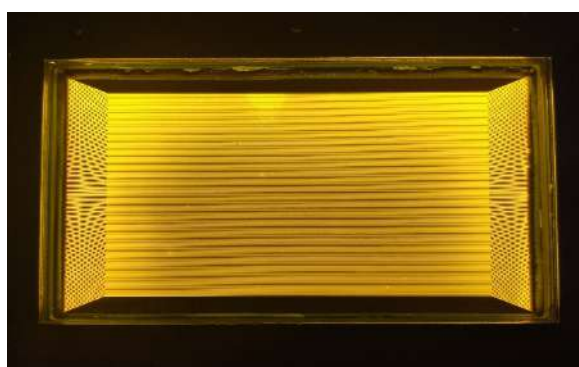


Рис 2. Фотография электролюминесцентной структуры – дисплея с разрешением 240x128 точек в рабочем состоянии.

Авторы работы выражают благодарность кафедре химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского Государственного Технологического института.

Литература

1. Ono Y.A. Electroluminescent displays. – World Scientific, 1995. с.31
2. Самохвалов М.К. Вольт-яркостная характеристика и светоотдача тонкопленочных электролюминесцентных структур //Журнал технической физики. – 1996. – Т. 66. – №. 10. – С. 139-144.

УДК 681.586.74

Тонкопленочные химические сенсоры на основе модифицированных полианилинов

И.Н. Муллагалиев, А.Н. Андриянова, Т.Р. Салихов

ФГБОУ ВО "Башкирский государственный университет"

Развитие автоматических систем управления наталкивает к созданию новых химических сенсоров. Химические сенсоры используются в различных областях, таких как медицина, безопасность на дому и на производстве, загрязнение окружающей среды и многие другие [1]. Наибольшее распространение получили датчики с органическими полимерными сорбентами [2] и с неорганическими сорбентами на основе оксидов металлов. Окислительно-восстановительные и кислотно-основные переходы между формами ПАНИ, а также быстрое и обратимое установление равновесия позволяют конструировать на базе полимера различные типы сенсоров [3], в частности, для измерения концентрации паров аммиака и относительной влажности воздуха. Кроме того, при разработке новых сенсоров необходимо четко понимать, каким образом внешние факторы влияют на проводимость полимерных пленок [4-5].

На подложку из ситалла методом термического напыления в вакуумной камере были нанесены алюминиевые контакты с зазором 50 мкм (Рис. 1). В области зазора методом центрифугирования была сформирована тонкая пленка производного полианилина, толщина которой составляла величину порядка 300 нм. Так же были исследованы нерастворимые производные полианилина, тонкие пленки которых были нанесены в область зазора вакуумным напылением из ячейки Кнудсена. Параметры ячейки Кнудсена: длина цилиндрической камеры 25 мм, внутренний диаметр 4 мм, а рабочая температура варьировалась в диапазоне 400-650 К. Температура напыления 500-550К.

Были измерены зависимости тока через образец датчика от концентрации паров аммиака (Рис. 2) и от влажности (Рис. 3).

По представленным графикам видно, как реагируют тонкие пленки производных полианилина на присутствие определенных газов в окружающей среде. Полученные экспериментальные зависимости имеют сложный характер с линейными участками. Крутизна характеристик на линейных участках зависимости тока от концентрации паров аммиака на полученных нами структурах на основе mod. PANI 1 - 0,25 нА/мг/м³ и mod. PANI 2 - 0,44 нА/мг/м³. Крутизна характеристик зависимости тока от влажности датчиков с mod. PANI 1 - 4,8 нА/% и mod. PANI 2 - 0,5 нА/%. Хорошая чувствительность и малая инерционность структур на основе первой производной, по-видимому, связана с особенностями процесса синтеза данного вещества. К достоинствам полученных абсорбционных датчиков NH₃ на основе пленок производных полианилина следует отнести малый гистерезис. Основное преимущество полученных сенсоров влажности заключается в высокой крутизне характеристик.

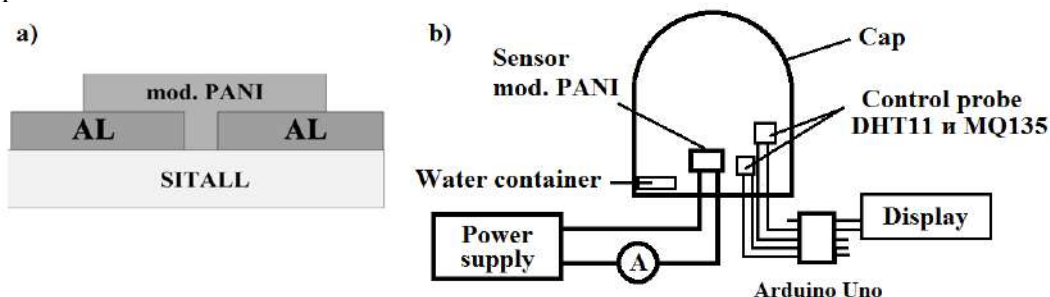


Рис. 1. (а) Структура резистивного датчика и (б) Блок-схема установки для исследования влияния газов на электрофизические свойства пленок производных полианилина

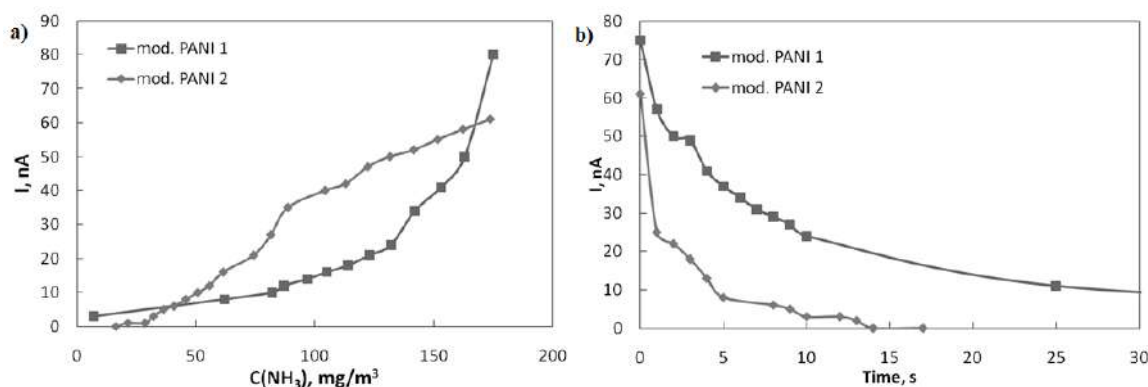


Рис. 2. (а) Зависимость протекающего через пленку производных PANI тока от концентрации паров аммиака в объеме воздуха (б) Зависимость протекающего через пленку производных PANI тока от времени после резкого уменьшения концентрации паров аммиака

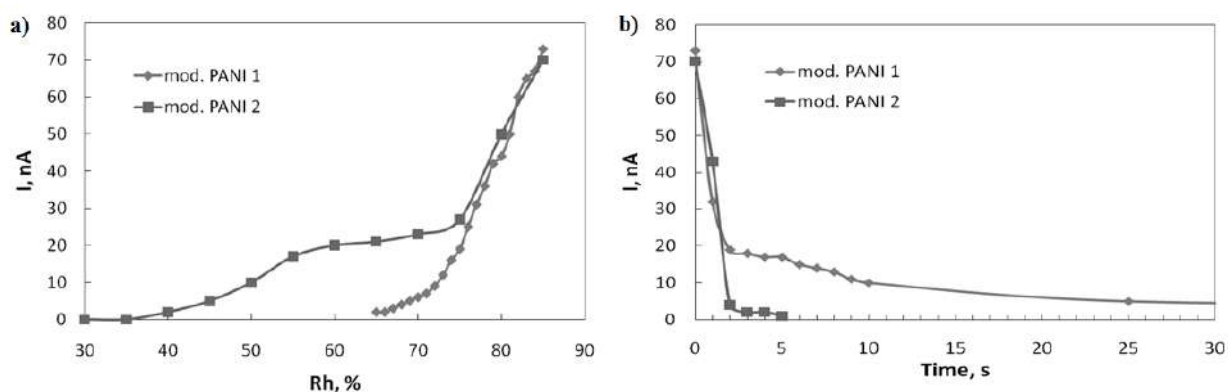


Рис. 3. (а) Зависимость протекающего через пленку производных PANI тока от влажности (б) Зависимость протекающего через пленку производных PANI тока от времени после резкого уменьшения влажности

Литература

1. Salikhov R. B., Abdrakhmanov V. Kh., Vazhdaev K. System of monitoring and remote control of temperature conditions, climate and heat consumption // В сборнике: 13th international scientifictechnical conference on actual problems of electronic instrument engineering (APEIE - 2016). Proceedings: in 12 volumes. 2016. P. 171-174.
2. Salikhov R. B., Lachinov A. N. Polymer thin film chemical sensors // Advances in chemical sensors Ed. by Wen Wang. –Rijeka. 2012. P. 215-234.
3. Salikhov T. R., Yumaguzin Y. M., Salikhov R. B. Electronics applications based on thin polyaniline films // 2015 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). IEEE Proceedings. 2015. P. 7147207.
4. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Bunakov A. A. Charge transfer in thin polymer films of polyarylenephthalides // Physics of the Solid State. 2007. 49(1). P. 185-188
5. Bunakov A. A., Lachinov A. N., Salikhov R. B. Current-voltage characteristics of poly(diphenylenephthalide) thin films // Technical Physics. 2003. 48(5). P. 626-630

УДК 544.558

Физико-химические и фотокаталитические свойства порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка, полученного импульсным плазмохимическим методом

Г.Е. Холодная, Р.В. Сазонов, Д.В. Пономарев, О.П. Лаптева

Томский политехнический университет

В настоящей работе импульсным плазмохимическим методом частицы порошка диоксида титана были модифицированы частицами оксида цинка. Синтез наноразмерного порошка диоксида

титана, модифицированного наночастицами оксида цинка, осуществлялся в два этапа. Сначала с использованием известного электроискрового метода получали порошки оксида цинка. Средний размер частиц лежал в диапазоне от 10 до 25 нм [1]. Далее эти частицы помещали в плазмохимический реактор (рис. 1 а), затем его наполняли кислородом, метаном и тетрахлоридом титана. Инжектировали импульсный электронный пучок (рис. 1 б). Энергия электронного пучка вводится в смесь, вследствие чего возникает неравновесная плазма, следовательно, запускаются химические реакции, продуктами которых являлись композиционный наноматериал, состоящие из ядра в виде смеси оксидов цинка и титана (рис. 1 с, d). Для импульсного плазмохимического синтеза использовался электронный ускоритель ТЭУ-500 [2-3]. Параметры импульсного ускорителя электронов ТЭУ-500: энергия электронов (варьируется) – 200 -450 кэВ, ток пучка – 10 кА, длительность импульса напряжения (на полувывсоте) – 60 нс, частота следования импульсов – до 10 Гц (в пачке импульсов). Плазмохимический реактор (металлический цилиндр, объемом 6л) оснащен манометром, нагревательными элементами, температурным датчиком, запорно-регулирующей арматурой напуска исходной реагентной смеси и откачки газа. Изучена морфология и фазовый состав синтезируемых образцов (рис. 2).

Средний размер частиц синтезируемого порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка, лежал в диапазоне от 30 до 100 нм. Морфология частиц порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка, разнообразна и представлена в основном наночастицами в виде шаров, овалов и параллелограммов. Фазовый состав синтезируемых частиц представляет собой смесь кристаллических фаз характерных для диоксида титана (рутил и анатаз) и оксида цинка. Преобладающей фазой кристаллической структуры является анатаз. Исследованы оптические и фотокаталитические свойства порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка. Определено значение ширины запрещенной зоны для синтезируемых образцов. Для некоторых образцов зафиксировано сужение ширины запрещенной зоны (экспериментальная ширина запрещенной зоны для прямых переходов $E_g \sim 2.59$ эВ). Синтезируемый порошок диоксида титана, модифицированный наночастицами оксида цинка, проявил высокую фотокаталитическую активность при разложении метиленового синего под действием УФ и видимого света в диапазоне длин волн 400-630 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-73-10011.

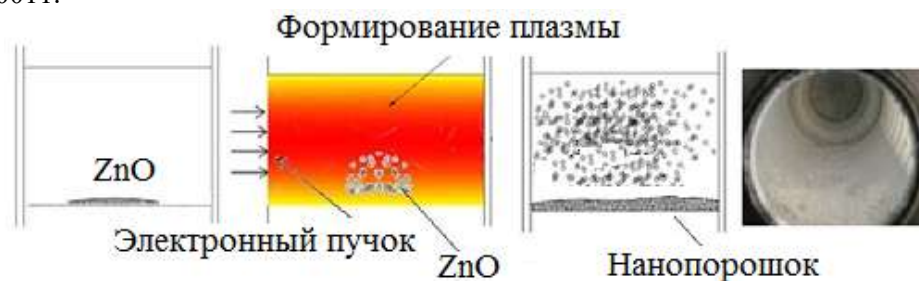


Рис.1. Схема эксперимента по синтезу наноразмерного порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка

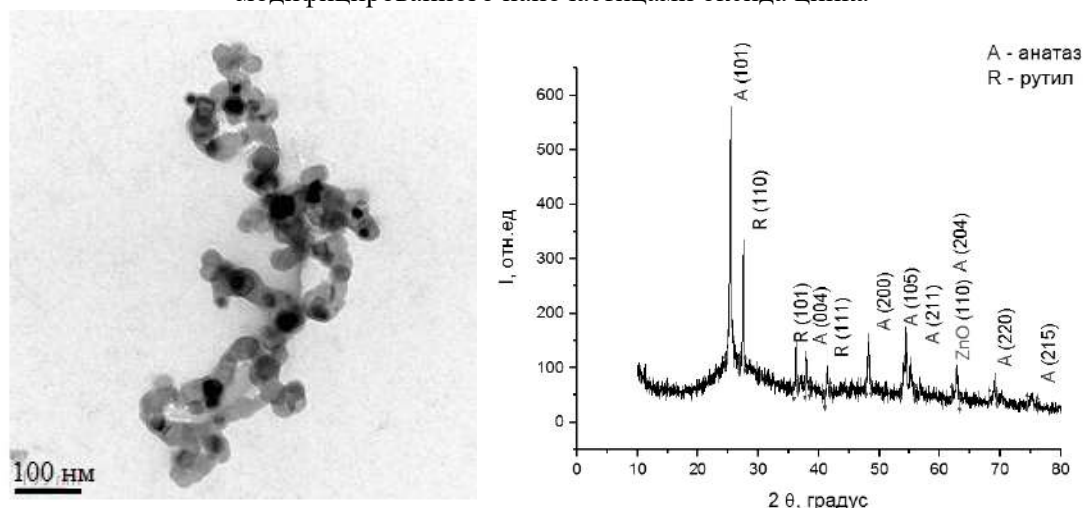


Рис. 2. ПЭМ-изображения и рентгенограмма наноразмерного порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами оксида цинка

Литература

1. Zhuravlev M., Sazonov R., Kholodnaya G., Pyatkov I., Ponomarev D. Electrosark method for obtaining nanopowders // J Phys Conf Ser. 2019. V. 1393. no. 012156.
2. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I., Karpuzov S.B., Kondrat'ev N.A., Goncharov D.V. A high-current pulsed accelerator with a matching transformer // Instrum Exp Tech. 2004. V. 47. P. 394.
3. Ponomarev D.V., Remnev G.E., Sazonov R.V., Kholodnaya G.E. Pulse plasma-chemical synthesis of ultradispersed powders of titanium and silicon oxide // IEEE T Plasma Sci., 2013. V. 41. P. 2908.

УДК 621.315.592.2, 621.382.2

Формирование ультратонких полупроводниковых пленок MoS₂ методом импульсного магнетронного распыления мишени на малой мощности

А.И. Беликов¹, А.И. Семочкин¹, Чжо Зин Пью¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана.

За последнее десятилетие слоистые материалы вызвали смену парадигмы в понимании фундаментальных свойств двумерных наноматериалов и предоставили новые возможности для создания перспективных устройств нанoeлектроники и фотоники. Широкие исследования электронно-оптических свойств графена и обособленных молекулярных слоев дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), получаемых методами механического разделения слоев кристалла, вызвали череду открытий, которые способствовали созданию опытных образцов электронных устройств с использованием двумерных материалов, и конструктивно реализуемых, как на основе известных, так и принципиально новых решений. Среди ДПМ дисульфид молибдена (MoS₂) является наиболее изученным новым полупроводником, который меняет величину и тип запрещенной зоны от непрямой (1.3 эВ) до прямой (1.8 эВ) с уменьшением толщины и при переходе от объемного состояния к монослойному.

Для создания опытных высокоэффективных сверхкомпактных электронных устройств, например, полевого транзистора [1], фотодетектора, ячеек памяти, сенсоров и др., используют пленки MoS₂ толщиной в один или несколько молекулярных слоев. Уникальность электронных свойств таких пленок проявляется, например, в характеристиках полевых транзисторов, когда достигаются высокие соотношения токов открытого/закрытого состояния (от 10⁸ до 10¹²), и высокие допустимые нагрузки по току (от 120 мкА/мкм до 150 мкА/мкм), подпороговый размах от 70 мВ/дек до 9 мВ/дек с зарегистрированной подвижностью электронов от 1 см²В⁻¹с⁻¹ (в структуре MoS₂/SiO₂) и до 480 см²В⁻¹с⁻¹ (в структуре HfO₂/MoS₂/SiO₂), в зависимости от конструкции устройства, используемых диэлектриков и методов обработки. Кроме того, современные исследования показывают, что фотолюминесценция в пленках MoS₂ увеличивается с уменьшением толщины слоя, при этом в мономолекулярном слое MoS₂ она достигает своего максимума, а в объемном материале практически полностью отсутствует.

Поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является создание технологии формирования сплошных однородных ультратонких пленок MoS₂ толщиной от одного мономолекулярного слоя до нескольких нанометров. Тонкие пленки ДПМ можно получать с помощью таких методов, как химическое осаждение из газовой фазы (CVD), атомно-слоевое осаждение (ALD), физическое осаждение (PVD), а также комбинация методов PVD и CVD. Метод магнетронного распыления обеспечивает управляемое и воспроизводимое формирование пленок при относительно низких давлениях, рост пленок на современном оборудовании осуществляется с контролем основных технологических параметров осаждения. Такие параметры процесса магнетронного распыления, как мощность разряда, давление рабочего газа, температура подложки, оказывают существенное влияние на структурные, морфологические и оптические свойства тонких пленок.

Целью данной работы была оценка влияния режимов импульсного магнетронного распыления малой мощности на морфологические и оптические характеристики ультратонких пленок MoS₂, нанесенных на кремниевые подложки. Для получения образцов с ультратонкими пленками MoS₂ использовалась модернизированная вакуумная установка, оснащенная магнетронной распылительной системой с планарными дисковыми мишенями диаметром 75 мм. В экспериментах использовалась мишень MoS₂ чистотой 99.9%. После загрузки образцов вакуумная камера откачивалась до предельного остаточного давления 10⁻³ Па. Температура подложек во всех экспериментах

контролировалась и поддерживалась на уровне 200 °С. В качестве подложек использовали пластины кристаллического кремния ориентации (100) с шероховатостью поверхности около 3 нм, которые располагались на расстоянии 110 мм от поверхности распыляемой мишени. В процессе осаждения рабочее давление аргона (чистота 99.9995%) поддерживалось на уровне 0.5 Па. Время осаждения для всех экспериментов составляло 10 секунд. Частота следования импульсов составляла 50 кГц. Исследование морфологии поверхности и измерение толщины образцов осуществлялись с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ "Solver-NEXT"). Сканирование проводилось полуконтактным методом на участках площадью от 5×5 мкм² до 0.5×0.5 мкм², с разрешением 256×256 пикселей. Основные режимы распыления и характеристики образцов приведены в таблице 1.

Оптические характеристики (спектральный коэффициент отражения в диапазоне длин волн 380–1100 нм) для подготовленных образцов тонких пленок были получены с помощью спектрофотометра «Epsilon». Измерения осуществлялись в пяти точках поверхности с последующим усреднением результатов. На основании спектров отражения были получены спектры поглощения путем пересчета в соответствии с уравнением, описывающим функцию Кубельки-Мунка (1).

$$F(R_a) = \frac{(1 - R_a)^2}{2R_a}, \quad (1)$$

где R_a – коэффициент отражения.

Для определения величины оптической ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения тонких пленок MoS₂ использовался метод Тауца. Метод основан на линейной экстраполяции зависимости модифицированного коэффициента поглощения полупроводника $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии кванта зондирующего излучения $h\nu$ вблизи низкочастотного края фундаментальной полосы поглощения (рис. 1) [2].

Полученные пленки имели повышенную планарность при $T = 60$ и 80%, с увеличением коэффициента заполнения импульсов величина оптической ШЗЗ пленок MoS₂ уменьшается с 1.73 эВ до 1.69 эВ, что, наиболее вероятно, связано с увеличением толщины пленок.

№	Образец	Мощность, Вт	Ток, А	Pulse-on T , %	ШЗЗ, эВ	Толщина, нм	Шероховатость R_a , нм
1	T-20	22	0.03	20	1.73	3.1	0.974
2	T-40	30	0.05	40	1.72	4.2	0.709
3	T-60	26	0.05	60	1.71	6.7	0.430
4	T-80	24	0.05	80	1.69	7.3	0.395
5	DC	23	0.05	100	1.7	6.8	0.904

Таблица 1. Режимы проведения процессов осаждения и результаты АСМ-анализа пленок MoS₂

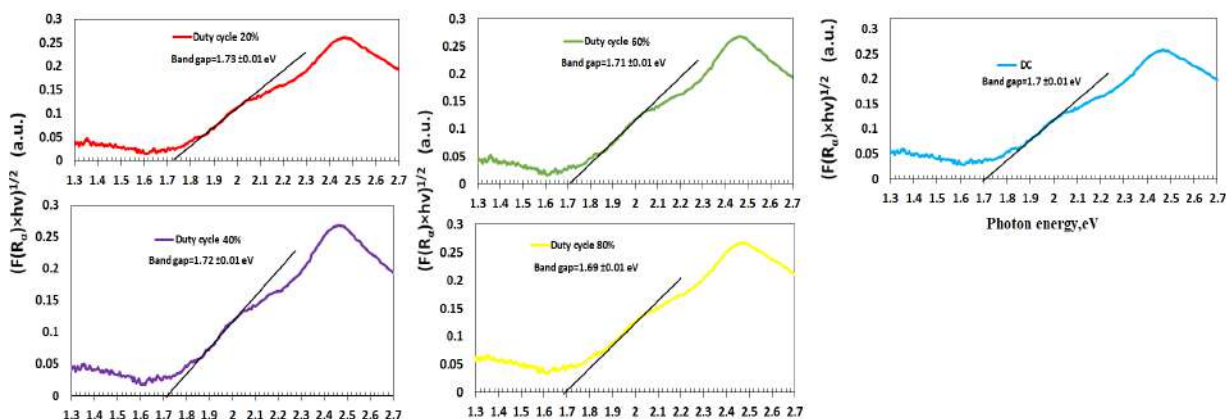


Рис. 1. Графическая экстраполяция линейных участков графиков Тауца при определении ширины запрещенной зоны экспериментальных образцов пленок MoS₂

Литература

1. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS₂ transistors, Nat. Nanotechnol. 6 (2011) 147–150.
2. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu. Phys. St. Sol., 15, 627 (1966).

Электрическое управление люминесцентными центрами в алмазных униполярных устройствах

С.Д. Трофимов^{1,2,3}, С.А. Тарелкин^{1,2,3}, Н.В. Лунарев^{2,3}, А.В. Голованов^{2,3}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

³Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Центры люминесценции в алмазе обычно имеют несколько зарядовых состояний, в которых они могут находиться. Заряд центра зависит от локального присутствия примесей, способных забрать или отдать электрон. Каждому зарядовому состоянию соответствует свой спектр люминесценции, поэтому для работы с конкретным зарядовым состоянием необходимо уметь его контролировать. Простейшими алмазными структурами, в которых это можно осуществить, являются алмазные диоды Шоттки [1]. Контроль зарядового состояния обеспечивается за счет приложения напряжения к Шоттки контакту, в области обеднения которого находится центр люминесценции.

Настоящая работа посвящена созданию и исследованию люминесцентных SiV центров алмазном Шоттки-диоде. Исследуемый диод представляет собой четырехслойную структуру, состоящую из омического контакта, p⁺-слоя из НРНТ алмаза, p⁻-слоя из CVD алмаза и платинового Шоттки-контакта. Центры люминесценции создавались в p⁻-слое методом ионной имплантации ионов кремния через металлические маски с отверстиями. После имплантации образцы были отожжены в вакууме при температуре 1000 °С. Созданные SiV центры исследовались методом фотолюминесценции. По картам люминесценции (на длине волны 737 нм – ZPL SiV центра) была проанализирована качественная зависимость количества SiV центров от дозы имплантации. Было установлено, что для доз 10¹¹ и 10¹² см⁻² область имплантации засвечена равномерно, тогда как для доз 10⁹, 10¹⁰ см⁻² SiV центры группируются в отдельные кластеры (см. Рис. 1).

Исследована зависимость фотолюминесценции от внешнего напряжения на диоде Шоттки (см. Рис. 2). Для объяснения результатов эксперимента была создана модель диода, в которой уравнения переноса зарядов решались методом конечных объемов. Полученная модель учитывала поверхностные эффекты полупроводниковых структур, а именно область приповерхностного заряда и изменение энергии сродства к электрону у поверхности алмаза.

Предполагалось, что SiV центр может находиться в двух зарядовых состояниях: отрицательном и нейтральном. Теоретическая зависимость вероятности обнаружить SiV центр в отрицательно заряженном состоянии от положения уровня Ферми определяется следующей формулой:

$$f = \frac{1}{1 + \frac{g^0}{g^-} \exp\left(\frac{E^{0/-} - E_F}{kT}\right)} \quad (1)$$

где $g^0 = 3$ и $g^- = 2$ – кратности основных уровней для соответствующих зарядовых состояний; E_F – положение уровня Ферми в запрещенной зоне алмаза, $E^{0/-}$ – положение уровня перехода между зарядовыми состояниями. В предположении, что интенсивность линии на 737 нм пропорциональна количеству SiV⁻, была построена экспериментальная зависимость вероятности обнаружить SiV центр в отрицательно заряженном состоянии от внешнего напряжения (см. Рис. 3). Полученная зависимость аппроксимировалась теоретической кривой (1). Согласование экспериментальных точек и теоретической кривой происходит при $E^{0/-} = 0,32 \pm 0,05$ эВ для дозы имплантации 10⁹ см⁻² и $E^{0/-} = 0,38 \pm 0,05$ эВ для дозы имплантации 10¹² см⁻². Полученные значения согласуются с значением $E^{0/-} = 0,39 \pm 0,01$ эВ, полученным в работе [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ ТИСНУМ «Исследования электронных, акустоэлектронных и оптических свойств синтетического алмаза и мультислойных структур на его основе» FNNR-2019-0004.

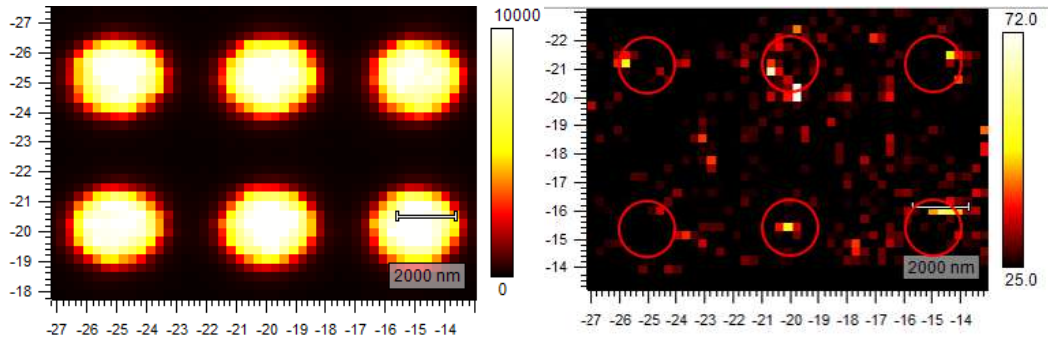


Рис. 1. Карты фотолуминесценции SiV центров для областей с дозами имплантации 10^{12} см^{-2} (слева) и 10^{10} см^{-2} (справа). Области, в которых проводилась имплантация обведены красным (справа).

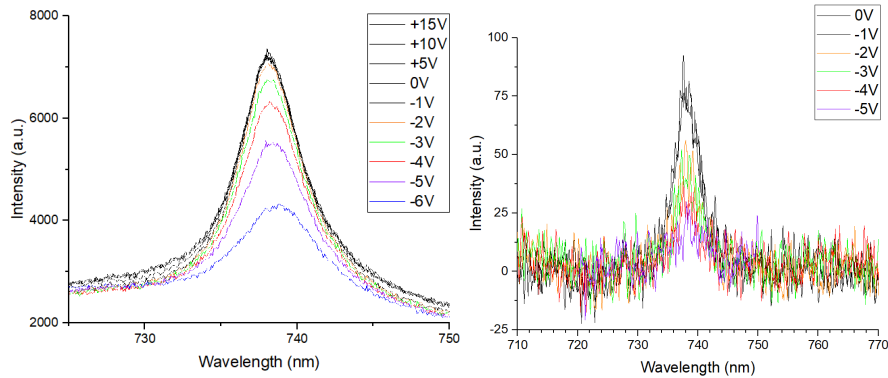


Рис. 2. Спектр фотолуминесценции ансамбля SiV центров при различном внешнем напряжении для контакта 1RU (доза имплантации 10^{12} см^{-2} , слева) и для контакта 3U (доза имплантации 10^{10} см^{-2} , справа).

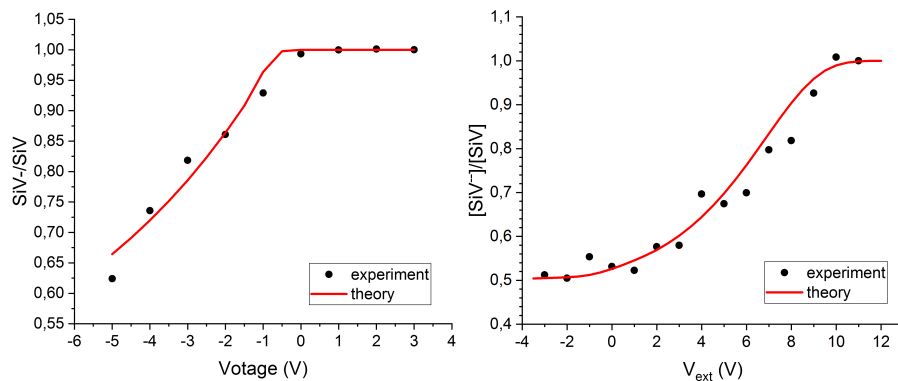


Рис. 3. Зависимость вероятности обнаружить SiV центр в отрицательно заряженном состоянии от внешнего напряжения для контакта 1RU (доза имплантации 10^{12} см^{-2} , слева) и для контакта 1LD (доза имплантации 10^9 см^{-2} , справа).

Литература

1. Schreyvogel C.C., Polyakov V., Wunderlich R., Meijer J., Nebel C.E. Active charge state control of single NV centres in diamond by in-plane Al-Schottky junctions // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 12160.
2. Bray K., Fedyanin D.Yu., Khramtsov I.A., Bilokur M.O., Regan B., Toth M., Aharonovich I. Electrical excitation and charge-state conversion of silicon vacancy color centers in single-crystal diamond membranes // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 101103.

Секция перспективных углеродных материалов и технологий

Председатель: В.Д. Бланк (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой)

Зам. председателя: М.Ю. Попов (д.ф.-м.н., профессор)

Секретарь: Е.В. Гладких

Дата: 24.11.2020 Время: 10:00

УДК 538.9

Влияние адатомов на электронную структуру углеродной нанотрубки (8,0): неэмпирическое моделирование

П.Д. Иванов, С.А. Созыкин

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)

Управление характером проводимости одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) могло бы обеспечить производство различных устройств нанoeлектроники, основанных на ОСУНТ [1]. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок могут быть заметно изменены присутствием адсорбированных атомов [3]. Кроме того, при допировании значительно повышается химическая реакционная способность нанотрубок, что делает их уникальными для обнаружения газов, поддержки катализа и адсорбции молекул белка [4]. Таким образом изучение влияния адатомов на электронную структуру углеродных нанотрубок является актуальным.

Исследование проводилось в рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [19]. Элементарная ячейка ОСУНТ (8,0) содержит 96 атомов углерода, имеет диаметр 6,264 Å и длину 11,368 Å. Расчеты были проведены в приближении обобщённых градиентов (density functional theory, GGA) с использованием параметризации BLYP (Becke–Lee–Yang–Parr) обменно-корреляционного функционала [50]. Для определения электронных свойств системы был использован метод стандартной диагонализации. Визуализация параметров ОСУНТ (8,0) проведена в GUI4dft [52]. Численное значение ширины запрещённой зоны составляет 0,64 эВ (рис. 1а). На этом же рисунке представлена плотность электронных состояний (рис. 1б). Результаты расчёта ширины запрещённой зоны позволяют утверждать, что ОСУНТ (8,0) обладает полупроводниковыми свойствами, что также характеризуется индексами хиральности.

Неэмпирическое моделирование допирования поверхности нанотрубки проводилось для шести различных атомов: Al, Ni, Ti, Cr, Ru, Pt. Были рассмотрены процессы адсорбции каждого атома в трёх позициях. Три типа геометрии адсорбции представлены на рис. 2 на примере допирования атомом Al: при адсорбции А типа адатом располагается над С–С связью, параллельной оси нанотрубки, при адсорбции типа Н адатом располагается над одним из шестиугольников, который образован С–С связями. В этом случае адатом формирует связи с шестью атомами С. При адсорбции Т типа адатом располагается над одним из атомов С таким образом, что адатом образует по три связи с тремя ближайшими соседями атома С и связь с ближайшим атомом С.

В результате расчёта энергии адсорбции были получены значения, схожие со значениями, полученными авторами других аналогичных работ, к тому же, анализ переноса заряда по Милликену показывает, что между ОСУНТ (8,0) и хемосорбированными атомами имеется незначительный перенос заряда. Наличие переданных трубке зарядов, полученных в исследовании, свидетельствует о взаимодействии электронной оболочки атома постороннего элемента с ближайшими атомами углерода нанотрубки.

Проведён анализ расстояния адсорбированных адатомов до ближайших атомов С. В результате адсорбции на различных позициях, расстояния от адатома до ближайшего атома С изменили свои изначальные значения на значения, схожие с литературными. Наблюдается общая тенденция атомов закрепляться в позиции А и Н, а также переходить из позиции Т к А. Некоторые адатомы на позициях А и Т повлияли на геометрию нанотрубки, изменив форму её поперечного сечения с округлой на более овальную благодаря взаимодействию с поверхностью нанотрубки.

При моделировании структуры проводился расчёт ширины запрещенной зоны системы ОСУНТ (8,0) с адатомом, а также получена плотность электронных состояний. В результате допирования ОСУНТ (8,0) наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны для всех случаев адсорбции, что согласуется с другими исследованиями. В некоторых случаях нанотрубка сохраняет полупроводниковые свойства, не изменяя ширину запрещенной зоны, либо уменьшая её вплоть до 0,217 эВ, что согласуется с другими исследованиями, в которых утверждается, что адсорбция атома постороннего вещества с внешней стороны поверхности приводит к уменьшению запрещенной зоны нанотрубки и, в некоторых случаях, нанотрубка становится узкозонным полупроводником. Однако для большинства нанотрубок наблюдается приобретение проводящих свойств вследствие касания уровня Ферми зоны проводимости. Также определено влияние на плотность электронных состояний системы, в результате которого для преобладающего большинства случаев адсорбции наблюдалось уменьшение энергии перехода.

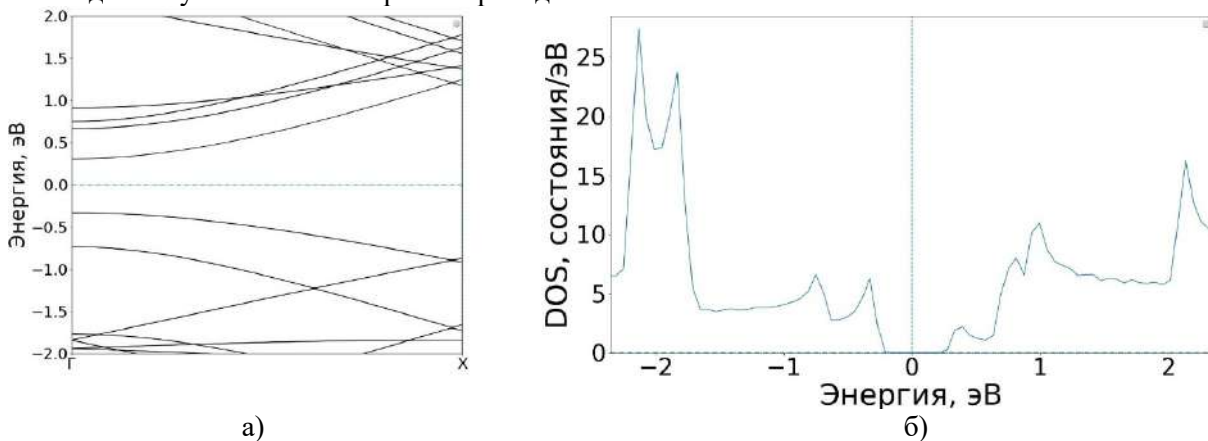


Рис.1.а). Зонная структура ОСУНТ (8,0);
б). Плотность электронных состояний ОСУНТ (8,0)

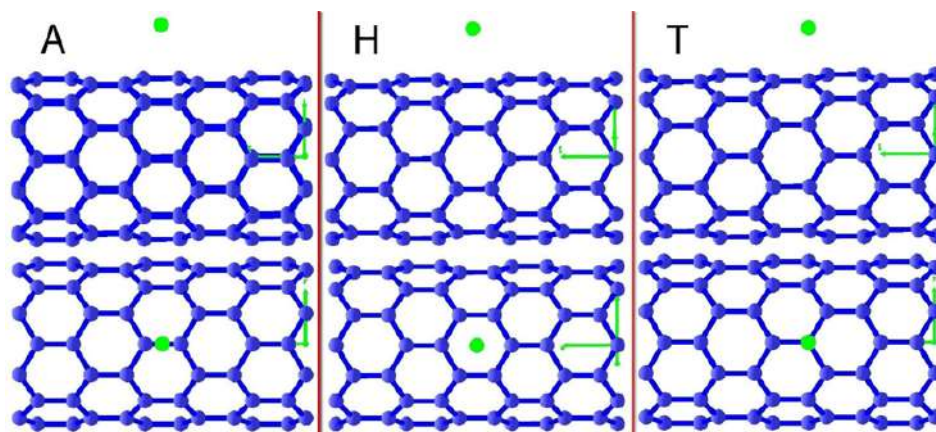


Рис. 2. Допирование ОСУНТ (8,0) в различных позициях адсорбции

Литература

1. *Giannozzi P.*, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter*, 21:395502 (2009).
2. *Sorescu D.C.*, et al. Theoretical Study of Oxygen Adsorption on Graphite and the (8,0) Single-walled Carbon Nanotube. *J. Phys. Chem. B*, 105, 11227-11232 (2001).
3. *Hong-mei Wang*, et al. Phosphorus-doped graphene and (8,0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity. *Applied Surface Science* 273, 302– 309 (2013)
4. *Soler J.M.*, et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* 14 2745 (2002)

5. *McCullough E.A.*, et al. Comparison of the Becke–Lee–Yang–Parr and Becke–Perdew–Wang Exchange–Correlation Functionals for Geometries of Cyclopentadienyl–Transition Metal Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (13), 2502-2508 (1997)
6. GUI4dft - Визуализация и анализ результатов расчетов в рамках теории функционала электронной плотности: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020613506 / С.А. Созыкин. – заявл. 05.03.2020; зарег. 17.03.2020; опуб. 17.03.2020.

УДК 538.9

Вольт-амперная характеристика углеродной нанотрубки (6,6): неэмпирическое моделирование

Р.М. Латыпов, С.А. Созыкин

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это удивительный материал, свойства которого кардинально зависят от атомной конфигурации. Наномасштабные размеры (диаметр варьируется от 0,14 до ~10 нм) и квантовые свойства располагают УНТ для использования в различных устройствах наноэлектроники. Для использования нанотрубки в каком-либо приборе, её необходимо привести в контакт с каким – либо проводящим материалом, вопрос только в том, какие материалы подходят и какова конфигурация такого контакта? Конечно, накопленные результаты исследований частично дают ответы, но полного понимания пока не достигнуто. Поиск осложняется уникальным свойством углеродных нанотрубок: в зависимости от атомной конфигурации, УНТ может проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. В свою очередь, полупроводниковые УНТ тоже различные, их ширина запрещённой зоны варьируется от нескольких мэВ до единиц эВ. Требуется проводить исследования для каждого конкретного случая, поэтому исследование контактных явлений на границе УНТ – электрод до сих пор остаётся актуальным. Для моделирования ВАХ идеальной нанотрубки в качестве электродов выбрана та же УНТ.

В рамках теории функционала электронной плотности и метода неравновесных функций Грина, реализованных в квантово-механическом пакете SIESTA [1,2] проведено моделирование вольт-амперной характеристики углеродной нанотрубки (6,6). Расчет проводился в приближениях локальной электронной плотности (LDA) с параметризацией обменно-корреляционного функционала Сиперли – Олдер (CA) [3] и обобщенных градиентов (GGA) с параметризацией обменно-корреляционного функционала BLYP [4]. Начальные атомные структуры одностенной УНТ (6,6) и их изображения получены в программе GUI4dft [5], расчет тока осуществлялся в программе TBtrans [1].

Были получены равновесные атомные структуры моделей УНТ (6,6) состоящих из 72 и 96 атомов. Диаметры атомных структур составили 8,186 Å и 8,259 Å в приближении LDA и GGA, соответственно. Результат приближения LDA оказался ближе к значению диаметра 8,141 Å, получаемого по формуле, полученной без учета релаксации атомной структуры при сворачивании графена в цилиндр. Из этих структур составлялись электродные системы (электрод – исследуемая трубка – электрод) так, что электроды являлись продолжением исследуемой трубки (рис. 1а). Таким образом, составлены 8 систем (4 на каждое приближение обменно-корреляционного функционала): 72-72, 72-96, 96-72, 96-96, где первое число обозначает количество атомов электрода, второе – количество атомов исследуемой трубки. Для каждой системы была рассчитана вольт-амперная характеристика. Затем, для наиболее устойчивой системы 72-96 в приближении LDA была получена вольт-амперная характеристика в случае поворота исследуемой трубки относительно электродов на 15° (рис. 1б).

Полученные вольт-амперные характеристики линейные. В таблице 1 представлены результаты расчёта сопротивления нанотрубки, полученные из коэффициента наклона прямой, аппроксимирующей расчетные значения тока. Теоретическое значение сопротивления идеальной металлической ОУНТ составляет 6450 Ом [6]. В данной серии расчетов наиболее точное значение сопротивления нанотрубки в системе 96-72 в приближении обобщенных градиентов. В системе с повернутой трубкой наблюдается увеличение сопротивления в два раза с точностью 95%.

Проводимость ОУНТ (6,6) во всех восьми электродных системах укладывается в погрешность менее 1%, однако наиболее устойчивыми являются системы 72-72, GGA и 72-96 LDA и GGA при выбранных параметрах моделирования. Приближение обобщенных градиентов показало более

точный результат. Большее количество атомов в модели электрода положительно влияет на результаты расчётов (более высокая точность), а в модели исследуемой трубки – ситуация обратная. Атомная конфигурация места контакта электрода с исследуемой трубкой влияет на проводимость ОУНТ(6,6), в случае, когда электрод повернут относительно нанотрубки на 15°, установлено падение проводимости нанотрубки в два раза.

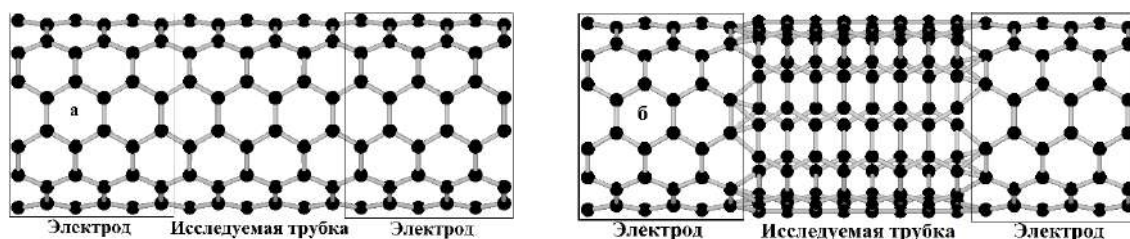


Рис. 1. (а) Структура электродной системы 72-72. (б) Структура электродной системы 72-96 с повернутой исследуемой трубкой на 15° относительно электродов

Система, приближение	Сопротивление, Ом	Погрешность, %
72-72, LDA	6461,15	0,17
72-96, LDA	6476,27	0,41
96-72, LDA	6482,97	0,51
96-96, LDA	6474,30	0,38
72-72, GGA	6464,13	0,22
72-96, GGA	6469,26	0,30
96-72, GGA	6458,39	0,13
96-96, GGA	6459,50	0,15

Таб.1. Сопротивление нанотрубки в различных системах.

Литература

1. *Papior N. et al.* Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: The next-generation transiesta //Computer Physics Communications, 2017. Vol. 212. P. 8-24.
2. *Soler J. M. et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation //Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. Vol. 14, №. 4. P. 2745.
3. *Perdew J. P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems //Physical Review B. 1981. Vol. 23, №. 10. P. 5048.
4. *Miehlich B. et al.* Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr //Chemical Physics Letters, 1989. Vol. 157, №. 3. P. 200-206.
5. GUI4dft - Визуализация и анализ результатов расчетов в рамках теории функционала электронной плотности: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020613506 / *Созыкин С.А.* – заявл. 05.03.2020; зарег. 17.03.2020; опуб. 17.03.2020.
6. *McEuen P. L., Fuhrer M. S., Park H.* Single-walled carbon nanotube electronics //IEEE transactions on nanotechnology, 2002. Vol. 1, №. 1. P. 78-85.

УДК 539.092

Исследование процесса каталитической полимеризации фуллерена

Ф.С. Хоробрых^{1,2}, Д.А. Овсянников^{1,2}, М.Ю. Попов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
²ФГБНУ «ТИСНУМ»

Существуют две фазы 3D полимеризованного состояния фуллерита: сверхтвердая (IV фаза) и ультратвердая (V фаза) [1]. Наибольший интерес представляет V фаза. В этом состоянии фуллерит обладает твердостью и объемным модулем упругости выше, чем у алмаза.

Получение ультратвердой фазы фуллерита происходит при давлении 18 ГПа при комнатной температуре в условиях больших сдвиговых деформаций [1]. Добавление сероуглерода позволяет снизить давление перехода в несколько раз (6-7 ГПа) [2].

В работе исследовалась зависимость давления фазового превращения фуллерита из IV в V фазу от массовой концентрации катализатора (сероуглерода) в условиях квазигидростатического сжатия и сдвиговых деформаций. Было выбрано два способа подготовки образца, содержащий фуллерен и сероуглерод. В первом случае образец оставался нетронутым после добавления сероуглерода, а во втором – растирался в агатовой ступке. Для проведения экспериментов при высоких давлениях использовалась сдвиговая ячейка с алмазными наковальнями. Давление измерялось по сдвигу алмазной линии (1333 см^{-1}) в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) [3]. Смещение линии вызвано напряжениями в алмазных наковальнях при нагружении образца. Давление фазового превращения находилось путем последовательного нагружения и сдвига алмазных наковален друг относительно друга. Давление такого перехода считалось давлением до приложения сдвиговых деформаций, но с учетом того, что после сдвига появлялся ультратвердый фуллерит.

Результаты показывают, что давление перехода неравномерно зависит от количества добавленного сероуглерода в образец фуллерена. В диапазоне концентраций от 10% до 100% добавленного CS_2 от массы фуллерена давление фазового перехода в ультратвердую фазу находится в диапазоне 9-13 ГПа с использованием агатовой ступки. Если образец не подвергать растиранию, то давление перехода равняется 13-14 ГПа.

В докладе затрагивается вопрос определения V фазы фуллерита. На рис.1 показано изменение спектра фуллерита в зависимости от приложенного давления. Ультратвердой фазой фуллерита принято считать фазу с одним уширенным пиком в высокочастотной области спектра (на рисунке этот пик располагается около 1600 см^{-1}) и с наличием дыхательных мод в низкочастотной области спектра. Такой же пик заметен в спектре наноалмаза [4]. Это говорит о наличии в основном sp^3 гибризованного состояния фуллерита. Еще одним доказательством данной полимеризации является смещение пика при смене длины волны возбуждающего излучения лазера [5]. Рис. 2 показывает смещение пика ультратвердой фазы фуллерита примерно на 28 см^{-1} при смене длины волны излучения с 532 нм на 405 нм. В этом случае происходило только изменение длины волны излучения, но не условий синтеза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19019.

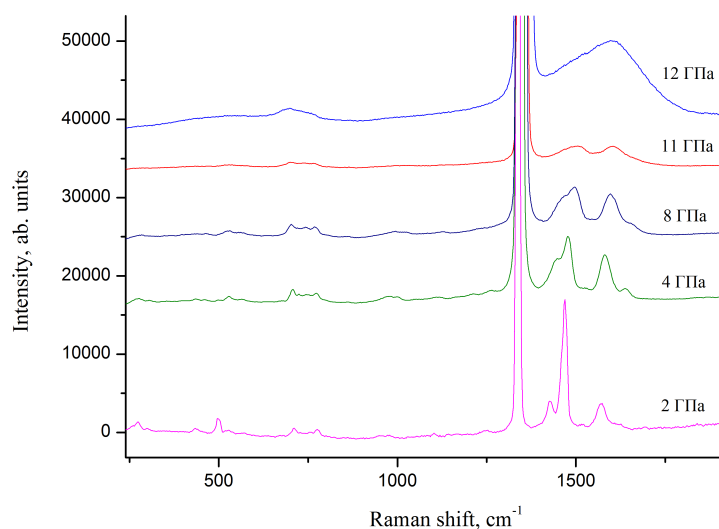


Рис. 1. Рамановские спектры фуллерита при различных давлениях

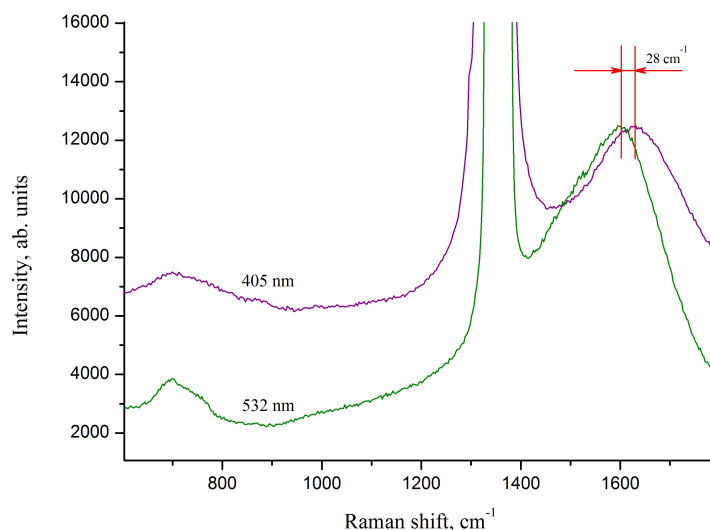


Рис.2. Сдвиг уширенного пика V фазы фуллерита при смене длины волны возбуждающего излучения лазера с 532 нм на 405 нм

Литература

1. Blank V., Popov M., Buga S., et al. Is C60 fullerite harder than diamond? // Phys. Lett. A. 1994. V. 188. P. 281-286.
2. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., et al. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C60 // Carbon. 2014. V. 76. P. 250-256.
3. Popov M. Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils // Journal of Applied Physics. 2004. V. 95. P. 5509-5513.
4. Popov M., Churkin V., et al. Raman Spectra and Bulk Modulus of Nanodiamond in a Size Interval of 2–5 nm // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 561.
5. Blank V.D., Buga S.G., et al. Phase transformations in solid C60 at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerites // Phys. Lett. A. 1996. V. 220. P. 149-157.

УДК 620.178.4

Исследование углерод-углеродных композитных фрикционных материалов

Д.К. Лух¹, С.И. Шевченко, А.С. Грешной², Е.В. Полупан²

¹Самарский государственный технический университет

²Восточноукраинский национальный университет им. В.Дала

В работе рассматривается влияние различных абразивных добавок в каркасе углерод-углеродного фрикционного материала для повышения его эффективности работы во фрикционном узле. В качестве абразивных добавок использовались порошки аморфного бора, оксида алюминия, меди и карбида бора двух марок: мелкозернистый и крупнозернистый. В качестве волоконных наполнителей использовалась вязкозная углеродная ткань марки УРАЛ-Т22. Согласно ГОСТ 28005-88 массовая доля углерода в ткани Урал-Т22 не меньше 99%, ее толщина находится в границах 0,4-0,6 мм, поверхностная плотность - 290 ± 30 г/м².

Нами были исследованы следующие заготовки новых фрикционных материалов:

- заготовка 1. УРАЛ-Т22 + В₄С крупнозернистый (УТ22-ВСЛ);
- заготовка 2. УРАЛ-Т22 + В₄С мелкозернистый (УТ22-ВКС);
- заготовка 3. УРАЛ-Т22 + Al₂O₃ (УТ22-АО);
- заготовка 4. УРАЛ-Т22 + медный провод (УТ22-С);
- заготовка 5. УРАЛ-Т22 + бор аморфный (УТ22-В).

В процессе испытаний по разности температур на поверхности трения и с тыльной стороны тормозных накладок была сделана оценка теплопроводности композитов. Расчеты показали, что коэффициент теплопроводности композитов находится в границах 10-60 Вт/(м·К).

Высокая теплопроводность является весомым преимуществом новых композитов в сравнении со стандартными фрикционными материалами. Повышение теплопроводности материала тормозных накладок является одним из решающих факторов для снижения температурных напряжений на контактной поверхности, улучшения теплообмена и существенного снижения возможных повреждений поверхности трения контртела и материала накладок.

Испытания фрикционных материалов проводились в температурном диапазоне от 15 до 500 °С, который является характерным для работы тормозных устройств легкой и средней группы температурной нагруженности, с усилием прижатия одной колодки равным 1580 Н. К сожалению, провести испытания при более высоких температурах не позволили технические возможности экспериментальной установки в связи с местным температурным перегревом тензодатчиков и возможным искажением их показаний. В результате испытаний были получены зависимости изменения коэффициента трения от температуры поверхности контакта фрикционного материала. При этом зависимости средних значений были приняты как аппроксимация по математическим ожиданиям частных распределений случайной величины коэффициента трения при фиксированных значениях температуры. Результаты испытаний показаны в виде фактических данных и аппроксимирующих зависимостей после статистической обработки на рис. 1.

Анализ результатов испытаний показал, что фрикционные свойства серийных и новых улучшенных углерод-композитных тормозных накладок существенно отличаются. У большинства серийных материалов при нагреве наблюдается незначительный рост коэффициента трения, а затем резкое снижение. При этом практически отсутствует период стабилизации. У улучшенных углерод-композитных материалов (УТ22-В, УТ22-АО, УТ22-ВСL) наблюдается постоянный рост коэффициента трения с 0,35-0,45 до 0,52-0,6 при нагревании зоны контакта. При этом у материала УТ22-В наблюдается довольно большой период стабилизации коэффициента трения в диапазоне температур 180-420 °С и затем возможно медленное снижение. Очевидно, что новые материалы превосходят серийные по термостойкости. Высокая стойкость новых материалов к воздействию температуры в контактной зоне и сохранение при этом высокого коэффициента трения (порядка 0,5 в диапазоне температур 100 - 400°С) позволяет рекомендовать их к использованию в машинах и механизмах с тяжёлыми режимами эксплуатации. Однако следует отметить, что дальнейшие исследования данных материалов следует проводить в диапазоне отрицательных температур, а также выполнить оценку износостойкости данного материала.

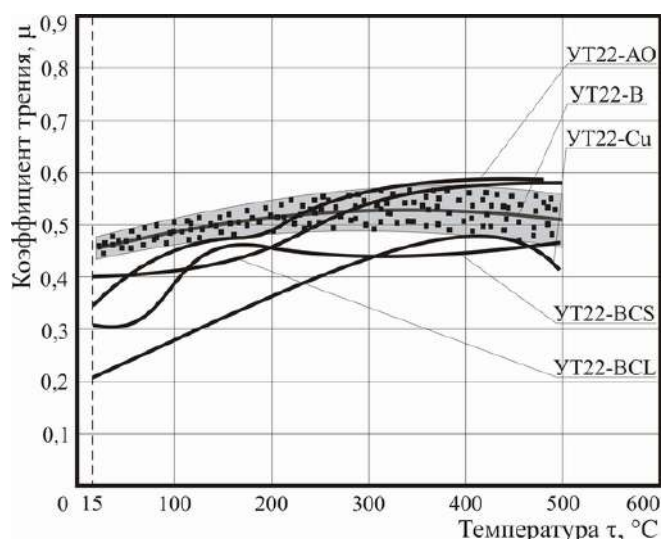


Рис. 1. Характер изменения коэффициента трения в зависимости от температуры поверхностей трения для углерод-углеродных композитных материалов

Литература

1. Старченко В.М., Полупан С.В., Шевченко С.І. Патент на винахід 82267 UA, C04B 35/83 C04B 35/52 F16D 69/00. Композитний матеріал на основі вуглець-вуглець для фрикційних елементів / – Опубл. 25.03.2008. Бюл. №6.
2. Starchenko V., Shevshenko S., Rudenko V. Nal C-C composites of a new generation for the automobile brake devices // TEKA Commission of motorization and power industry in agriculture. – 2010 – Volume XC. – P. 310-315.

3. Старченко В.Н., Шевченко С.И., Полупан Е.В., Гурин В.А., Гурин И.В. Новые фрикционные материалы для тормозных устройств подвижного состава // Научно-технический журнал ЗАО "НПЦ "Трансмаш"(Часть 1). Трансмаш. – 2013. - №11. – С. 21-23.

УДК 548.4

Образование двойников и политипов в кремнии и германии при обработке в планетарной мельнице

Гордеева Т.А.^{1,2}, Кульницкий Б.А.^{1,2}, Овсянников Д.А.², Попов М.Ю.^{1,2}, Бланк В.Д.²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Обработка материала в планетарной мельнице является популярным методом получения нанопорошка при помощи механического воздействия. Для этого метода не требуется дорогостоящее оборудование, кроме того возможна обработка большого объема материала широкого спектра [1]. Высокая механическая нагрузка, которую испытывают частицы порошка в процессе измельчения, приводит к фазовым превращениям [2] и дефектообразованию. Интересны процессы, происходящие в частицах материала. Структура измельченного образца зависит от длительности обработки, поскольку в кристаллической решетке накапливаются дефекты, создающие благоприятные условия для образования новых фаз. Таким образом, из-за циклического нагружения пластическая деформация и фазовые превращения возможны уже при сравнительно небольших скоростях соударения [2, 3].

Изучение свойств кремния и германия представляет большой интерес не только для фундаментальной, но и для прикладной науки благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Структура и свойства этих материалов зависят от условий деформации.

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе JEM-2010 исследовали по отдельности структуру порошков германия и кремния после их обработки в планетарной мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line. Длительность обработки составляла 2 часа (цикл обработки: 1 мин размола и 3 мин охлаждения), максимальная температура образца не превышала 420 К [4]. Контактное давление при ударе шаров не превышает значения их твердости (6 ГПа [5]).

В результате обработки в кремнии и германии были обнаружены двойники и дефекты упаковки по плоскости {111}. Было установлено, что кроме исходной фазы кремния Si-I и германия Ge-I образцы содержали фазы высокого давления, такие как: Si-IV, Ge-IV и двойники.

Также было обнаружено, что деформация кремния и германия приводит к политипии. Кроме дефекта упаковки АВА, который соответствует структуре 2Н гексагонального алмаза, были обнаружены включения политипа 4Н с последовательностью укладки слоев АВСВ в Si. В кремнии и германии [6] был обнаружен политип 9R с последовательностью слоев: САВАВСВАСАВА. Движущей силой для образования политипов служат механические напряжения, образующиеся при механическом измельчении. Их релаксация приводит к перестройке атомной структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19019.

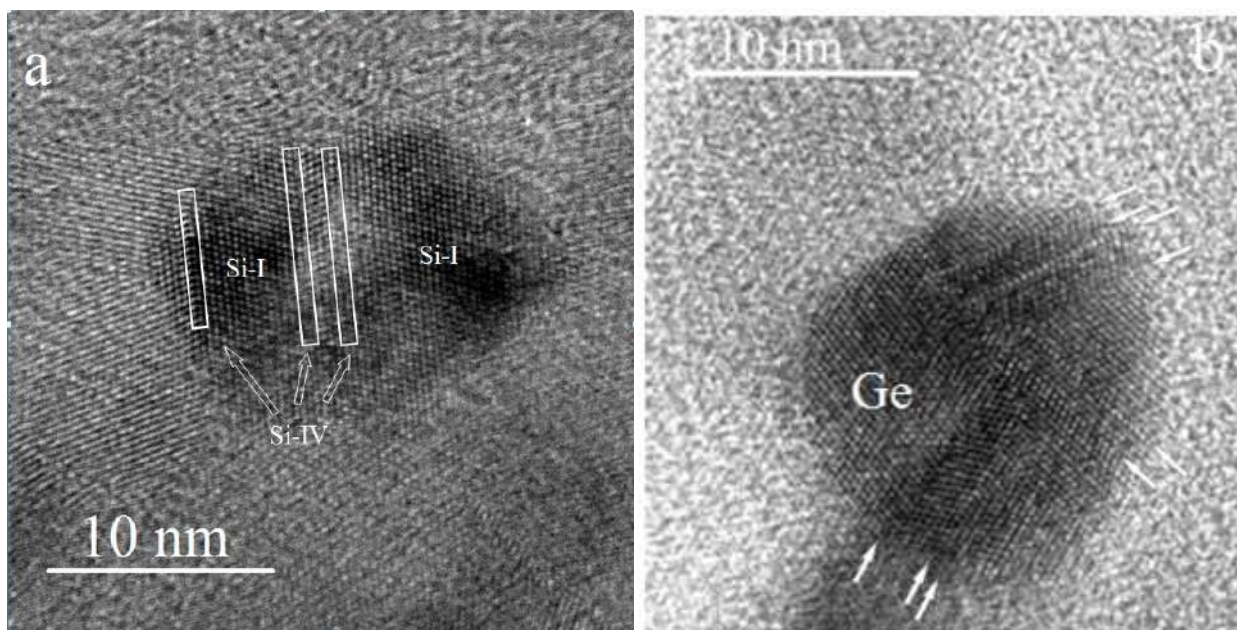


Рис.1. а) Нарушение упаковки ABCABC в Si-I. Возникает упаковка ABA, что характеризует гексагональную структуру Si-IV; б) Двойникование в Ge-I. Стрелками обозначены границы $\Sigma=3$.

Литература

1. Koch C. C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities // Nanostructured Mater. 1997. Vol. 9, № 1–8. P. 13–22.
2. Kulnitskiy B., Annenkov M., Perezhogin I., Popov M., Ovsyannikov D. Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies // Acta Cryst. 2016. Vol. 72, P. 733–737.
3. Huang Y., Williams C. C. Quantitative 2-dimensional dopant profile by scanning capacitance microscopy // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66, № 3. P. 344–346.
4. Kwon Y.-S., Gerasimov K. B., Yoon S.-K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 346, № 1–2. P. 276–281.
5. Maurice D. R., Courtney T. H. The physics of mechanical alloying: a first report // Metall. Trans. A. 1990. Vol. 21, № 1. P. 289–303.
6. Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д. Особенности структуры германия, обработанного в планетарной мельнице // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 10, С. 1597–1600.

УДК 620.22

Определение рациональной области применения связующих холодного отверждения в авиационной промышленности

П.А.Черноглазов, А.В. Черноглазова

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ

Композиционные материалы широко применяются в различных областях промышленности. В автомобилестроении и в судостроении широкое применение получили композиционные материалы на основе связующих холодного отверждения. В авиационной и космической технике наиболее широко применяются связующие горячего отверждения, т.к. они имеют более высокие физико-механические характеристики [1]. Целью работы является исследование физико-механических характеристик углепластиков, изготовленных трансферным методом формования с использованием связующих горячего и холодного отверждения, а также определение рациональной области их применения.

Стоит обратить внимание на то, что связующие горячего отверждения при таких преимуществах, как высокая рабочая температура, высокая прочность и жесткость, возможность изготовления препрега, имеют ряд недостатков: высокие энергозатраты на производство, усадочные напряжения приводящие к короблению, высокая стоимость связующего, сложность прогнозирования ра-

боты при низких температурах, а также высокие требования к формообразующей оснастке, ее теплостойкости, равномерности нагрева и учету коэффициента теплового расширения в процессе ее проектирования.

Связующие холодного отверждения имеют значительные преимущества в технологии изготовления: дешевизна, низкая энергоемкость, в изделиях отсутствуют технологические напряжения в виде коробления, микрорастрескивания. Формование изделий из них не требует дорогой и сложной, с конструкторской точки зрения, теплостойкой оснастки, а также сложного и дорогого технологического оборудования. К недостаткам относятся невысокие механические свойства, низкая температура эксплуатации, невозможность создания препрегов.

Для проведения испытаний наряду со связующими марок T26 и SR8100, для сравнительного анализа был выбран препрег марки B180. В качестве армирующего наполнителя использовалась ткань с волокном UMT42S. В качестве ее аналога для формования методом вакуумной инфузии была выбрана ткань со схожими характеристиками на основе волокна UMT40 [2].

В качестве метода формования использовались инфузионный и препреговый методы, как наиболее часто используемые в авиастроении.

Для проведения испытаний были изготовлены образцы из препрега B180, T26, SR8100 с отвердителем SD8824 и ЭД20 с отвердителем ПЭПА. Испытания для определения прочности при сжатии проводились по ГОСТ 56812-2015/ASTMD6641 на установке Instron 5882 с использованием экстензометра для измерения модуля упругости. Испытания на межслоевую прочность методом короткой балки проводились на установке Instron 5882 по ГОСТ Р 57745-2017/ASTMD2344.

Результаты средних значений механических характеристик образцов представлены в табл.1. Из таблицы видно, что углепластик, полученный инфузионным методом со смолой T26 имеет прочность при сжатии на 8% меньшую, чем углепластик изготовленный из препрега B180. Его модуль упругости на 15% ниже, однако межслоевая прочность выше на 5%. А характеристики связующего T26 на 26-27% выше, чем у связующего SR8100.

Испытания на теплостойкость осуществлялись методом динамического механического анализа по ГОСТ Р 57739-2017 «Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа». Результаты испытаний показали (рис. 1), что использование связующего SR8100 обосновано, для изделий температура эксплуатации которых не превышает 70°C, поэтому для сравнения экономической составляющей технологии изготовления типовой детали был выбран обтекатель редуктора рулевого винта вертолета «Ансат», температура эксплуатации которого составляет -50/+50°C.

Возможность снижения себестоимости изделий с применением связующих «холодного» отверждения в сравнении со связующими «горячего» отверждения рассматривалась за счет снижения стоимости формообразующей оснастки до 50%, так как для ее изготовления не требуются теплостойкие материалы; энергоемкости процесса формования до 80%, благодаря отсутствию необходимости в печном формовании заготовки; стоимости на 60%, так как связующие холодного отверждения значительно дешевле; затрат на амортизацию оборудования до 60%, из-за отсутствия дорогостоящего оборудования; экономия до 50% на расходные материалы, в связи с отсутствием теплостойких материалов.

Проведенное сравнение показало, что использование связующих холодного отверждения обосновано без снижения весовой эффективности, если рабочая температура эксплуатации не превышает 65°C, а деталь является неотчетственной и слабонагруженной. Также при использовании связующих холодного отверждения в процессе изготовления обтекателя редуктора рулевого винта вертолета «Ансат» может быть достигнута экономия до 60%.

№ п/п	Марки связующего	Предел прочности при сжатии σ_b , МПа	Модуль упругости при сжатии E , МПа	Межслоевая прочность τ_{23} , МПа
1.	B180	647,436МПа	67 986,966МПа	56,660МПа
2.	T-26	597,927 МПа	57 623,695МПа	58,852МПа
3.	ЭД-20	367,117 МПа	40 176, 527 МПа	31,117МПа
4.	Sicomin	437,770 МПа	62 893,438 МПа	43,434МПа

Таб.1. Результаты определения физико-механических характеристик образцов

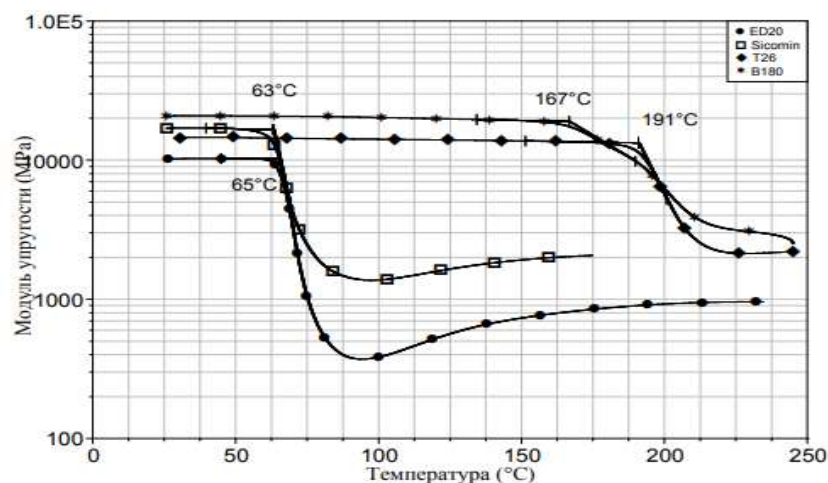


Рис. 1. Определение температуры стеклования для связующих горячего и холодного отверждения

Литература

1. Алексеев Г.В., Асташкин В.П., Самохвалов В.В. Технология изготовления авиационных конструкций из композиционных полимерных материалов: Учебн. пособие. Воронеж: ВПП, 1983. 87 с.
2. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. Ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.

УДК 535.341.08

Поглощение излучения СВЧ-диапазона композитами, содержащими углеродные нанотрубки

*Д.Ж. Куржумбаев¹, С.А. Урванов², Н.В. Казеннов², Д.С. Лугвищук², Э.Б. Митберг²,
А.Р. Караева², В.З. Мордкович^{1,2}*

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»

Углеродные нанотрубки (УНТ) ввиду ряда выдающихся свойств часто рассматриваются в качестве перспективного материала в самых различных областях. В частности, в последнее время большое внимание УНТ уделяется при создании композитов, поглощающих электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне. Для практического применения данных материалов наряду с высокой поглощающей способностью в широком интервале частот важными свойствами также являются низкая плотность, высокая механическая прочность и износостойкость [1]. Композиты, содержащие в качестве проводящей добавки УНТ, указанным требованиям полностью соответствуют. Кроме того, в данной сфере предпочтительно использование УНТ с высоким аспектным соотношением, обеспечивающим низкий порог перколяции и, как следствие, более экономичный расход материала по сравнению со сферическими частицами металлов [2].

Для изучения влияния УНТ на поглощающие свойства композитов в СВЧ-диапазоне были изготовлены гибкие образцы различной толщины с различной концентрацией углеродного наполнителя, содержащего УНТ, синтезированные по процессу, описанному в работе [3]. В качестве матрицы была использована резина, полученная вулканизацией натурального каучука. Неоднородность толщины образцов была устранена прокаткой на вальцах. Поглощающая способность изготовленных материалов была определена с помощью панорамного измерителя коэффициента стоячей волны (КСВ) с ВЧ-трактом, настроенным на частоту 37.5 ГГц.

В ходе измерений были получены значения КСВ, которые впоследствии с помощью формулы (1) были переведены во возвратные потери:

$$RL = -20 \lg \left(\frac{КСВ - 1}{КСВ + 1} \right), \quad (1)$$

здесь RL – возвратные потери, $КСВ$ – коэффициент стоячей волны.

На рис. 1 показаны результаты измерений для трех образцов с разным содержанием углеродного наполнителя. Концентрация УНТ в составе углеродного наполнителя во всех образцах не превышала 1%. Самая высокая поглощающая способность была выявлена у образцов марки S1 толщиной 7 мм и 8 мм с концентрацией наполнителя 0.6%, а также у образца S2 толщиной 4 мм с концентрацией наполнителя 1%. Возвратные потери для данных образцов составили -16.5 дБ, -16.4 дБ и -17.3 дБ, соответственно. Наиболее низкая поглощающая способность была обнаружена у образца S1 толщиной 0.5 мм, 1 мм и 2 мм с концентрацией углеродного наполнителя 0.6%. Возвратные потери составили, соответственно, -2.5 дБ, -6.6 дБ и -6.5 дБ.

Высокие показатели поглощения образцов не могут быть объяснены интерференционным гашением отраженных волн, возникающим при толщине материала, кратной четверти длины волны падающего излучения. Согласно данной теории [4], максимальное поглощение электромагнитных волн с частотой 37.5 ГГц (длина волны $\lambda = 8$ мм) должно возникать при толщине материала $t \approx 2$ мм, тогда как толщина образцов с наибольшими возвратными потерями составила 4 мм, 7 мм и 8 мм, что не соответствует условиям ни первого, ни второго порядка интерференции. Предполагается, что данный эффект связан с тем, что длина синтезируемых УНТ достигает нескольких миллиметров [3] и становится сопоставимой с длиной волны излучения. В таком случае не может быть применено приближение эффективной среды, а результирующее поглощение определяется сложной картиной рассеяния на самих УНТ.

Таким образом, было доказано, что использование нанотрубок с высоким аспектным соотношением в составе углеродного наполнителя даже при довольно низкой концентрации позволяет добиться значительного поглощения электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

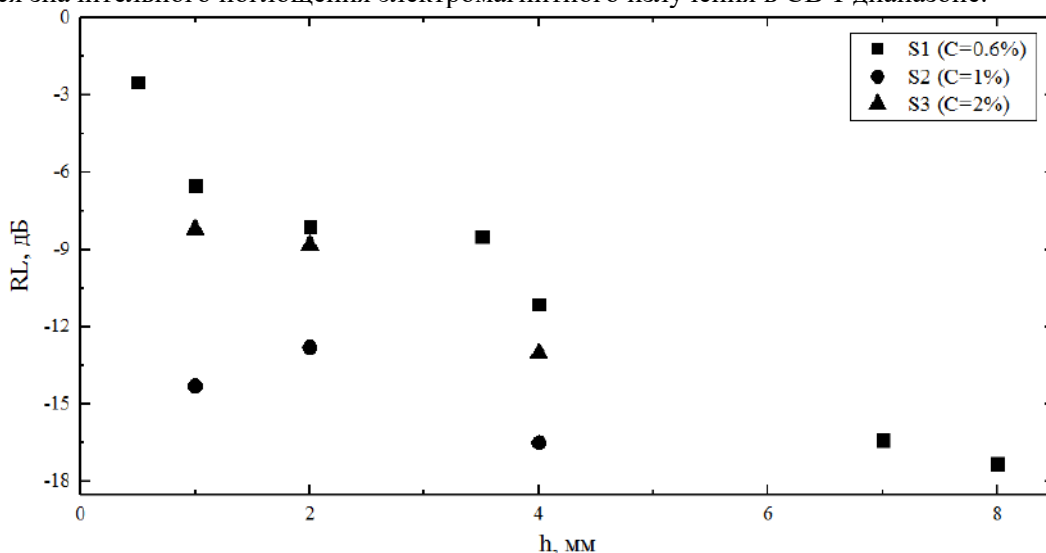


Рис. 1. Зависимость возвратных потерь от толщины композита, содержащего в наполнителе УНТ, при частоте падающего излучения $f = 37.5$ ГГц (C – концентрация углеродного наполнителя)

Литература

1. Green M., Chen X. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption. Precession of the polarization of particles moving in a homogeneous electromagnetic field // J. Mater. 2019. V. 5. P. 503-541.
2. Lagarkov A.N., Sarychev A.K. Electromagnetic properties of composites containing elongated conducting inclusions // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 6318-6336.
3. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 15-20.
4. Хунпель А.Р. Диэлектрики и волны. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 438 с.

Секция твердотельной электроники и радиофизики

Председатель: Ю.В. Гуляев (д.ф.-м.н., академик и член президиума РАН, профессор, зав. кафедрой)

Зам. председателя: С.А. Никитов (д.ф.-м.н., член-корр. РАН, профессор, зам.зав. кафедрой)

Секретарь: К. Шукин

Дата: 24.11.2020 Время: 10:00

УДК 548.571

Синтез и выращивание кристаллов соединений In_2S_3 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

А.А. Фещенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Для получения сложных полупроводниковых соединений применяют различные методы. Наиболее распространенным способом получения объемных кристаллов полупроводниковых соединений группы $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{I}}\text{In}_5\text{S}_8$, является их прямой синтез, путем непосредственного сплавления исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении [1 – 2]. Для получения кристаллов AgIn_5S_8 , In_2S_3 и твердых растворов на их основе $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, был выбран двухтемпературный метод синтеза из элементарных компонентов.

Для синтеза указанных соединений металлические компоненты, взятые в стехиометрических соотношениях, загружались в кварцевую лодочку длиной 50 мм, которую помещали в одном конце ампулы. В противоположном конце ампулы помещали серу, которую брали с избытком от стехиометрии, необходимым для создания избыточного давления паров над расплавом 2 – 3 атм. Длина ампулы составляла 280 мм, внутренний диаметр 22 мм. С целью удаления загрязнений на поверхности исходных компонентов, ампул, а также лодочек, проводилась химико-термическая обработка, которая способствовала устранению каких-либо примесей содержащихся на поверхности.

Перед загрузкой ампулы в печь, ее откачивали до остаточного давления 10^{-3} Па и отпаивали от вакуумной установки с помощью ацетиленовой горелки. После этого ампулу располагали в горизонтальной двухзонной печи, таким образом, что лодочка с металлическими компонентами находилась в зоне с более высокой температурой, где в зависимости от состава твердого раствора, температуру повышали в течении 2 – 3 часов до такого значения, чтобы она превышала температуру плавления синтезируемых соединений на 40 К. Зону с более низкой температурой, где находилась сера, медленно повышали до температуры 690 – 700 К.

Ампулу в таких условиях выдерживали 3 часа для протекания химической реакции между металлическими компонентами и парами серы. После чего, для полноты протекания реакции температуру в более холодной зоне повышали до 960 К и снова выдерживали 2 часа. По истечении указанного времени проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры в зоне, где находились металлические компоненты скоростью ~ 50 К/ч до 700 К и печь отключали от сети. По описанному методу получены крупноблочные слитки соединений In_2S_3 и AgIn_5S_8 , а также твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

Для выращивания монокристаллов указанных соединений был использован метод Бриджмена [3], который отличается от других методов своей относительной простотой и дает возможность получать сравнительно большие однородные кристаллы хорошего качества. Для чего полученные поликристаллические слитки, по методике описанной выше, измельчали и перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. Ампулы были двойными для предохранения соединений от окисления на воздухе в случае нарушения целостности внутренней

ампулы. Перед загрузкой компонентов, ампулы проходили химико-термическую обработку и вакуумировались до остаточного давления в 10^{-3} Па. После чего ампулы размещались в вертикальную однозонную печь.

При нагревании в печи ампулы с шихтой, применяли вибрационное перемешивание расплава, с помощью электромагнитного вибратора установленного под печью. С помощью вибрационного перемешивания достигается высокая гомогенность кристаллов и хорошо контролируется температурный градиент на границе раздела «расплав – кристалл», что имеет принципиальное значение для роста качественных монокристаллов. Для выращивания монокристаллов указанных соединений изначально температуру в печи повышали до 1370 – 1420 К в течении ~ 5 часов, и выдерживали при этой температуре 2 ч., с применением вибрационного перемешивания. По истечению времени выдержки, проводили направленную кристаллизацию расплава, путем понижая температуру печи со скоростью ~ 2 – 3 К/ч до полного затвердевания расплава. После чего, для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1100 К в течение 400 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину ~ 40 мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов, а также твердых растворов на их основе определялся с помощью микрорентгеноспектрального анализа на установке «Самеса-SX100». Данный метод используется для идентификации элементов и их количественного анализа. Полученные экспериментальные данные были сопоставлены с расчетными. Результаты микрорентгеновских измерений и расчетные данные представлены в таблице 1.

Состав, x	Ag		In		S	
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.
0,0	7,14	7,29	35,72	35,03	57,14	57,68
0,2	6,57	6,87	36,06	35,21	57,37	57,92
0,3	6,19	5,98	36,31	36,44	57,50	57,58
0,4	5,77	6,45	36,53	35,84	57,79	57,71
0,5	5,27	5,83	36,84	36,13	57,89	58,04
0,6	4,65	4,96	37,21	36,98	58,14	58,06
0,8	2,95	3,09	38,25	37,93	58,80	58,98
0,9	1,69	1,78	38,98	38,72	59,39	59,50
1,0	-	-	40,00	40,36	60,00	59,64

Таб.1. Результаты экспериментальных и расчетных данных элементного состава

Видно, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетным составом в исходной шихте указанных соединений. Следует также отметить, что не наблюдается значительных отклонений составов в разных точках монокристаллов, что свидетельствует об их локальной однородности.

Структуру выращенных кристаллов определяли рентгеновским методом с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием $CuK\alpha$ -излучения с графитовым монохроматором. Для чего образцы растирали в яшмовой ступне, с последующим отжигом в вакууме при температуре 700 К в течении 2 часов. Отжиг необходим для снятия механических напряжений возникающих при растирании кристаллов. Для проведения тщательных исследований и получения более точных результатов рентгенограммы измерялись с изменением значений двойных углов отражения 2θ со скоростью 0,5 град/мин.

Полученные результаты рентгеноструктурного анализа показали, что на дифрактограммах как исходных соединения In_2S_3 , $AgIn_5S_8$, так и твердых растворов на их основе присутствуют рефлексы отражений соответствующих кубической структуре шпинели. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствуют о равновесности соединений In_2S_3 , $AgIn_5S_8$ и гомогенности твердых растворов на их основе.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T20MB-007).

Литература

1. Шаталова В.В. Выращивание и свойства монокристаллов и твердых растворов $(CuIn_5S_8)_x \cdot (In_2S_3)_{1-x}$ // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 18 – 21 окт. 2011: в 3 т. / ГНПО «Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению»; редкол. Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 2. – С. 391–393.

2. Боднаръ И. В., Алрекаби Х.Т.М., Барузгу Т.Г. Выращивание и свойства монокристаллов AgIn_5S_8 // Доклады БГУИР – Минск, 2016. № 5 (99). С. 67 – 72.
3. Филиппов М. М. [и др.] Система управления многозонной термической установкой для выращивания кристаллов по методу Бриджмена // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2010. – Т.316, №5. – С. 146 – 150.
4. Боднаръ И. В., Бинь Тхан Чан Исследование системы $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ // Доклады БГУИР. – Минск, 2018. № 1. С. 57 – 64.

УДК 621.382

Влияние ионизирующего излучения на характеристики р-п перехода

Н.А. Барнич

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)

В работе представлена теория и экспериментальные данные по изучению влияния ионизирующего воздействия на характеристики р-п перехода, а именно влияние на вольтамперную характеристику (ВАХ) р-п перехода, которая является главным показателем оценки р-п перехода.

Проблема работы заключается в том, чтобы найти способы защиты полупроводниковых приборов от ионизирующего воздействия из-за недостаточной изученности процессов, протекающих под действием излучения. Объектом исследования работы является р-п переход, ионизирующее излучение и процессы происходящие под действием излучения. Целью работы является разработка метода расчета вольтамперной характеристики р-п перехода для произвольных концентраций носителей заряда в неравновесном случае.

В работе был разработан метод расчета вольтамперной характеристики р-п перехода для произвольных концентраций носителей заряда в неравновесном случае. Рассмотрена модель Роуза-Фаулера для разработки метода расчета плотности токов на р-п переходе. Модель Роуза-Фаулера еще не применялась для описания свойств р-п перехода, однако она наиболее полно описывает динамику свободных и захваченных на ловушки носителей зарядов в запрещенной зоне и позволяет определить концентрацию свободных и захваченных на ловушки носителей зарядов. Зная концентрации свободных и захваченных на ловушки носителей зарядов, можно рассчитать проводимость р-п перехода.

Система уравнений Роуза-Фаулера [1], описывающая динамику свободных и захваченных на ловушках зарядов, имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = e(p_t - n_t) \\ \frac{\partial n}{\partial t} + (\nabla \vec{J}_n) = Q_n \\ \frac{\partial p}{\partial t} + (\nabla \vec{J}_p) = Q_p \\ \frac{\partial n_m}{\partial t} = nk_m(M_m - n_m) - \frac{n_m}{\tau_m} - \alpha p n_m \\ \frac{\partial n_l}{\partial t} = pk_l(L_l - p_l) - \frac{p_l}{\tau_l} - \alpha p n_l \\ \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \end{array} \right.$$

$$n_t = n + \sum_{m=1}^{m_0} n_m, \quad p_t = p + \sum_{l=1}^{l_0} p_l$$

$$Q_n = S - \alpha p n_t - n \sum_{m=1}^{m_0} k_m(M_m - n_m) + \sum_{m=1}^{m_0} \frac{n_m}{\tau_m}$$

$$Q_p = S - \alpha p n_t - p \sum_{l=1}^{l_0} k_l(L_l - p_l) + \sum_{l=1}^{l_0} \frac{p_l}{\tau_l}$$

$$\vec{J}_n = en\vec{v}_n, \quad \vec{J}_p = ep\vec{v}_p$$

$$\vec{v}_n = -\mu_n\vec{E}, \quad \vec{v}_p = \mu_p\vec{E}$$

$$\alpha = \frac{e(\mu_p - \mu_n)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad \tau_{m,l} = \frac{\exp\left(\frac{E_{m,l}}{kT}\right)}{\nu_0}$$

Где $Q_{n,p}$ – источники; n, p – концентрации свободных электронов и дырок; n_m, p_l – концентрации захваченных на ловушках электроны и дырки; m_0, l_0 – количество электронных и дырочных локализованных состояний; α – коэффициент рекомбинации; k_m, k_l – коэффициенты захвата на электронные и дырочные ловушки; M_m, L_l – концентрации электронных и дырочных ловушек; $\mu_{n,p}$ – подвижность электронов, дырок; ε – диэлектрическая проницаемость; ε_0 – электрическая постоянная; S – скорости генерации электронов и дырок за счет термализации; \vec{j}_n, \vec{j}_p – токи, обусловленные движением электронов и дырок; E – напряженность электрического поля; $\tau_{m,l}$ – времена жизни зарядов на электронных и дырочных ловушках с энергией $E_{m,l}$ соответственно; k – постоянная Больцмана; T – температура; ν – частотный фактор.

Были полученные следующие выражения для плотности токов:

Для p-области:

$$j_p = \mu_p e E_s p_0 \frac{1 - e^{-\frac{e\varphi_p(0) - eV_k}{kT}}}{1 - e^{-\frac{e\varphi_p(0)}{kT}}}$$

$$\text{где } E_s = E_0^{(p)} \sqrt{\frac{e\varphi_p(0)}{kT} - \frac{ep_0}{|\rho_{0p}|} \left(1 - e^{-\frac{e\varphi_p(0)}{kT}}\right)}$$

Для n-области:

$$j_n = \mu_n e E_s n_0 \frac{1 - e^{-\frac{e\varphi_n(0) + eV_k}{kT}}}{1 - e^{-\frac{e\varphi_n(0)}{kT}}}$$

$$\text{где } E_s = E_0^{(n)} \sqrt{-\frac{e\varphi_n(0)}{kT} - \frac{en_0}{|\rho_{0n}|} \left(1 - e^{-\frac{e\varphi_n(0)}{kT}}\right)}$$

Значения $p_0, n_0, \rho_{0p}, \rho_{0n}$ рассчитываются исходя из модели Роуза-Фаулера

Литература

1. Дюрягина Н.С., Яловец А.П. Радиационная электропроводность нанокomпозиционных материалов / Журнал технической физики. – 2018. – № 6. – С. 864 – 873

УДК 533.922

Детектирование субтерагерцевых колебаний с помощью обратного спинового эффекта Холла

А.Р. Сафин^{1,2}, К.И. Сурин

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Возбуждение и детектирование терагерцевых колебаний в антиферромагнитных наноструктурах является важным направлением спинтроники [1] и магноники [2]. В [3] двуслойная структура, состоящая из антиферромагнетика (АФМ) и слоя тяжелого металла (ТМ) использовалась для детектирования терагерцевого спинового тока, а в [4] был предложен механизм перестройки частоты такого детектора с помощью постоянного электрического тока. В данной работе исследуется выпрямление терагерцевых колебаний, возбуждаемых копланарной линией в гетероструктуре АФМ-ТМ.

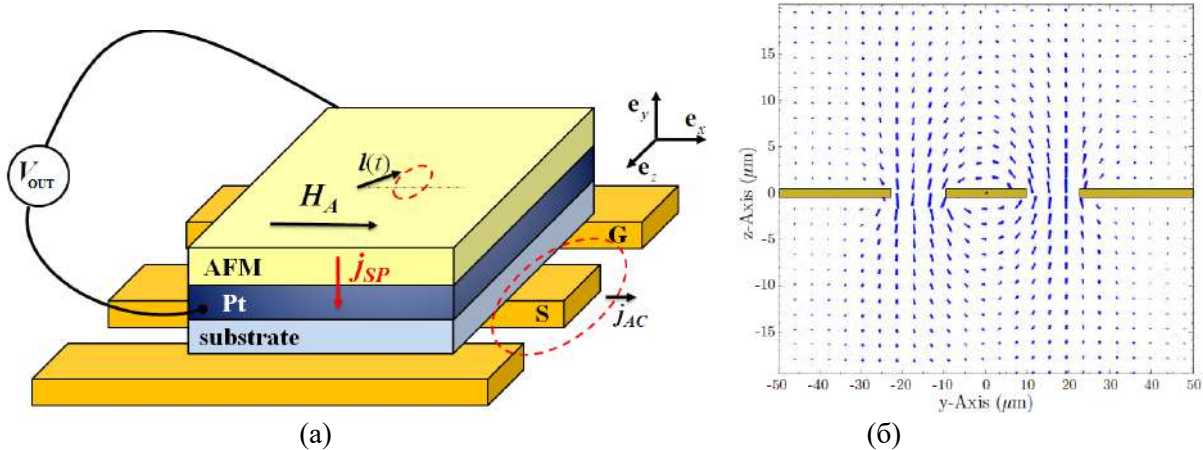


Рис. 1: Структурная схема детектора субтерагерцевых колебаний, выполненного на основе антиферромагнетика (AFM) и слоя тяжелого металла (Pt), напыленных на подложку (substrate). Входной переменный терагерцевый электрический ток протекает по копланарной линии, возбуждая магнитное поле круговой поляризации (б) [5].

Физическая структура детектора терагерцевых колебаний на основе структуры АФМ-ТМ представлена на рис. 1а. Здесь входной переменный терагерцевый электрический ток протекает по копланарной линии, возбуждая магнитное поле круговой поляризации $\mathbf{h}_{AC} = \mu_0 (0, \sin \alpha_P, i \cos \alpha_P) h_- e^{i\omega t}$, где μ_0 - магнитная постоянная, α_P - угол поляризации, h_- , ω - амплитуда и частота поля, соответственно. Переменное магнитное поле действует на намагниченности подрешеток $M_{1,2}$ АФМ [1], приводя к колебаниям вектора антиферромагнетизма $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2) / M_s$ в плоскости, перпендикулярной интерфейсу, где M_s - намагниченность насыщения АФМ. При этом возбуждающее копланарной линией магнитное поле имеет циркулярную поляризацию (рис. 1б). Изменяющийся вектор \mathbf{l} приводит к возникновению обратного эффекта действия АФМ на ТМ и за счет обратного спинового эффекта Холла возникает электрическая разность потенциалов V_{OUT} . В данной работе в качестве АФМ используется IrMn с одноосной анизотропией и соответствующей частотой $\omega_{ani} / 2\pi = 16$ GHz, при этом частота обменного взаимодействия $\omega_{ex} / 2\pi = 12.8$ THz. Частота антиферромагнитного резонанса $\omega_{AFMR} = \sqrt{\omega_{ex} \omega_{ani}}$ при этом равна $\omega_{AFMR} / 2\pi = 453$ GHz. Система уравнений, характеризующая динамику вектора \mathbf{l} имеет следующий вид [1]:

$$\mathbf{l} \times \left[\frac{1}{\omega_{ex}} \frac{d^2 \mathbf{l}}{dt^2} + \alpha_G \frac{d\mathbf{l}}{dt} + \hat{\Omega} \cdot \mathbf{l} \right] = \frac{1}{\omega_{ex}} \left(\left[\mathbf{l} \times \frac{d\omega_{AC}}{dt} \right] \times \mathbf{l} + (\mathbf{l} \cdot \omega_{AC}) [\mathbf{l} \times \omega_{AC}] - 2(\mathbf{l} \cdot \omega_{AC}) \frac{d\mathbf{l}}{dt} \right) \quad (1)$$

где α_G - константа затухания Гильберта, $\hat{\Omega} = -\omega_{ani} \mathbf{n}_{ani} \otimes \mathbf{n}_{ani}$ - матрица, характеризующая анизотропию образца, $\omega_{AC} = \gamma \cdot \mathbf{h}_{AC}$ и $\gamma / 2\pi = 28$ ГГц/Тл - гиромангнитное отношение. Стационарное направление вектора Нееля \mathbf{l}_0 соответствует вектору \mathbf{e}_x (см. рис. 1а), а динамическая часть \mathbf{s} находится из уравнения:

$$\left(-\frac{\omega^2}{\omega_{ex}} + i\omega\alpha_G \right) \mathbf{s} + \Omega \mathbf{s} - (\mathbf{l} \cdot \Omega \mathbf{l}) \mathbf{s} - (\mathbf{l} \cdot \Omega \mathbf{s}) \mathbf{l} = \left[\mathbf{l} \times \frac{d\omega_{AC}}{dt} \right] \times \mathbf{l}, \quad (2)$$

которое имеет решение следующего вида:

$$\mathbf{s} = \frac{\omega_{AC} \omega}{\omega_{AFMR}^2 - \omega^2 + i\alpha_G \omega_{ex} \omega} \mathbf{n}_{AC} \quad (3)$$

Частотная характеристика (3) полученного решения (3) представляет собой простейшую характеристику резонансного колебательного контура с центральной частотой ω_{AFMR} и шириной спектральной линии $\Delta\omega = \alpha_G \omega_{ex} = 2\pi \cdot 64.8$ ГГц. Выпрямленное напряжение V_{OUT} на выходных контактах тяжелого металла находится из расчета спинового тока [3,4], текущего из АФМ в ТМ и

пропорционального $\left[\mathbf{l} \times \frac{d\mathbf{l}}{dt} \right]$ вида:

$$V_{\text{OUT}}(\omega) = \frac{V_{\text{max}} (\Delta\omega)^2 \omega_{\text{AFMR}} \omega}{(\omega_{\text{AFMR}}^2 - \omega^2)^2 + (\Delta\omega \cdot \omega)^2} \quad (4)$$

Для типичных параметров структуры IrMn/Pt [4] выходное выпрямленное напряжение при резонансе $\omega = \omega_{\text{AFMR}}$ равно 100 мкВ, что при входной мощности 100 нВт соответствует чувствительности 1000 В/В.

В работе предложена схема приемника переменных терагерцевых колебаний на основе антиферромагнитной тонкой пленки и слоя тяжелого металла. Циркулярная поляризация магнитного поля реализована с помощью копланарной линии. Чувствительность к переменному сигналу такой структуры детектора сравнима с чувствительностью современных детекторов, построенных на основе диодов Шоттки и Ганна.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук № МК-283.2019.8, гранта РФФИ 19-29-03015, а также грантом Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего образования, научных учреждениях и государственных научных центрах РФ (№ 075-15-2019-1874).

Литература

1. Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y. Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* 2018. Vol. 90. P. 015005.
2. Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В., Садовников А.В., Бегинин Е.Н., Логунов М.В., Морозова М.А., Одинцов С.А., Осокин С.А., Шараевская А.Ю., Шараевский Ю.П., Кирилук А.И. Диэлектрическая магнетика – от гигагерцев к терагерцам // *Успехи физических наук.* 2020. Т. 190. № 10. С. 1009-1040.
3. Khymyn R., Tiberkevich V., Slavin A. Antiferromagnetic spin current rectifier // *AIP. Adv.* 2017. Vol. 7. P. 055931.
4. Safin A., Puliafito V., Carpentieri M., Finocchio G., Nikitov S., Stremoukhov P., Kirilyuk A., Tyberkevych V., Slavin A. Electrically tunable detector of THz-frequency signals based on an antiferromagnet // *Applied Physics Letters.* (в печати).
5. Zollitsch C. Diploma thesis Ferromagnetic Resonance at Low Temperatures // Garching, November 28, 2011

УДК 74.45

Исследование особенностей плотности состояний внутри «SIsFS»-структуры и ее влияние на вольт-амперные характеристики системы

*Неило А.А.¹, Бакурский С.В.^{2,3}, Кленов Н.В.^{1,2,3}, Соловьев И.И.^{2,3}, Голубов А.А.^{3,4},
Куприянов М.Ю.^{2,3}*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

²Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

⁴Факультет наук и технологий, факультет нанотехнологий университета Твенте

Перспективные элементы вычислительных устройств содержат джозефсоновские гетероструктуры с большим количеством ферромагнитных, металлических и диэлектрических слоев нанометровой толщины в области слабой связи [1]. Их практическое использование диктует необходимость модификации методик анализа сверхпроводящих структур в таких системах.

В данной работе будет показано, что изучение вольт-амперных характеристик (ВАХ) таких джозефсоновских гетероструктур является одним из эффективных способов получения новой информации о физических свойствах сверхпроводящих корреляций (плотность состояний и т.д.). Тем самым будет доказано, что предлагаемая в данной работе «Джозефсоновская спектроскопия», действительно, может служить для выявления новой физики в тонкопленочных многослойных гетероструктурах, и может быть использована при создании устройств криогенной памяти.

Исследуемые в данной работе «SIsFS»-структуры представляют собой последовательно соединенные объемный сверхпроводник, изолятор, тонкую сверхпроводниковую прослойку, металлический ферромагнетик и объемный сверхпроводник. Через изолятор «I» может течь туннельный ток, который зависит от плотностей состояний электронов в сверхпроводниковом «S»-электроде и

в среднем сверхпроводящем «s»-слое. В свою очередь, на электронную подсистему последнего способно значительным образом влиять наличие обменного поля в «F»-ферромагнетике [2]. Таким образом, анализ «SIsFS»-структуры можно разбить на три последовательные задачи – расчет пространственного распределения сверхпроводящего параметра порядка в структуре, расчет плотностей состояний в ее «sFS»-части и последующее нахождение тока через SIsFS контакт в режиме заданного напряжения.

Расчет плотностей состояний в «sFS»-части структуры проводился численно посредством решения уравнений Узаледа с граничными условиями Куприянова-Лукичева [3]. Ток через джозефсоновский контакт рассчитывался с помощью золотого правила Ферми. Обнаружено, что в зависимости от параметров системы плотность состояний «s»-прослойки демонстрирует либо сверхпроводящие, либо «нормальные», либо промежуточные свойства. Усиление или ослабление сверхпроводимости в этом среднем «s»-слое соответствующим образом отражалось на изменении вида вольт-амперных характеристик. Было выявлено, что параметрами, наиболее существенно подавляющими сверхпроводящие свойства, являются толщина ферромагнетика, его обменная энергия и температура системы. Установлено, что синглетных сверхпроводящих корреляций растет с увеличением толщины среднего «s»-слоя. При увеличении прозрачности «sF»-границы, сначала наблюдается подавление амплитуды спаривания в «s»-слое, а потом, наоборот, ее рост. Это связано с тем, что с ростом прозрачности границы сверхпроводящие свойства «s»-слоя начинают активно подавляться располагающимся рядом ферромагнетиком. Однако, в пределе больших прозрачностей также проявляется механизм эффекта близости с объемным «S»-сверхпроводником, который поддерживает сверхпроводимость в тонкой «s»-прослойке.

Также были построены 3D-графики плотности состояний непосредственно в ферромагнетике и в сверхпроводящем «s»-слое в зависимости от величины обменного поля, толщины «s»-сверхпроводника, и от прозрачности SF и sF границ. Для выбранных параметров были построены ВАХ «SIsFS»-системы. Обнаружены и исследованы подщелевые зоны плотности состояний. Помимо этого, было найдено изменение плотностей состояний системы при 0- π -переходе.

Расчет пространственных изменений сверхпроводящего параметра порядка проводился при поддержке гранта президента РФ 075-15-2020-215 (МД-186.2020.8) и РФФ 20-69-47013.

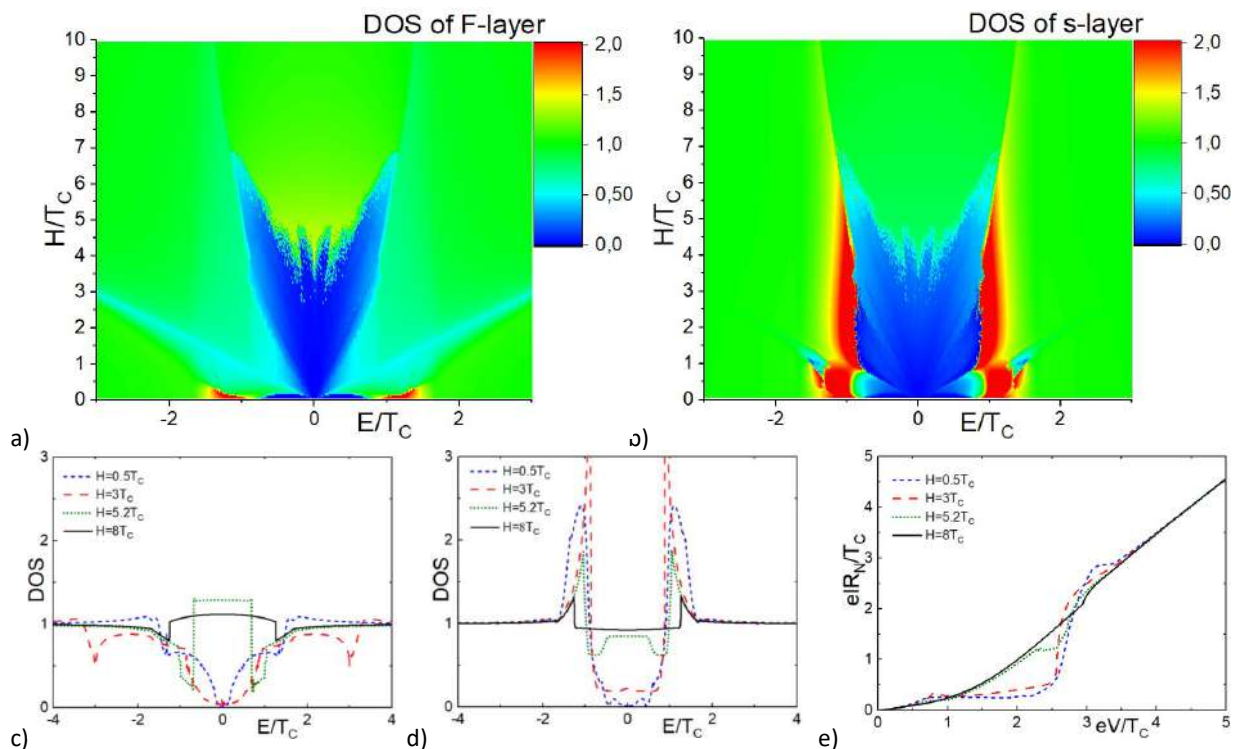


Рис.1. Плотность состояний (DOS) «sFS»-структуры с маленькими толщинами «F»- и «s»-слоев а) внутри середины «F»-слоя и б) на поверхности «s»-слоя как функции обменной энергии H ; панели с) и д) показывают DOS внутри середины «F»-слоя с) и на свободной поверхности s-слоя д) для малого $H = 0.5T_C$ (синяя короткая пунктирная линия), первого промежуточного $H = 3T_C$ (красная пунктирная линия), второго промежуточного $H = 5.2T_C$ (зеленая точечная линия)

и большого $H = 9T_c$ (черная сплошная линия) обменных полей; панель е) демонстрирует ВАХ SISFS-соединения с малой, промежуточными и большой обменными энергиями.

Литература

1. *I. I. Soloviev, N. V. Klenov, S. V. Bakurskiy, M. Yu Kupriyanov, A. L. Gudkov, and A. S. Sidorenko*// Beilstein Journal of Nanotechnology, 8, 2689 (2017).
2. *S. V. Bakurskiy, N. V. Klenov, I. I. Soloviev, M. Yu. Kupriyanov, and A. A. Golubov.* 2013// Physical Review B, 88, 144519 (2013).
3. *Н. В. Кленов, А.Е. Щеголев, С.В. Бакурский, А.А. Неило, И.И. Соловьев, М.В. Терешонок, М.Ю. Курпьянов,* “Макроскопические квантовые эффекты и их применение в электронных устройствах. Учебное пособие в вопросах и задачах” // Брис-М Москва, ISBN 978-5-905376-19-1.

УДК 621.317

Коэрцитивная сила поликристаллических пленок ферритов-гранатов субмикронных толщин

С.С. Сафонов¹, А.С. Федоров^{1,2}, А.А. Данилова^{1,2}, А.И. Стогний³, С.А. Никитов^{1,2}, М.В. Лозунов¹

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

³НПЦ НАН Беларуси по материаловедению

Плёнки ферритов со структурой граната обладают гигантским эффектом Фарадея. В сочетании с прозрачностью плёнок в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн они представляют интерес для создания магнитооптических устройств [1]. Невзаимные магнитооптические устройства – оптические изоляторы необходимы для функционирования перспективных устройств оптики-на-кристалле [2-5], основной материал для таких устройств – поликристаллические пленки ферритов-гранатов субмикронных толщин. Работоспособность оптических изоляторов для оптики-на-кристалле нужно обеспечить при значительном изменении температуры и без использования внешних источников магнитных полей, что диктует необходимость применения магнитоэлектрических пленок с коэрцитивной силой $H_c > 50$ Э.

В данной работе исследована термостабильность коэрцитивной силы H_c пленок ферритов-гранатов, синтезированных на гранатовых и кремниевых подложках. Показано, что, наряду с типичным для магнитных пленок снижением H_c с температурой T (кривая 1 на рис. 1), зависимости $H_c(T)$ можно в значительной степени варьировать (рис. 1), вводя в октаэдрическую подрешетку редкоземельные ионы с заметным магнитным моментом и изменяя тем самым температуру компенсации магнитного момента подрешеток граната. Показано, что наиболее термостабильные свойства (кривые 3, 4 на рис. 1) имеют пленки с температурой компенсации магнитного момента, приближающейся к температуре Нееля.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №18-52-16006, № 18-29-27020) и РНФ (проект № 14-19-00760).

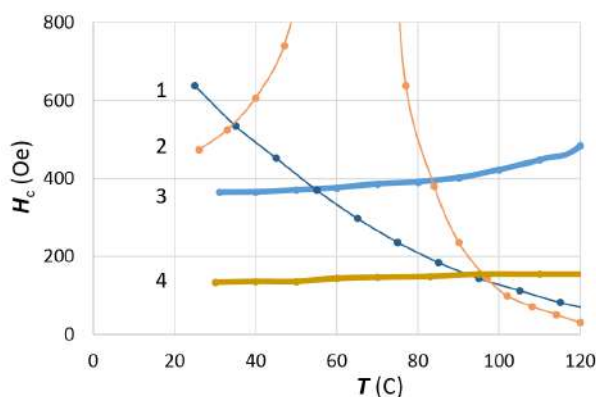


Рис. 1. Зависимости коэрцитивной силы H_c поликристаллических пленок ферритов-гранатов от температуры

Литература

1. *Zvezdin A.K. and Kotov V.A.* Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials. IOP Publishing, Bristol, Philadelphia, 1997.
2. *Bi L., Hu J., Jiang P. et al.* Magneto-Optical Thin Films for On-Chip Monolithic Integration of Non-Reciprocal Photonic Devices // Materials. 2013. V. 6. P. 5094.
3. *Du Q., Fakhrol T., Zhang Y. et al.* Monolithic magneto-optical oxide thin films for on-chip optical isolation. // MRS Bulletin. 2018. V. 43. P. 413.
4. *Bauer L., Prabhu Gaunkar N., Mina M. et al.* Interferometric Detection of Pinned Interactions in Bismuth-Substituted Iron Garnet // IEEE Trans. Magn. 2019. V. 55. P. 6100804.
5. *Višňovský S.* Nonreciprocal propagation in optical fibers // Japan J. Appl. Phys. 2020. V. 59. P. SEEB01.

УДК 538.955

Математическое моделирование низкоразмерных оптомагнетонных структур

А.С. Губина¹

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Усилия по реализации спинтроники на основе магнетонных вызывают интерес к гибридным фотонно-магнетонным устройствам [1], использующим световую волну для генерации спиновых волн [2], а также к управлению светом с помощью магнетонных. Этот способ может быть основан на обратном эффекте Фарадея. Таким образом, можно предположить, что с помощью обратного эффекта Фарадея может быть достигнута сверхбыстрая магнетонная динамика [3]. Целью работы является теоретическое исследование прохождения света через оптомагнетонные системы, которые включают в себя квантовые структуры с пониженной размерностью и антиферромагнетический материал.

На рисунке 1 изображена структура, состоящая из тонких слоёв диэлектрического парамагнетика (NM) и антиферромагнетика (AFM) с включением между ними дираковского материала (SLG). В качестве магнетонного материала был использован антиферромагнетик.

Двумерный материал, обменно связанный с антиферромагнетиком, может обладать большим спин-орбитальным взаимодействием. Если в системе есть сильное спин-орбитальное взаимодействие, то возникает обратный эффект Фарадея: поляризованная световая волна создаёт эффективное магнетонное поле, которое индуцирует спиновую волну до нескольких ТГц.

Был рассмотрен механизм возбуждения спиновых волн в дираковском материале. Были найдены собственные значения E гамильтониана двумерного электронного газа:

$$E = \alpha \pm \sqrt{v^2 k^2 + \alpha^2}, \quad (1)$$

$$E = -\alpha \pm \sqrt{v^2 k^2 + \alpha^2}, \quad (2)$$

α - параметр Рашбы, определяющий величину вклада спин-орбитального взаимодействия, v - скорость носителей заряда, k - волновой вектор.

Данные энергии соответствуют зоне проводимости и валентной зоне со спинами вверх и вниз. Результаты показывают, что в результате спин-орбитального взаимодействия произошло расщепление уровней.

Так как известен только гамильтониан, а необходимо узнать кинетические свойства частиц, то для выполнения этой задачи был использован метод неравновесных функций Грина (формализм Келдыша). С помощью данного метода было определено уравнение для матрицы плотности:

$$\frac{ds_z}{dt} \rho_k(t) - i \left[\rho_k(t), \tilde{E}_k \right] - i \left[\rho_k(t), \tilde{F}_k \right] = -\frac{\rho_k - \rho_k^{eq}}{\tau}, \quad (3)$$

ρ_k - матрица плотности, ρ_k^{eq} - равновесная матрица плотности, τ - время релаксации, \tilde{E}_k , \tilde{F}_k - матрицы поля.

В структурах с двумерным электронным газом со спин-орбитальным взаимодействием Рашбы индуцированная спиновая поляризация находится в плоскости электронного газа и перпендикулярна электрическому полю. Такая неравновесная спиновая поляризация может рассматриваться как эффективное магнетонное поле, которое влияет на переориентацию магнетонного момента

[5]. Возможность управления ориентацией магнитных моментов основана на возникновении вращательного момента, появляющегося в результате спин-орбитального взаимодействия в системе. Таким образом, передача углового момента обусловлена спин-орбитальным взаимодействием. Индуцированная током спиновая поляризация обменно связана с локальной намагниченностью M .

Энергия этого взаимодействия на единицу площади:

$$E_{ex} = -\left(\frac{2}{h}\right) \vec{M} \times \vec{S} \quad (4)$$

\vec{S} – индуцированная спиновая поляризация, \vec{M} – намагниченность.

Спин-орбитальный вращающий момент Γ на единицу площади записывается в виде [5]:

$$\Gamma = \frac{2}{h} \vec{M} \times \vec{S} \quad (5)$$

\vec{M} – эффективное магнитное поле, возникающее из-за эффекта близости двумерного материала и антиферромагнетика:

$$\vec{M} = \frac{J_{ex}}{g\mu_B h} \vec{M} \quad (6)$$

J_{ex} – обменная энергия, μ_B – магнетон Бора, g – гиромагнитное соотношение.

Видно, что величина и характер спин-орбитального вращательного момента изменяются в зависимости от ориентации намагниченности в пространстве.

Таким образом, экспериментальное исследование пространственной и временной эволюции спиновой накачки из антиферромагнетика является одной из следующих задач в области антиферромагнитной оптоспинтроники. Аналогичная ситуация наблюдается в области ТГц оптомагнетики. Методы, описанные в данной работе, могут быть использованы, например, для исследования динамики и механизмов управления антиферромагнитными скирмионами, а также для дальнейшего исследования сверхбыстрой магнитной динамики.

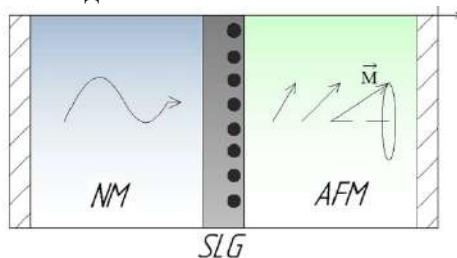


Рис. 1. Модель рассматриваемой структуры

Литература

1. Maksymov I. S. Magneto-Plasmonics and Resonant Interaction of Light with Dynamic Magnetisation in Metallic and All-Magneto-Dielectric Nanostructures // *Nanomaterials*. 2015. № 5. P. 577-613.
2. Lenk B. [et al.] The building blocks of magnonics // *Phys. Rep.* 2011. № 507. P.107-136.
3. Kimel A. [et al.] Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses // *Nature*. 2005. № 435. P. 655.
4. Daniels M.W. [et al.] Spin-transfer torque induced spin waves in antiferromagnetic insulators // *New Journal of Physics*. 2017. № 17. P. 103531.
5. Dyrdal, A., Barnas J. Current-induced spin polarization and spin-orbit torque in graphene // *Phys. Rev. B*. 2015. № 92. P. 165404.

УДК 51-74

Методика реализации масштабируемой нелинейной модели рНЕМТ

А.О. Туров^{1,2}, Д.А. Лужайцев^{1,2}, В. Кашина^{1,2}

¹Томский университет систем управления и радиоэлектроники

²АО «НПФ «Микран»

В основе статьи лежит реализация масштабируемой нелинейной модели рНЕМТ, а именно изложен метод аналогий. Приведены сравнительные вольтамперные характеристики реальных транзисторов и модели измененного масштаба.

Ключевые слова: транзистор, нелинейная модель, масштабируемая модель, ВАХ.

В настоящее время актуальной технологией является производство усилителей СВЧ и КВЧ диапазона на основе НЕМТ гетероструктурных соединений GaAs и GaN. Масштабируемая модель в данном случае решает сразу несколько проблем: упрощается этап проектирования усилителя, т.к. нет необходимости применять различные модели, а существует возможность использовать одну модель и лишь изменять геометрию транзистора; уменьшается время настройки транзистора, т.к. настройку можно произвести не для отдельно взятой периферии транзистора, а сразу для нескольких периферий выполненных по одной технологии.

В качестве исходных данных были использованы измеренные вольтамперные характеристики транзистора Т-900 (6x150 мкм) в качестве основной периферии. Для проверки масштабируемости модели были использованы вольтамперные характеристики транзисторов Т-600 (6x100 мкм) и Т-300 (4x75 мкм). Транзисторы производства АО «НПФ «Микран».

Реализация масштабируемости требует учесть все паразитные эффекты в транзисторе, зависящие от его геометрии. Учет производится методом аналогий. Масштабируемость модели реализуется относительно первичной периферии (Т-900 (4x150 мкм)), для которой производилась настройка. Для источника тока эквивалентной схемы, взятой из работ И. Ангелова [1, 2] необходимо записать формулы, по которым будет проходить масштабирование ВАХ.

Для составления уравнения реализации масштабирования ВАХ, необходимо сделать масштабируемым источник тока. Самый простой вариант – это провести аналогию единичного канала транзистора, где протекает I_{ds} с диффузионным резистором, а параллельно соединенные затворы соответственно с их параллельным включением. Из этих рассуждений можно применить формулу сопротивления диффузионного резистора [3]. Исходя из формулы сопротивления диффузионного резистора можно сделать вывод, что сопротивление обратно пропорционально ширине резистора, тогда в соответствии с законом Ома [4]:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U}{\rho_s \cdot \left(\frac{l}{b}\right)} \Rightarrow \uparrow I = \frac{U \cdot \uparrow b}{\rho_s \cdot l} \quad (1)$$

Исходя из формулы (1) видно, что ток, в данном случае ток сток-исток имеет прямую зависимость от ширины затвора.

Сопротивление при параллельном включении равных по номиналу резисторов рассчитывается по формуле:

$$R_0 = \frac{R_n}{n} \quad (2)$$

Исходя из формул (1) и (2) можно произвести преобразования и вывести зависимость тока стока-истока от параллельного включения затворов, также стоит отметить, что при равных:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{U}{\frac{R_n}{n}} = \frac{U}{\frac{\rho_s \cdot \left(\frac{l}{b}\right)}{n}} \Rightarrow \uparrow I = \frac{U \cdot \uparrow n \cdot b}{\rho_s \cdot l} \quad (3)$$

Согласно формулам (1) и (3) ток сток-исток имеет прямую зависимость от ширины затвора и их количества. Согласно этому записываются уравнение масштабирования источника:

$$I = I_{ds} \cdot \frac{W \cdot N}{W_0 \cdot N_0},$$

где W – единичная ширина затвора; W_0 – относительная ширина затвора, величина для которой проводилась первичная настройка модели ($W_0 = 150$ мкм); N – количество «пальцев» транзистора; N_0 – относительное количество «пальцев» ($N_0 = 6$).

На рис. 1 видно, что при масштабировании расхождение ВАХ модели и измерений реальных транзисторов не превышает 5%. Сходимость характеристик говорит о правильности выведенных уравнений масштабирования, при том, что настройка модели для основной периферии уже произведена.

Из рис. 1 видно, что вольтамперные характеристики имеют минимальное расхождение при масштабировании, что подтверждает правильность настройки модели. Реализация масштабируемости модели методом аналогий, способствует исключить настройки моделей для каждого отдельного транзистора, изготовленного по одной технологии, а настроить модель только для одной периферии и в дальнейшем изменять лишь количество «пальцев» и ширину единичного затвора.

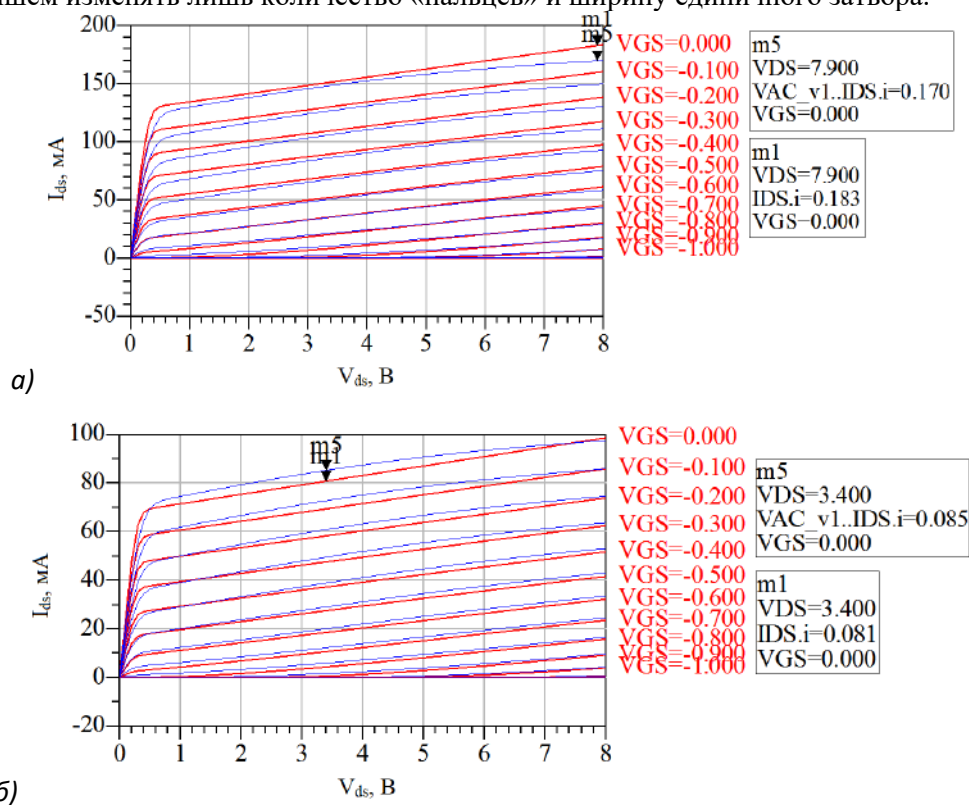


Рис. 1 – Вольтамперные характеристики модели (красная линия) и ВАХ транзисторов: а) Т-600; б) Т-300

Литература

1. *Angelov I.* New empirical nonlinear model for HEMT and MESFET devices / Zirath, H., Rorsman, N. // IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 05/2002, Vol. 40, Dec. 1992, p.2258-2266.
2. *Angelov I.* "Extensions of the Chalmers Nonlinear HEMT and MESFET Model / Bengtsson L., Garcia M. // IEEE MTT Vol. 44, No. 10, October 1996.
3. *Готра З. Ю.* Технология микроэлектронных устройств. Справочник / З. Ю. Готра. – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с. – ISBN 5-03-003432-3.
4. *Шаров В. И.* Радиотехника. М.-СПб.: Издательства ОНТИ, КУБУЧ, 1934 г.

УДК 51-74

Метод расчета выходного каскада усилителя при проектировании в МИС

Д.А. Лужайцев^{1,2}, А.О. Туров^{1,2}, В.С. Кашина^{1,2}

¹Томский университет систем управления и радиоэлектроники
²АО «НПФ «Микран»

В настоящее время СВЧ устройства для аналоговой и цифровой передачи сигнала занимают огромное место в микроэлектронике. Одними из важнейших являются усилительные устройства – маломощные, буферные и усилители мощности, а соответственно точность и скорость их проектирования является важнейшей задачей инженера–разработчика.

Первым этапом необходимо определить оптимальную периферию и рабочую точку транзистора для получения необходимого значения мощности. Большая периферия позволяет получить большее значение выходной мощности, рабочая точка определяет режим работы транзистора. Определить периферию можно из данных LoadPull, которые могут дать представления о выходной мощности при той или иной нагрузке в заданной рабочей точке.

Вторым этапом является построение выходной согласующей цепи. У данной цепи две важных функции. Первая – получение оптимального нагрузочного импеданса для попадания в контуры LoadPull характеристик. Вторая – согласование импеданса транзистора с импедансом СВЧ тракта (50 Ом). После нахождения оптимальной точки для расчета согласующей цепи.

Исходные данные к решению задачи согласования: $f_0 = 9$ ГГц – центральная частота, $f_{\max} = 12$ ГГц – максимальная частота; $f_{\min} = 6$ ГГц – минимальная частота; $N_{TR} = 1$ – количество параллельных транзисторов; $Z_{LP} = 30 + i38$ – величина нагрузочного импеданса; $G_{\text{дБ}} = -17$ дБ – допустимая степень рассогласования.

Нагрузочный импеданс задаётся в комплексном виде, после этого необходимо перевести эту величину в комплексно-сопряжённый вид, изменив знак мнимой части $Z_{LP} = 30 + i38 \rightarrow \dot{Z}_{LP} = 30 - i38$

После этого зная представление транзистора с помощью параллельной схемы по цепи стока находятся основные параметры этой схемы [1]:

$$Y_{out} = \frac{1}{\dot{Z}_{LP}} = 0,013 + i0,016 \quad \text{– комплексная проводимость;}$$

$$C_{out} = \frac{\text{Im}(Y_{out})}{2\pi \cdot f_0} = \frac{0,016}{2\pi \cdot 9 \cdot 10^9} = 2,87 \cdot 10^{-13} \text{ Ф} \quad \text{– емкость, выраженная из комплексной проводимости;}$$

$$R_{out} = \frac{1}{\text{Re}(Y_{out})} = \frac{1}{0,013} = 78,13 \text{ Ом} \quad \text{– сопротивление, выраженное из комплексной проводимости.}$$

$$G_x = 10^{G_{\text{дБ}}/20} = 10^{-17/20} = 0,14 \quad \text{– минимальное значение коэффициента отражения.}$$

Используя критерий Боде [2]-Фоно [3], можно определить достижимую полосу согласования для параллельной RC цепи по следующей формуле:

$$dF_{\text{нар}} = \frac{1}{2 \cdot \text{Re}(Z_{out}) \cdot C_{out} \cdot \ln(1/G_x)} = \frac{1}{2 \cdot 30 \cdot 2,87 \cdot 10^{-13} \cdot \ln(1/0,14)} = 2,97 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$$

Эквивалентное выходное сопротивление для N_{TR} :

$$R_{outeq} = \frac{R_{out}}{N_{TR}} = \frac{78,13}{1} = 78,13 \text{ Ом}$$

Определить коэффициент трансформации для согласования с 50 Ом – ным трактом можно по следующей формуле:

$$K_T = \sqrt[N_{TR}]{\frac{50}{R_{outeq}}} = \sqrt[1]{\frac{50}{78,13}} = 0,8$$

Коэффициент отражения цепи L-типа определяется с помощью следующей формулы [4]:

$$G_{Ltype} = \frac{K_T - 1 - (f/f_0)^2 \cdot (K_T - 1)}{K_T + 1 - (f/f_0)^2 \cdot (K_T - 1) + 2 \cdot i \cdot (f/f_0) \cdot \sqrt{K_T - 1}}$$

Затем используя следующую формулу можно определить усреднённый коэффициент отражения в полосе частот:

$$G_{am} = \frac{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} G_{Ltype}}{f_{\max} - f_{\min}} = 0,061$$

При переводе в dB: $G_{andB} = 20 \lg(G_{am}) = 20 \lg(0,061) = -24,2$ дБ

Формула для нахождения трансформируемого сопротивления:

$$R_n = \operatorname{Re}(Z_{out}) = 30 \text{ Ом}$$

Тогда коэффициент трансформации определяется следующим образом:

$$n = \frac{50}{R_n} \cdot N_{out} = \frac{50}{30} \cdot 1 = 1,67$$

В качестве согласующих цепей используют либо ФВЧ (фильтр низких частот), либо ФНЧ (фильтр высоких частот) звенья.

Расчеты производят по следующим формулам для ФНЧ/ФВЧ звена:

$$C_M = \frac{1}{2\pi f_0 \cdot R_n} \sqrt{\frac{n-1}{n^2}} = \frac{1}{2\pi \cdot 9 \cdot 10^9 \cdot 30} \sqrt{\frac{1,67-1}{1,67^2}} = 2,89 \cdot 10^{-13} \text{ Ф}$$

$$C_M = \frac{1}{2\pi f_0 \cdot R_n} \sqrt{\frac{1}{n-1}} = \frac{1}{2\pi \cdot 9 \cdot 10^9 \cdot 30} \sqrt{\frac{1}{1,67-1}} = 7,22 \cdot 10^{-13} \text{ Ф}$$

$$L_M = C_M \cdot n \cdot R_n^2 = 2,89 \cdot 10^{-13} \cdot 1,67 \cdot 30^2 = 4,33 \cdot 10^{-10} \text{ Гн}$$

Данная методика позволяет получить представления о порядке согласующей цепи и номиналах элементов для согласования в нужной точке для получения необходимого значения мощности при заданной степени рассогласования, что значительно упрощает процесс проектирования буферного усилителя. С помощью данной методики был получен буферный усилитель диапазона частот 5–15 ГГц [5,6].

Литература

1. Шварц Н.З. Линейные транзисторные усилители СВЧ. – М.: Сов. радио, 1980. – 368 с
2. Bode H.W. Network Analysis and Feedback Amplifier Design – New York: Van Nostrand Company, 1945 – 310 pp.
3. Fano R.M. Theoretical limitations on the broad-band matching of arbitrary impedances – J. Franklin Inst., vol. 249, Feb. 1950 – pp. 139-154.
4. Andries P.de Hek. Design, realisation and test of GaAs-based monolithic integrated X-bandhigh-power amplifiers / P. de Hek. Andries. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002. – 323 p.
5. Лужайцев Д.А. Исследование частотных параметров буферного усилителя МР546 при различных температурах окружающей среды / Д.А. Лужайцев // Прикладные исследования в области физики. – Иркутск: Изд-во Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2019. – с. 92-95
6. Лужайцев Д.А. Метод расчета теплового сопротивления и температуры канала буферного усилителя МР546 / Д.А. Лужайцев // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: Тез. Докл. – М.: Изд-во ООО «Центр полиграфических услуг «Радуга», 2020. – с. 143–144

УДК 621.317

Невзаимное распространение поверхностных акустических волн в гетероструктуре пьезоэлектрик/искусственный антиферромагнетик

А.В. Андреев¹, А.Р. Сафин^{1,2}, С.А. Никитов^{1,3}

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В настоящее время пассивные циркуляторы и вентили ВЧ- и СВЧ-диапазона используются во многих приемопередающих устройствах, многоканальной радиоаппаратуре, антенно-фидерных трактах для направленной передачи энергии. Они позволяют существенно упростить структуру радиотехнических средств и систем, уменьшить их габариты и снизить стоимость. Чаще всего в СВЧ электронике используются циркуляторы и вентили, основанные на эффекте поперечного магнитного резонанса в ферритах. В данной работе предложен, управляемый СВЧ циркулятор на основе гетероструктуры пьезоэлектрик/искусственный антиферромагнетик(ИАФМ) с шириной полосы частот в несколько ГГц и большой невзаимностью потерь при распространении. В основе его функционирования лежит эффект магнитоупругого взаимодействия поверхностных акустических волн(ПАВ) и спиновых волн(СВ) [1].

ИАФМ представляет из себя гетероструктуру, состоящую из двух тонких слоев ферромагнетика с противоположно направленными намагниченностями, которые разделены тонким слоем немагнитного металла, причем слой разделителя должен быть значительно тоньше ферромагнитных слоев рис. 1а. При моделировании, в качестве ИАФМ использовалась гетероструктура Co/Ru/Co при этом противоположно направленные намагниченности слоев Co компенсируют друг друга, создавая эффект скомпенсированного антиферромагнетика и рассмотрено влияние этой магнитной среды, на характер распространения ПАВ в пьезоэлектрик LiNbO₃. При приложении внешнего поля смещения к структуре как показано на рис. 1б, величины намагниченностей слоев ферромагнетика изменяются согласно направлению поля смещения, и вся гетероструктура получает общий вектор намагниченности приближаясь по своим свойствам к слабым ферромагнетикам. Однако в отличие от природных и слабых ферромагнетиков в которых, внутреннее обменное взаимодействие слабо и не влияет на упругую подсистему, в искусственных АФМ внутреннее обменное взаимодействие заменено более сильным взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосиды(РККИ), применяемым в спиновых вентилях на основе туннельного магнетосопротивления.

Слабое различие слоев ферромагнетика на рис. 1а ($t_1 \neq t_2$ или $M_1 \neq M_2$) позволяет ориентировать намагниченность малым внешним полем B_e :

$$|B_e| < J \left| \frac{1}{M_2 t_2} - \frac{1}{M_1 t_1} \right|, \quad (1)$$

где J - константа внутрислойного обмена в АФМ.

ПАВ в пьезоэлектрических кристаллах обладают эффектом невзаимности при котором характеристики распространяющихся волн зависят от направления. На основе невзаимности распространяющихся волн могут быть разработаны циркуляторы и вентили[2]. Магнитоупругое взаимодействие обуславливает связь между упругой и магнитной подсистемами среды, что существенно расширяет диапазон возможных применений, так как это позволяет воздействовать на обе подсистемы одновременно. Магнитоупругая связь между ПАВ и СВ приводит к формированию гибридных магнитоупругих волн, частоты $\omega_{1,2}$ и затухание $\Gamma_{1,2}$ которых определяются стандартным соотношением для связанных волн рис 2а[1]:

$$\omega_{1,2} - i\Gamma_{1,2} = \frac{\omega_{SW} - i\Gamma_{SW} + \omega_{SAW} - i\Gamma_{SAW}}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{(\omega_{SW} - i\Gamma_{SW}) - (\omega_{SAW} - i\Gamma_{SAW})}{2} \right]^2 + |\kappa_k|^2}, \quad (2)$$

где κ_k - коэффициент связи между СВ и ПАВ рассчитанный в [3], ω_{SW} и Γ_{SW} - частота и затухание СВ, а ω_{SAW} и Γ_{SAW} - частота и затухание ПАВ.

Благодаря характеру взаимодействия упругой и магнитной подсистем исследуемой структуры и изменения с помощью поля смещения намагниченностей ИАФМ, возможно создание управляемых быстродействующих циркуляторов и вентилях на ПАВ. В подобных циркуляторах для пе-

рехода в режим вентиля не будет необходимости подключать внешнюю нагрузку на один из выходов, поскольку достаточно будет перемагнитить магнитную подсистему гетероструктуры. Как показано на рис. 2b потери магнитоупругих волн при распространении могут отличаться больше чем на порядок в зависимости от направления намагниченности магнитной подсистемы. Также предполагается что подобные приборы будут значительно меньше по размеру чем уже существующие аналоги.

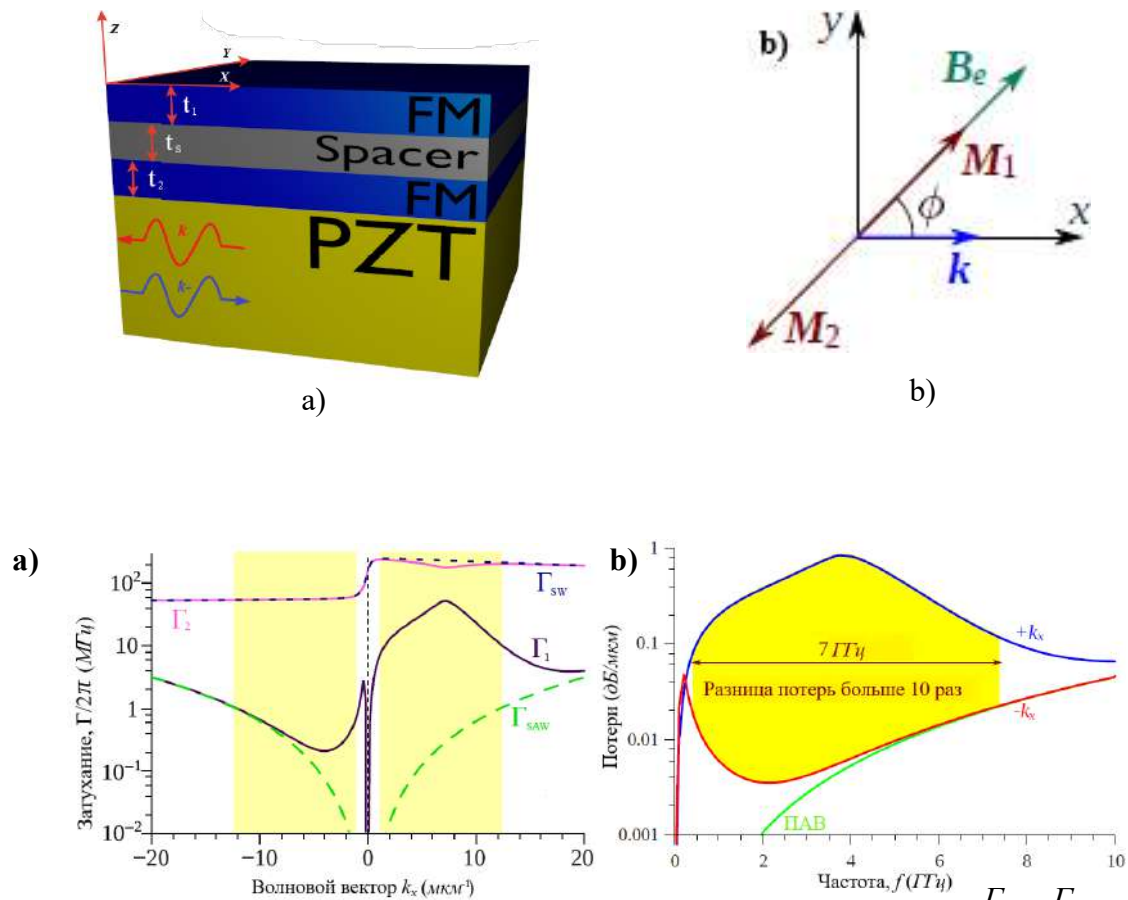


Рис. 2. Частотная зависимость (а) затухания связанных магнитоупругих волн (Γ_1 и Γ_2) и не связанных СВ (Γ_{SW}) и ПАВ (Γ_{SAW}) и (б) потерь ПАВ, связанных с СВ при распространении в противоположных направлениях. Выделенная желтым область показывает диапазон частот, при которых распространяющиеся в противоположных направлениях ПАВ имеют наибольшую разницу потерь.

Рис. 1 (а) Расположение слоёв гетероструктуры (б) k - направление распространения волн, B_e - поле смещения и M_1 и M_2 - намагниченности ферромагнетиков в плоскости x-y.

Литература

1. Verba R. Tiberkevich V. Slavin A. Wide-Band Nonreciprocity of Surface Acoustic Waves Induced by Magnetoelastic Coupling With a Synthetic Antiferromagnet// Phys. Rev. Appl. 2019. V. 12. P. 054061.
2. Sasaki R. Nii Y. Iguchi Y. Onose Y. Nonreciprocal propagation of surface acoustic wave in Ni/LiNbO₃// Phys. Rev. B 2017. V 95. P. 020407.
3. Verba R., et al., Nonreciprocal Surface Acoustic Waves in Multilayers with Magnetoelastic and Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya Interactions// Phys. Rev. Appl. 2018. V. 9, P. 064014.

УДК 538.91

Поиск новых коллективных состояний в слоистом квазиодномерном соединении TiS₃

С.А. Никонов, С.Г. Зыбцев, И.Г. Горлова, В.Я. Покровский

Особый интерес к квазиодномерным проводникам связан с возможностью образования в них волны зарядовой плотности (ВЗП). При образовании ВЗП в результате пайерлсовского перехода меняется кристаллическая и электронная структура материала: возникает сверхструктура в кристаллической решетке и энергетическая щель на уровне Ферми [1].

TiS₃ относится к группе полупроводников, и мы не можем напрямую применить пайерлсовскую модель образования ВЗП к этому соединению. Тем не менее, исследования температурной зависимости сопротивления, R, монокристаллов TiS₃ указывают на два фазовых перехода в коллективное состояние [3]. При температурах примерно 50 К и 15 К наблюдаются максимумы $-\text{dln}\sigma/\text{d}(1/T)$. Ниже 50 К проводимость становится нелинейной. Эти свойства характерны для пайерлсовских проводников с движущейся ВЗП, таких как TaS₃ и NbS₃. Однако прямого подтверждения переходов до сих пор нет, так как нет надежных данных исследования кристаллической и электронной структуры TiS₃ при низких температурах. Исследуя фотопроводимость, можно получить новые важные данные об электронной структуре, но до настоящего времени фотопроводимость TiS₃ исследовалась только при комнатной температуре.

Интерес к слоистому квазиодномерному полупроводнику TiS₃ с запрещенной зоной ~1 эВ связан также с возможностью практического применения слоистых халькогенидов в нано-, в том числе, фотоэлектронике. В частности, на основе монослоев TiS₃ созданы полевые транзисторы и фотодиоды [2].

В данной работе мы исследуем отклик проводимости монокристаллических вискерсов TiS₃ на облучение в диапазоне температур $4.2 < T < 300$ К с целью поиска особенностей фотопроводимости в области температур предполагаемых фазовых переходов.

На рис.1 (серая кривая) показана температурная зависимость проводимости. Верхние точки соответствуют проводимости при облучении на длине волны 940 мкм, нижние – темновой. На температурной производной темнового сопротивления, $-\text{dln}\sigma/\text{d}(1/T)$, видна особенность при 50 К (см. вставку). Чёрная кривая на рис. 1 соответствует фотопроводимости, которая определялась как разность проводимости при облучении и темновой проводимости. Видно, что в области 50 К фотопроводимость имеет явный максимум и в дальнейшем уменьшается с температурой. Вторая особенность фотопроводимости (более резкий спад) находится в области 15 К. Аналогичная особенность наблюдалась ранее на других образцах TiS₃. В данном случае проводимость образца ниже минимальных измеримых значений, однако при ИК-облучении переход стал видимым. Отметим, что при температуре ~150 К, при которой наблюдается минимум σ , особенностей фотопроводимости не обнаружено.

Таким образом, обнаружены особенности фотопроводимости TiS₃ при температурах 50 К и 15 К, при которых ранее наблюдались максимумы $-\text{dln}\sigma/\text{d}(1/T)$. Снижение фотопроводимости при этих температурах указывает на изменение электронного спектра, что может быть связано с образованием ВЗП.

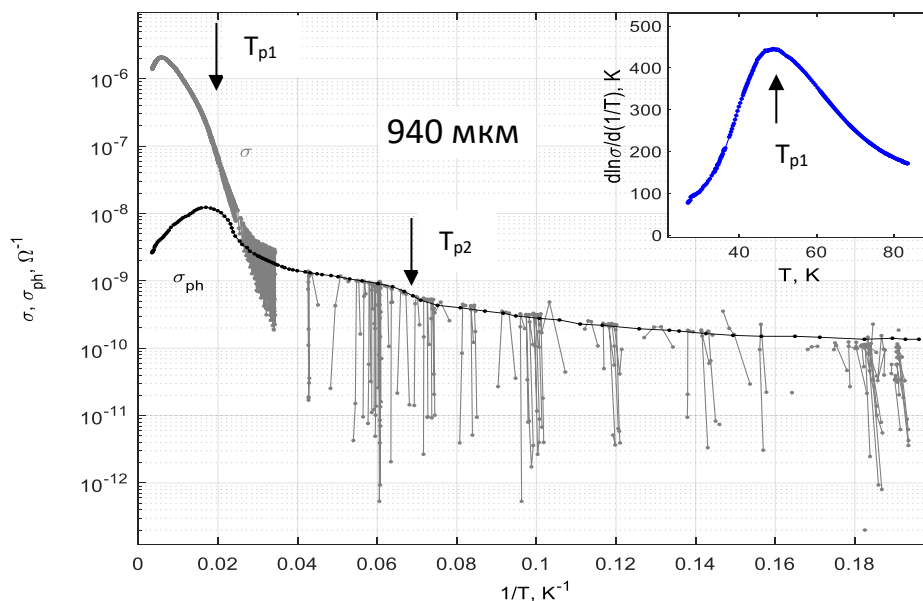


Рис.1. - Температурная зависимость проводимости (серая кривая), измеренная при поочерёдном включении-выключении светодиода, и фотопроводимости (чёрная кривая). На вставке показана температурная зависимость логарифмической производной темного сопротивления, - $d \ln \sigma / d(1/T)$. Длина волны 940 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 20-02-00827, 20-32-90231).

Литература

1. *P. Monceau*, Electronic crystals: an experimental overview // *Adv. Phys.* 2012. V.61. P.325-581.
2. *J.O. Island*, Electronics and optoelectronics of quasi-1D layered transition metal trichalcogenides // *2D Mater.* 2017. V.4. P.022003.
3. *И.Г.Горлова, В.Я. Покровский*, Коллективный механизм проводимости в квазиодномерном соединении TiS_3 // *Письма в ЖЭТФ.* 2009. Т.90. С.320-324.

УДК 537.622.5

Применение магнитоэлектрика в качестве активного элемента ТГц-осциллятора

А.А. Мещеряков^{1,2}, А.Р. Сафин^{1,3}, С.А. Никитов^{1,2}

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

³Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Одним из путей решения актуальной на сегодняшний день задачи – создания генераторов и детекторов в диапазоне частот 0.1 – 10 ТГц, является исследование многослойных наноструктур, включающих слой антиферромагнетика (АФМ). Можно выделить ряд АФМ, обладающих магнитоэлектрическим (МЭ) эффектом, намагничённость которых зависит от внешнего электрического поля, которое оказывает влияние на магнитную подсистему АФМ [1]. В данной работе мы исследуем возможность применения оксида хрома (III) Cr_2O_3 , который является магнитоэлектриком, в качестве активного элемента ТГц-осциллятора. Магнитоэлектрические свойства Cr_2O_3 были изучены ранее теоретически и экспериментально [1], и поскольку его магнитные свойства и параметры (например, частота АФМ резонанса) могут существенно изменяться под влиянием приложенного внешнего электрического поля, можно эффективно перестраивать частоту ТГц-осциллятора на основе Cr_2O_3 .

Физическая структура рассматриваемого ТГц-осциллятора (рис. 1) представляет собой двухслойную наноструктуру, в которой слой АФМ (в нашем случае Cr_2O_3) лежит на слое тяжёлого металла (в нашем случае Pt).

Математическая модель, описывающая динамику вращения вектора Нееля $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_2 - \mathbf{M}_1) / M_0$, где \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 – намагничённости подрешёток, M_0 – намагничённость насыщения, основана на «сигма-модели» [2] с учётом вклада внешнего электрического поля:

$$\mathbf{l} \times \left[\frac{1}{\omega_{\text{ex}}} \frac{d^2 \mathbf{l}}{dt^2} + \alpha_G \frac{d\mathbf{l}}{dt} + \hat{\Omega} \cdot \mathbf{l} + \sigma j_{\text{DC}} [\mathbf{p} \times \mathbf{l}] \right] = 0, \quad (1)$$

где α_G – константа затухания Гильберта, $\hat{\Omega} = -\omega_{\text{ani}} \mathbf{n}_{\text{ani}} \otimes \mathbf{n}_{\text{ani}} + \hat{\Omega}_{\text{me}}$ – матрица, характеризующая анизотропию образца, $\omega_{\text{ani}} / 2\pi = 1.937$ GHz – частота, обусловленная анизотропией в базовой плоскости, $\omega_{\text{ex}} / 2\pi = 13.72$ THz – частота обменного взаимодействия. Частота антиферромагнитного резонанса $\omega_{\text{AFMR}} = \sqrt{\omega_{\text{ex}} \omega_{\text{ani}}}$ при этом равна $\omega_{\text{AFMR}} / 2\pi = 163$ GHz и $\hat{\Omega}_{\text{me}}$ – матрица, характеризующая магнитоэлектрический вклад в анизотропию.

В результате решения уравнения для вращения вектора Нееля (1) получены зависимости амплитуды и частоты затухающих колебаний и автоколебаний от плотности протекающего по слою платины электрического тока (рис. 2). Действие электрического поля приводит к уменьшению константы анизотропии.

В работе предложена схема генератора переменных ТГц-колебаний на основе антиферромагнитной тонкой плёнки магнитоэлектрика (оксида хрома (III)) и слоя тяжёлого металла. Показано, что напряжённость электрического поля эффективно меняет анизотропию антиферромагнетика, приводя к изменению частоты антиферромагнитного резонанса и плотности критического тока, при котором в системе возникают автоколебания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук № МК-283.2019.8, гранта РФФИ 19-29-03015, а также грантом Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего образования, научных учреждениях и государственных научных центрах РФ (№ 075-15-2019-1874).

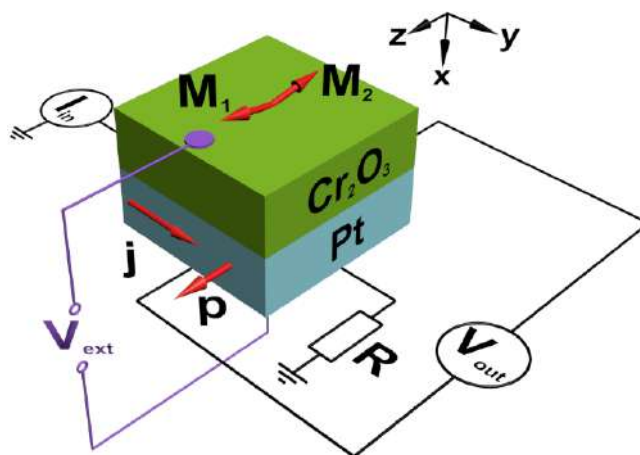


Рис. 1. Модель ТГц-осциллятора. $M_{1,2}$ – векторы намагниченности подрешёток, j – вектор плотности постоянного тока, p – вектор поляризации спинового тока, V_{ext} – постоянное напряжение, воздействующее на магнитную подсистему АФМ, I_{in} – источник постоянного тока, V_{out} – амплитуда напряжения, снимаемая с выходных контактов.

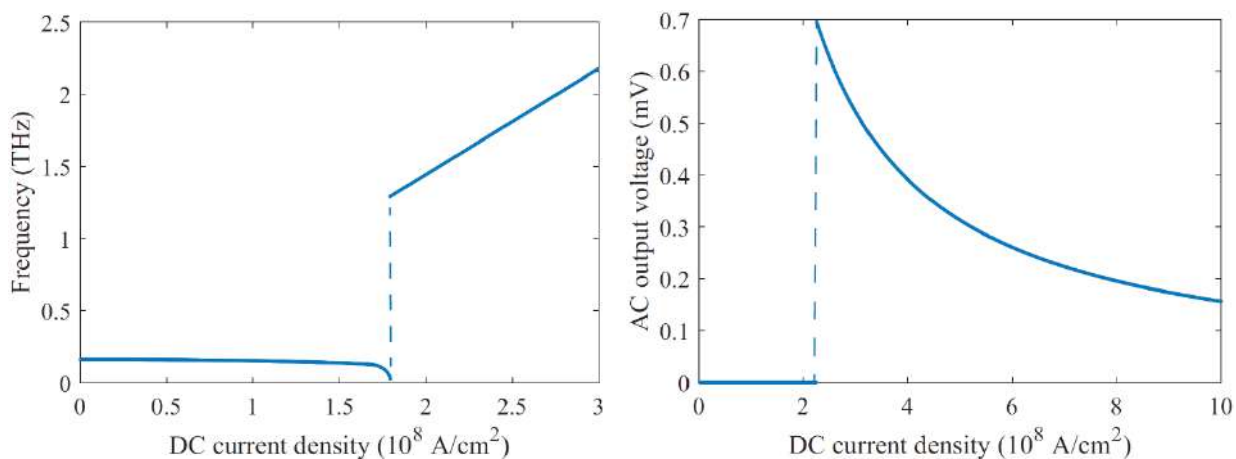


Рис. 2. Графики зависимости частоты колебаний намагниченности подрешёток и амплитуды выходного сигнала от тока в отсутствие внешнего поля.

Литература

1. М.А. Шамсутдинов и др. Ферро- и антиферромагнитодинамика. Нелинейные колебания, волны и солитоны. // М.: Наука, 2009. 456 с.
2. Е.А. Туров и др. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков. // М.: Физматлит, 2001. 560 с.

Синхронизация волны зарядовой плотности механическими колебаниями вискером квазиодномерного проводника TaS₃

М.В. Никитин¹, С.Г. Зыбцев¹, В.Я. Покровский¹

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (ИРЭ РАН)

В квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности (ВЗП) наблюдаются электромеханические эффекты, связанные с взаимодействием ВЗП и кристаллической решетки [1]. В частности, обнаружена сильная деформация кручения нитевидных кристаллов (вискеров) под действием электрического поля [1]. В режиме синхронизации ВЗП внешним ВЧ полем на зависимостях угла кручения от подаваемого на образец напряжения V наблюдались особенности, аналогичные ступенькам Шапиро (СШ) [2]. При напряжениях выше порогового, V_t , возникают также механические колебания образцов на фундаментальной частоте скольжения ВЗП f_f [3], а также НЧ колебания со спектром типа $1/f$ [1].

Учитывая данные результаты, мы нацелились на поиск обратного эффекта: влияния механических колебаний образца на динамику ВЗП. Если образец периодически деформируется, можно ожидать, что на ВАХ появятся особенности в точках, в которых f_f совпадает с частотой деформации f .

Для исследований была выбрана ромбическая фаза TaS₃ – характерного соединения с ВЗП, в котором хорошо изучены электромеханические эффекты. Вискеры TaS₃ длиной ~300 мкм, шириной 5-10 мкм и толщиной ~1 мкм подвешивались между двумя актюаторами из пьезокерамики ЦТС-19. Актюаторы были ориентированы так, что напряжение одного знака, приложенное к их верхним поверхностям, вызывало их смещения (сдвиг) вдоль оси вискера в противоположных направлениях. Таким образом, в зависимости от знака напряжения на актюаторах, мы могли увеличивать или уменьшать растяжение образца. Актюаторы крепились к гибкой подложке. Изгибая подложку с помощью стержня, мы могли регулировать натяжение образца [4]. Вся конструкция помещалась в азотном криостате.

Поиск резонансных мод осуществлялся с применением методики гетеродинамирования [4]. ВАХ измерялись с применением синхронного детектора. Резонансные колебания и их влияние на ВАХ наблюдались при различных значениях растяжения/провисания образца, однако основные результаты получены в режиме «нулевого растяжения», когда провисание устранено.

Были получены «дифференциальные ВАХ», dV/dI в зависимости от V , при различных частотах f высокочастотного напряжения, приложенного только к актюаторам. На рис. 1а показаны зависимости dV/dI от V при подаче ВЧ напряжения на актюаторы на частоте $f = 1190$ кГц, совпадающей с одним из резонансов, и на близкой частоте 1120 кГц. При $f = 1190$ кГц на ВАХ видны особенности, аналогичные СШ, возникающие при приложении переменного напряжения на той же частоте непосредственно к образцу (рис. 1б). При отклонении f от 1190 кГц особенности на ВАХ исчезают, если напряжение приложено к актюаторам (рис. 1а), в то время как вид и положение «обычных» СШ практически не изменяются (рис. 1б). Это свидетельствует о механической природе СШ, представленных на рис. 1а.

Влияние вибрации на ВАХ качественно похоже на влияние ВЧ напряжения. Так, в обоих случаях наблюдается снижение значения V_t . Этот эффект использовался нами для поиска резонансов в режиме измерения dV/dI . С этой целью мы измеряли dV/dI при $V = \text{const}$ немного ниже V_t в зависимости от f . Поскольку в области резонансов V_t уменьшается, на зависимостях наблюдались резкие провалы dV/dI . С помощью методики гетеродинамирования мы убедились, что частоты этих провалов совпадают с механическими резонансами вискера. Положение провалов dV/dI от f , а также их амплитуды, зависят от растяжения образца. Аналогичным образом эволюционируют резонансы. Очевидно, что если бы провалы были связаны с наводкой, их положение и форма не могли бы измениться при таком слабом механическом воздействии.

Таким образом, мы наблюдали синхронизацию скольжения ВЗП, вызванную гармоническими механическими колебаниями. Это означает, что периодическая деформация решетки на частоте f_f вызывает чрезвычайно сильную модуляцию тока ВЗП. Результат открывает новую область электромеханических эффектов в проводниках с ВЗП и представляет эти соединения в качестве преобразователей механических колебаний нового типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 17-19-01748).

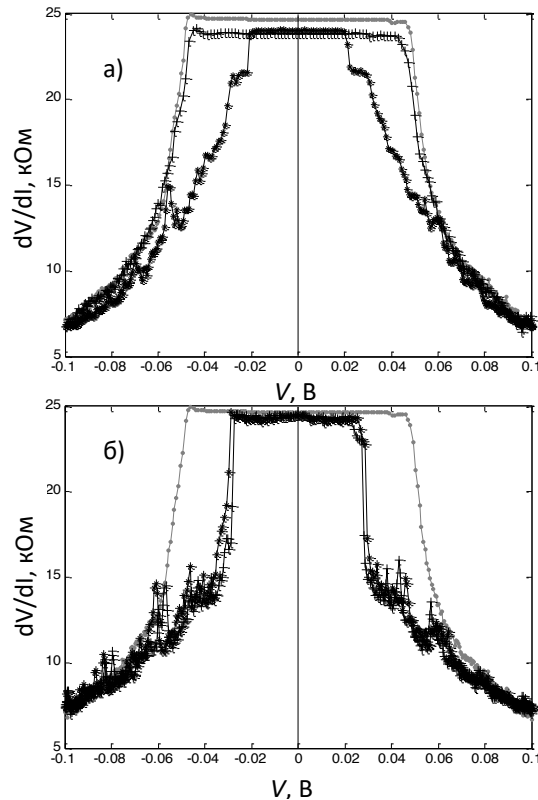


Рис. 1 а) Зависимости dV/dI от V при подаче ВЧ напряжения амплитудой 10 В на актюаторы. Точки – ВАХ без вибрации, звёздочки, $f = 1190$ кГц, крестики – $f = 1120$ кГц. б) Зависимости dV/dI от V при подаче ВЧ напряжения на образец. Точки – ВАХ без ВЧ напряжения, звёздочки – $f = 1190$ кГц, крестики – $f = 1120$ кГц. $T = 130$ К, растяжение образца – около 0.01%.

Литература

1. *Покровский В.Я.* и др. Высокочастотные, «квантовые» и электромеханические эффекты в квазиодномерных кристаллах с волной зарядовой плотности // УФН. 2013. № 183. С. 33.
2. *Зыбцев, С.Г., Никитин М.В., Покровский В.Я.* Ступеньки Шапиро в кручении квазиодномерного проводника TaS₃ // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. Вып. 6. С. 448.
3. *Nikitin, M.V., Zybtev S.G., Pokrovskii V.Ya.* Tunable harmonic vibrations of quasi one-dimensional conductors induced by sliding charge-density waves // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. L.045104. P. 1.
4. *Никитин М.В., Покровский В.Я., Зыбцев С.Г.* Влияние одноосного растяжения вискеров квазиодномерного проводника TaS₃ на возбуждение–детектирование резонансных механических колебаний // Радиотехника и электроника. 2018. Т. 63. С. 1110.

УДК 621.315.592

Структуры кремния для СВЧ диодов, выращенные методом газовой эпитаксии путем пиролиза моносилана при пониженных давлении и температуре

А.С. Дубкова, И.В. Тарасов

Московский институт электронной техники (национальный исследовательский университет)

Кремниевые СВЧ диоды в настоящее время остаются широко востребованными. Создаются СВЧ диоды на сверхтонких эпитаксиальных структурах. Так, например, для изготовления кремниевых однодрейфовых и двухдрейфовых ЛПД, работающих в миллиметровом диапазоне длин волн, необходимы структуры с толщиной активных n- и p- областей не более 0,2 мкм и значительным уровнем легирования порядка 10^{18} см⁻³.

При эпитаксиальном наращивании кремния при пониженном давлении и температуре термодиффузия примесей и автолегирование незначительные, а преобладающее влияние на формирование профиля легирования слоев оказывает эффект сегрегации примеси в приповерхностном слое

[1,2]. При сравнительно малой толщине слоя количество сегрегированных атомов примеси существенно, а при наращивании слаболегированного слоя на сильнолегированный слой эффект проявляется в медленном спаде концентрации, легирующая примесь из сегрегационного расходуется в растущий слой. Такие аномалии в легировании затрудняют получение структур с резкими переходами между слоями, отличающимися уровнем легирования и типом проводимости. Для уменьшения влияния эффекта приповерхностной сегрегации примеси проводится предварительный запуск лигатуры перед наращиванием слоя для создания на поверхности необходимого избытка атомов примеси, и высокотемпературный отжиг после его наращивания для освобождения поверхности от сегрегированной примеси.

На рисунке 1 представлен профиль распределения легирующей примеси, полученной из вольт-фарадных измерений в эпитаксиальной структуре кремниевого лавинно-пролетного диода Рида $p^{++}n^{+}pn^{++}$ -типа, выращенной с учетом сказанного выше на установке «Эпикрем».

Используя разработанные технологические приемы получения тонких слоев можно наращивать в едином процессе сложные многослойные структуры СВЧ диодов, не только ЛПД, но также шумовых и детекторных, варакторных диодов с большим (до 20 и более) перекрытием по емкости, стабилитронов.

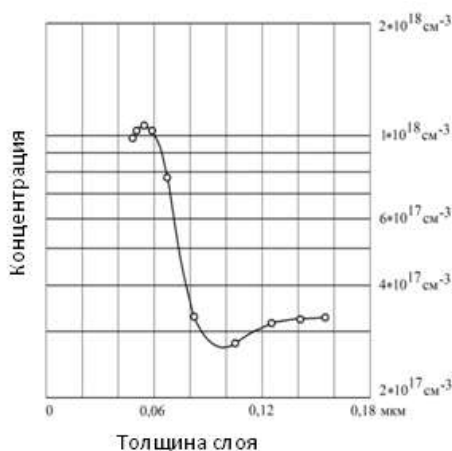


Рис. 1. Структура $p^{++}n^{+}pn^{++}$ -типа.

Литература

1. В.В. Никулов, В.Н. Рябов Сегрегационная модель автолегирования кремния в эпитаксиальном слое. Электронная техника. Серия 1. СВЧ-электроника. Вып. 10 (414). – 1988. – С. 53-54.
2. Ю.Ю. Эрвье О накоплении примеси в адсорбционном слое в процессе легирования при молекулярно-лучевой эпитаксии. Материалы электронной техники. – 2013. №2. – С. 4-10.

УДК 621.317

Термостабильность порога переключения ячеек магнитооптического пространственно-временного модулятора света

А.А. Данилова^{1,2}, С.С. Сафонов¹, А.С. Федоров^{1,2}, С.А. Никитов^{1,2}, М.В. Логунов¹

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Московский институт электронной техники (национальный исследовательский университет)

Магнитооптические пространственно-временные модуляторы света (ПВМС) кодируют информацию путем изменения амплитуды и фазы проходящего или отраженного света с помощью эффектов Фарадея или Керра [1] и перспективны для использования в оптических корреляторах, процессорах, дисплеях, запоминающих устройствах. По сравнению с ПВМС на базе жидких кристаллов, обеспечивающих частоту переключения ячеек ~100 Гц, магнитооптические ПВМС способны работать на частотах 10 кГц и выше. Это критически важно для формирования 3D изображения в режиме реального времени и его наблюдения без дополнительных очков и приспособлений [2,3]. Необходимым условием для практического использования ПВМС является термостабильность параметров ПВМС.

В данной работе исследованы два варианта ячеек ПВМС, созданных с помощью диффузионного отжига на базе одной и той же пленки феррита-граната. Ячейки отличаются размерами. В центре на рис. 1 – исходная пленка с лабиринтной доменной структурой. Слева на рис. 1 показаны ячейки размером 45x45 мкм, справа – 125x125 мкм.

Устойчивость монодоменного состояния ячеек с размерами, в несколько раз превышающими равновесную ширину доменов, достигнута за счет уменьшения намагниченности ячеек в результате диффузионного отжига. Компоновка ячеек на одной подложке позволила провести сравнительное изучение параметров исходной пленки и ячеек различных размеров. Изучение петель гистерезиса и процессов перемагничивания ячеек проведено в диапазоне температур от 90 до 500 К, включающем температуру Нееля. Показано, что изменение площади ячеек магнитооптического пространственно-временного модулятора света в 7 раз не приводит к существенным изменениям напряженности магнитных полей, необходимых для управления состоянием ячеек. Монодоменное состояние ячеек устойчиво в диапазоне температур до 380 К, что и определяет диапазон температур функционирования ПВМС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №18-52-16006, № 18-29-27020) и РНФ (проект № 14-19-00760).



Рис. 1. Ячейки ПВМС и исходная пленка феррита-граната.

Литература

1. *A.K. Zvezdin and V.A. Kotov*, Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials. IOP Publishing, Bristol, Philadelphia, 1997.
2. *Nakamura K., Takagi H., Goto T. et al.* Improvement of diffraction efficiency of three-dimensional magneto-optic spatial light modulator with magnetophotonic crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. P. 022404.
3. *Kharratian S., Urey H., and Onbasli M. C.* Advanced Materials and Device Architectures for Magneto-optical Spatial Light Modulators // *Adv. Optical Mater.* 2020. V. 8. P. 1901381.

УДК 538.945

Токово-временная эволюция пиннинга волны зарядовой плотности в квазидвумерном соединении TbTe₃

Д.М. Воропаев¹, А.В. Фролов², А.П. Орлов², А.А. Синченко²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт радиоэлектроники им. В.А. Котельникова РАН

Исследование квазидвумерных соединений представляет большой интерес с точки зрения различных свойств и состояний, которые можно реализовать в данных системах. В частности, в ряде квазидвумерных соединений существует волна зарядовой плотности (ВЗП), а в соединениях три-теллуридах редкоземельных элементов RTe₃ (R: La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Tm) наблюдалось её скольжение [1,2]. Ранее на образцах TbTe₃ было обнаружено, что при выдержке образца при температуре T в течение некоторого времени при отсутствующем токе через образец, величина порогового поля E_t сильно возрастает [3,4]. Целью данного исследования является изучение эволюции порогового поля при определенной температуре ниже перехода Пайерлса, в зависимости от приложенного постоянного тока.

Образцы на основе монокристаллов TbTe₃ приготавливались следующим способом: монокристаллы TbTe₃ утонялись методом микромеханической эксфолиации; выбирались участки кри-

сталла с наибольшей плоской поверхностью; при помощи лазера формировались мостиковые структуры, на которые наносились четыре контакта из индия методом холодной пайки. На приготовленных структурах измерялись транспортные свойства.

Эксперименты проводились в диапазоне температур T от 180К до 310К и при значениях тока I от -5 мА до $+5$ мА.

Процесс эксперимента проходил следующим образом: сначала происходил процесс отжига образцов при температуре выше температуры Пайерлса ($T > T_c \sim 325$ К) в течение 30 минут в атмосфере инертного газа, затем происходил процесс охлаждения до температуры, при которой происходил эксперимент (280К), после этого проводились измерения ВАХ и сопротивления через фиксированные промежутки времени. Образец при этом находился в токовом состоянии, и, в зависимости от значения тока, напряжение было либо выше порогового напряжения для данного образца, либо, соответственно, ниже. В процессе экспозиции осуществлялся непрерывный контроль сопротивления образца.

Эволюцию порогового напряжения при разных токах можно было наблюдать в следующих экспериментах: I) сначала выдерживание образца при большом токе, соответствующему режиму скольжения ВЗП, а затем при малом, соответствующему статическому состоянию (рис. 1а); II) сначала малый ток, потом больший (рис. 1б). На рис. 1а видно, что первая часть (участок АВ) эксперимента проводилась 22 часа при токе $I = 3.5$ мА, пороговое поле при этом оставалась примерно на том же уровне, затем оставшееся время порядка 26 часов (участок ВС) эксперимент проводился при $I = 0.5$ мА, и величина порогового поля увеличивалась. На рис. 2а приведены ВАХ в начале эксперимента (точка А), в момент изменения тока (точка В) и в конце эксперимента (точка С). Второй эксперимент описывается рисунками 1б и 2б, первая часть соответствует малому току $I = 0.5$ мА и времени выдержки порядка 49 часов, вторая часть - току $I = 3.5$ мА, на протяжении 23 часов.

Из этих 2-х экспериментов было получено, что при большом токе, когда напряжение на образце выше порогового, пороговое поле стремится к значению, мало отличающегося от изначальной величины. При малом токе порог начинает расходиться как в эксперименте I, так и в II. Можно предположить, что большой ток не дает формироваться пиннингу в результате I, также, уменьшает его влияние уже после того, как он начал оказывать измеримый эффект в эксперименте II.

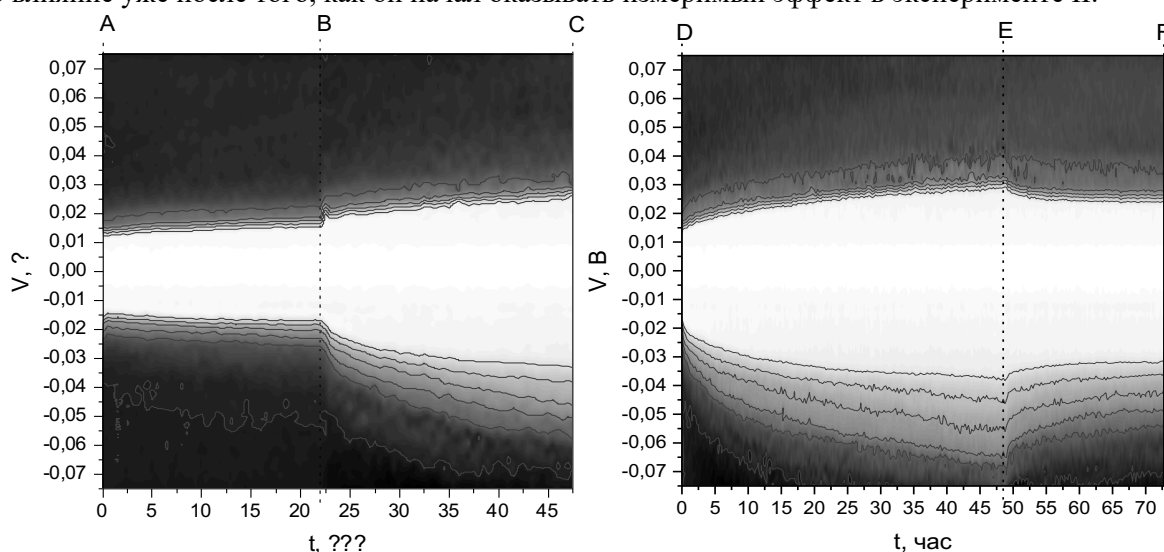


Рис. 1. а) Эволюция дифференциального сопротивления в зависимости от времени сначала при значениях тока выдержки $I = 3.5$ мА (участок АВ), затем при $I = 0.5$ мА (участок ВС); б) Проекция дифференциальных сопротивлений в зависимости от времени сначала при значениях тока выдержки $I = 0.5$ мА (участок DE), затем при $I = 3.5$ мА (участок EF).

Значения дифференциального сопротивления меняются от 15.55 Ом (черный цвет) до 15.93 Ом (белый цвет).

Значения дифференциального сопротивления меняются от 15.55 Ом (черный цвет) до 15.93 Ом (белый цвет).

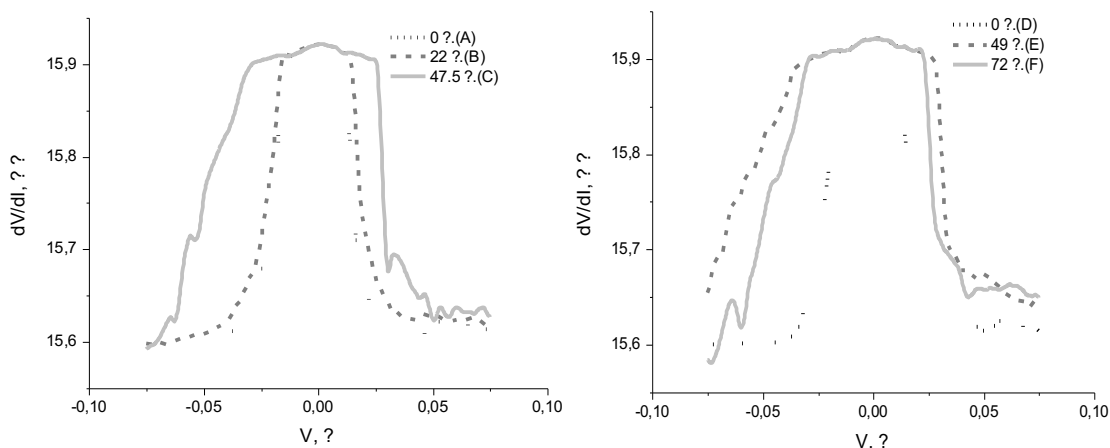


Рис. 2. а) Графики зависимостей дифференциальных сопротивлений dV/dI от напряжения в крайние моменты времени для рис. 1а (т. А, В, С); б) Графики зависимостей дифференциальных сопротивлений dV/dI от напряжения в крайние моменты времени для рис. 1б (т. D, E, F);

Литература

1. Monceau P. //Advances in Physics. – 2012. – Vol. 61, №. 4, P. 325-581.
2. Sinchenko A.A., Lejay P., Monceau P. //Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85, №. 24, P. 241104.
3. Frolov A.V. et al. //Physical Review B. – 2020. – Т. 101. – №. 15. – С. 155144.
4. Frolov A.V. et al. //JETP Letters. – 2019. – Vol. 109. – №. 3. – P. 203-206.

УДК 621.317

Циркулярный дихроизм и эффект Фарадея Vi - и Ce -содержащих пленок ферритов-гранатов

А.С. Федоров^{1,2}, С.С. Сафонов¹, А.А. Данилова^{1,2}, В.А. Котов¹, С.А. Никитов^{1,2}, М.В. Логунов¹

¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Московский институт электронной техники (национальный исследовательский университет)

Магнитооптические эффекты Фарадея и Керра применяются в многочисленных прикладных устройствах [1]. Практическая безинерционность позволяет использовать их также для исследования сверхбыстрых процессов в магнитных материалах в нано-, пико- и фемтосекундном диапазонах длительностей [2-4]. Пленки ферритов-гранатов с добавлением висмута или церия обладают рекордными величинами эффекта Фарадея, что позволяет применять их в качестве основы прикладных устройств и использовать как модельную диэлектрическую среду для исследования быстропротекающих процессов.

В данной работе исследованы магнитооптические свойства пленок ферритов-гранатов – магнитный циркулярный дихроизм (МЦД, при прохождении через пленку света с циркулярной поляризацией) и эффект Фарадея (ЭФ, при прохождении линейно поляризованного света) с помощью спектрометра JASCO J-1500. Оба упомянутых физических эффекта могут быть использованы для управления состоянием намагниченности пленок и кристаллов оптическими методами. На рис. 1 показаны температурные зависимости МЦД и ЭФ для фиксированных длин волн спектра. Видно, что при прохождении через точку компенсации магнитного момента ферримагнетика $T_M \sim 272$ К знаки эффектов изменяются на противоположные. На рис. 2 показаны спектры МЦД и ЭФ для пленки Vi-YIG . Спектральные зависимости магнитооптических эффектов позволяют выбрать оптимальную длину волны света для управления устройствами спин-фотоники и используются нами при исследовании нано-, пико- и фемтосекундных процессов, индуцированных лазерными импульсами в прозрачных магнитных пленках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №18-52-16006, № 18-29-27020) и РНФ (проект № 14-19-00760).

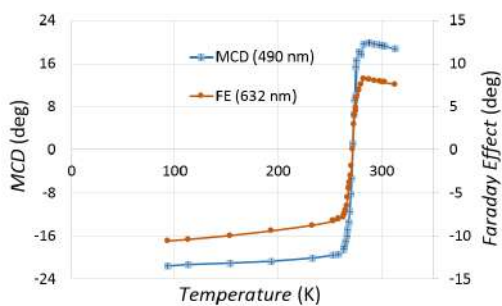


Рис. 1. Температурные зависимости МЦД и эффекта Фарадея

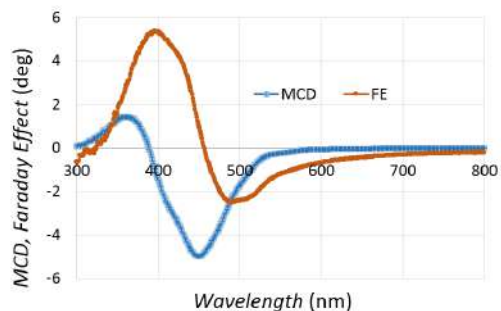


Рис. 2. Спектральные зависимости МЦД и эффекта Фарадея

Литература

1. *Zvezdin A.K. and Kotov V.A.* Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials. IOP Publishing, Bristol, Philadelphia, 1997.
2. *Gerasimov M.V., Logunov M.V., Spirin A.V. et al.* Time evolution of domain-wall motion induced by nanosecond laser pulses // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 014434.
3. *Stupakiewicz A., Szerenos K., Afanasiev D. et al.* Ultrafast nonthermal photo-magnetic recording in a transparent medium // *Nature.* 2017. V. 542. P. 71.
4. *Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В. и др.* Диэлектрическая магноника — от гигагерцев к терагерцам // *УФН.* 2020. Т. 190. С. 1009.

Секция физики высокотемпературных процессов

Председатель: П.Р. Левашов (к.ф.-м.н., зам. зав. кафедрой)

Зам. председателя: В.В. Шумова (к.ф.-м.н.)

Секретарь: А.А. Барсукова

Дата: 27.11.2020 Время: 10:00

УДК 539.2

Исследование пороговой скорости кристаллизации наночастиц Si-Al и Si-Au методом молекулярной динамики

А.И. Зеленина¹, И.С. Гордеев^{1,2}, Л.Н. Колотова²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединенный институт высоких температур РАН

В связи с развитием метода лазерной печати является актуальной задача изучения структуры кремниевых наночастиц с примесями золота и алюминия, поскольку подобные объекты демонстрируют различные практически важные оптические и электромагнитные свойства в зависимости от структуры, полученной при охлаждении [1].

В данной работе было проведено исследование кристаллизации расплавленных трёхмерных частиц. Метод заключается в охлаждении расплава до комнатной температуры. Далее была проанализирована структура получившихся наночастиц и рассчитана пороговая скорость охлаждения, необходимая для кристаллизации [2]. Рассматривался широкий диапазон концентрации примеси металлов. В данной работе представлены значения пороговых скоростей для наночастиц радиусом 20 нм.

Полученные данные согласуются с изображениями, полученными в ходе эксперимента для Si-Au наночастиц. Результаты работы нацелены на прогнозирование физических свойств нанобъектов подобного строения. Все расчеты проведены с использованием нового потенциала (разработанного для пакета LAMMPS [3]), который был создан в текущем году, который корректно описывает подобные системы [4].

Литература

1. *O. Larin, A. Nomine, E. I. Ageev, et al.* Plasmonic nanosponges filled with silicon for enhanced white light emission // *Nanoscale*, 2020, 12, 1013–1021.
2. *Sergey Makarov, Lada Kolotova, Sergey Starikov, Urs Zywiwetz and Boris Chichkov.* Resonant silicon nanoparticles with controllable crystalline states and nonlinear optical responses // *Nanoscale*, 2018, 10, 11403–11409
3. *Plimpton S. J.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J Comp Phys.* — 1995. — V. 117. — P. 1-19.
4. *S. Starikov, I. Gordeev, Y. Lysogorskiya, L. Kolotova, S. Makarov.* Optimized interatomic potential for study of structure and phase transitions in Si-Au and Si-Al systems // *Computational Materials Science*, 184 (2020), 109891

УДК 538.911

Исследование структурных особенностей наночастиц Si-Au и Si-Al

И.С. Гордеев^{1,2}, Л.Н. Колотова²

¹Московский институт электронной техники (национальный исследовательский университет)

²Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Кремниевые нанобъекты очень интересны для нанофотоники из-за уникальных оптических свойств, зависящих от атомарной структуры [1]. Таким образом, изучение структурных особенностей этих частиц, таких как размер зерен и распределение атомов Au в кристаллических зернах и между ними представляет интерес. Для моделирования кристаллизации Si-Au НЧ был выбран потенциал взаимодействия формата ADP [2]. В работе изучено влияние скорости охлаждения на структуры наночастиц Si-Au (НЧ) для различных размеров НЧ и концентраций Au. Моделирование проводилось в квазидвухмерном случае: один из размеров расчетной ячейки составлял около 10 нм, использовались периодические граничные условия. В свою очередь, это может привести к меньшим размерам зерен в моделировании по сравнению с экспериментом. Поэтому было проведено дополнительное одномерное моделирование для изучения зависимости размера зерна от концентрации Au в Si-Au НЧ. Кроме того, проанализировано движение границы зерен кристалла и изменения распределения золота при кристаллизации. Результаты моделирования показывают, что атомы золота пытаются покинуть зону кристаллизации путем атомной диффузии. Таким образом, этот эффект приводит к меньшему размеру зерна для больших концентраций Au.

Для изучения структурных особенностей Si-Al НЧ был разработан потенциал межатомного взаимодействия формата ADP. Основным методом разработки данного потенциала являлся метод force-matching [3], реализованный в программе POTFIT [4]. С использованием нового потенциала было исследовано влияние концентрации алюминия на структуру наночастиц. Результаты показывают, что при больших концентрациях Al (>80%) кремний не вытесняется из зерен при кристаллизации. В то же время, при концентрациях Si больше 50% алюминий вытесняется из кристаллических зерен.

Литература

1. Makarov S. V. et al. Resonant silicon nanoparticles with controllable crystalline states and nonlinear optical responses // Nano Letters 2017, V. 17, 3047–3053 с.
2. Starikov S.V. et al. Atomistic simulation of Si-Au melt crystallization with novel interatomic potential // Comput. Mater. Sci. 2018, V. 142, 303–311 с.
3. Ercolessi F., Adams J.B. Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: the Force-Matching Method // EPL 1994, V. 26, 583 с.
4. Brommer P. et al Classical interaction potentials for diverse materials from ab initio data: a review of pot fit // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2015, V. 23, 074002 с.

УДК 539.2

Метод декомпозиции скоростей на основе потенциала мягких сфер для расчета энтропии неупорядоченных систем

А.А. Барсукова^{1,2}, П.Р. Левашов^{1,2}, Д.В. Минаков^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Объединённый институт высоких температур РАН

На сегодняшний день существует два основных подхода для вычисления энтропии на основе результатов атомистического моделирования. Это метод пробной частицы Видома [1] и метод термодинамического интегрирования [2]. Оба метода являются точными, но технически сложны в реализации и требуют большого числа расчетов. Поэтому в 2003 году был предложен метод [3] приближенного расчета энтропии по результатам всего лишь одного молекулярно-динамического моделирования. Авторы предложили так называемую двухфазную модель, в которой исследуемая система разбивалась на две подсистемы: твердотельную и газовую. Для описания газовой фазы использовалась модель твердых сфер. Однако двухфазный метод обладает рядом недостатков как концептуального, так и вычислительного характера. Например, разделение АФС на два вклада с различными плотностями выглядит искусственным и плохо обосновывается с физической точки зрения. Стоит также отметить и более серьезную проблему: в двухфазном методе никак не учитываются данные о термодинамических свойствах исходной системы. Так как энтропия — величина термодинамическая, то необходима связь с термодинамикой системы. По этим причинам была предпринята попытка альтернативной интерпретации основной идеи двухфазного метода. Новый метод получил название метода декомпозиции скоростей и состоит в том, что скорости частиц в системе

раскладываются на поступательную и колебательную составляющие. Для описания поступательного вклада было предложено использовать потенциал мягких сфер, главным преимуществом которого является большее число параметров, что позволяет более точно описать свойства реальных металлов. Три неизвестных параметра потенциала предлагается определять следующим способом. Известно [4], что осциллирующий характер структурного фактора плотной жидкости определяется отталкивательной частью потенциала, а притяжение отвечает за положение и высоту первого максимума структурного фактора. Таким образом, параметры потенциала мягких сфер определяются путем минимизации среднеквадратичного отклонения структурного фактора исследуемой системы и структурного фактора системы мягких сфер, начиная с первого минимума структурного фактора.

Литература

1. Kang H.S., Lee C.S., Ree T., Ree F.H. A perturbation theory of classical equilibrium fluids // J. Chem. Phys. 1985. V.82. P.414-423.
2. Lin S.-T., Blanco M., Goddard W.A. III. The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids // J. Chem. Phys. 2003. V.119. P.11792.
3. Hoover W.G., Marvin R., Johnson K.W., Henderson D., Barker J.A., et al. Soft Sphere Equation of State. // J. Chem. Phys 1970 V. 52, N.10. P.4931-4934.
4. Jacobs R. E., Andersen H. C. The repulsive part of the effective interatomic potential for liquid metals. // J. Chem. Phys 1975. V.10, N.1. c.73-85.

УДК 538.913

Моделирование процесса стеклования и упругих свойств аморфного сплава Zr-Nb

С.С. Клявинек¹, Л.Н. Колотова^{2,3}

¹École Polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)

²Высшая школа экономики (национальный исследовательский университет)

³Объединённый институт высоких температур РАН

В зависимости от скорости охлаждения, из расплава возможно получить три вида фаз – нанокристаллическую, в которой вещество целиком в кристаллической фазе, переходную, в которой вещество еще в целом аморфно, но в нем уже существуют кристаллические зародыши, а также аморфную фазу [1]. Металлические сплавы в аморфной фазе на сегодняшний день активно используются в различных областях промышленности из-за своих уникальных кристаллических свойств, обусловленных некристаллической структурой. Для сплава Zr-Nb хорошо изучена кристаллическая фаза – она уже активно используется в имплантологии и в создании оболочек ТВЭЛов. Для аморфной фазы ранее проведено подробное исследование структуры и структурных критериев стеклования [2], но неструктурные критерии и упругие свойства оставались неизученными.

Исследование проводилось с помощью метода молекулярной динамики (МД) с ADP-потенциалом [3]. Расчеты проводились для процентного содержания Nb в диапазоне от 25 до 75 процентов и скорости охлаждения 11 К/пс. Для устранения поверхностных эффектов применялись периодические граничные условия. В расчетной ячейке поддерживалось постоянное давление посредством оставленного в ней пустого пространства.

В ходе исследования была определена температура стеклования для различного процентного содержания Nb с помощью изменения зависимости коэффициентов вязкости, теплоемкости и диффузии от температуры. Полученные данные находятся в хорошем согласии друг с другом. Также было проведено исследование упругих свойств аморфного Zr-Nb. Был определен модуль Юнга для различного процентного содержания Nb. Показано, что модуль упругости растет с уменьшением свободного пространства в структуре, что согласуется с предполагаемым механизмом деформации аморфных сплавов. Наличие гистерезиса давления при сжатии и обратном растяжении, а также его зависимость от процентного содержания Nb также согласуется с предполагаемым механизмом деформации аморфных сплавов. Все расчеты проведены с использованием пакета LAMMPS [4].

Литература

1. Золотухин, И. В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы //Успехи физических наук. – 1990. – Т. 160. – №. 9. – С. 75-110.
2. Клявинек С.С., Колотова Л.Н. Молекулярно-динамическое моделирование стеклования переохлажденного расплава Zr-Nb //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2020. – Т. 158. – №.2. – С. 314-328.
3. Smirnova D.E., Starikov S.V. An interatomic potential for simulation of Zr-Nb system //Computational Materials Science. – 2017. – Т. 129. – С. 259-272.
4. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics //Journal of computational physics. – 1995. – Т. 117. – №1. – С. 1-19.

УДК 538.931

Молекулярно-динамическое исследование спекания UO₂

Ю.В. Орлова^{1,2}, Л.Н. Колотова^{2,3}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский институт)

²Объединённый институт высоких температур РАН

³Высшая школа экономики (национальный исследовательский институт)

Благодаря своим уникальным ядерным свойствам и разнообразным приложениям в энергетической промышленности, диоксид урана представляет большой технологический интерес. Спекание считается одним из основных процессов при изготовлении таблеток диоксида урана. Несмотря на то, что в данное время существует много работ посвященных спеканию диоксида урана, зависимость данного процесса от взаимной кристаллографической ориентации зерен остается изученной не до конца.

В нашей работе рассмотрено влияние различных углов взаимной кристаллографической ориентации наночастиц на коэффициенты поверхностной и зернограничной диффузии урана. Исследование проводилось с использованием потенциала Поташникова, Боярченкова [1]. Все расчеты проведены в nve-ансамбле в диапазоне температур от 1700 К до 2500 К. Для устранения поверхностных дефектов были использованы периодические граничные условия. Из зависимости коэффициентов диффузии от температуры были получены энергии активации различных механизмов диффузии. Была проверена возможность обобщения результатов, полученных для скорости зарастания пор на двухчастичной модели, на многочастичную систему. Также, была построена модель для оценки вклада межзеренной границы в скорость многочастичного спекания диоксида урана. Все расчеты проведены с использованием пакета LAMMPS [2].

Литература

1. Поташников С.И. и др. Моделирование массопереноса в диоксиде урана методом молекулярной динамики с использованием графических процессоров // АЭЭ. 2007. Т. 5. С. 86-93.
2. Plimpton S.J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J Comp Phys. 1995. V. 117. P. 1-19.

УДК 539.194

Оценка погрешностей термодинамических функций идеальных двухатомных газов

С. А. Аксенова^{1,2}, М. А. Мальцев^{1,2}, И. В. Морозов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский институт)

²Объединенный институт высоких температур

Данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ имеют большое значение в ракетостроительной отрасли, ядерной энергетике, химической промышленности, металлургии и других наукоемких отраслях. Для систематизации обширного количества таких данных необходимо активно развивать современные методы хранения и анализа термодинамических данных. Примером базы данных, которая придерживается этой концепции, является информационная система «ИВТАНТЕРМО» [1], развиваемая в Термоцентре им. В.П. Глушко ОИВТ РАН.

Для регулярного обновления информации в термодинамических базах данных необходима разработка новых методов расчёта термодинамических свойств, а также создание программ, реализующих эти методы. Расчет термодинамических свойств веществ в газовой фазе как правило ведется на основе принятых значений молекулярных постоянных. Этот метод описан, например, в справочнике [2] и используется во многих других работах. Однако этот метод использует фиксированную модель межатомного взаимодействия, что может привести к уменьшению точности расчета для молекул с низкой энергией диссоциации. Альтернативная методика расчёта термодинамических свойств двухатомных газов представлена в работах [3-6]. Она основана на использовании более точной зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния, которая может быть определена, в частности, с помощью современных методов квантовой химии. В данных работах для расчета колебательно-вращательной статистической суммы производится аппроксимация потенциальной кривой межатомного взаимодействия к выбранной модели межатомного взаимодействия, а затем выполняется численное интегрирование стационарного уравнения Шредингера. Это позволяет получить колебательно-вращательный спектр молекулы и зависимость термодинамических функций от температуры в приближении идеального газа. Однако в указанных работах не исследовалось влияние точности первоначальной аппроксимации на результирующую температурную зависимость термодинамических функций. Кроме того, для выбора исходных данных и сопоставления точности различных квантово-химических расчетов требуется методика оценки погрешности исходных данных.

Непосредственной задачей, решаемой в данной работе, является разработка методики и программы для оценки погрешности термодинамических функций в зависимости от параметров аппроксимации потенциальной кривой на примере молекулы ArN. Для выполнения этой задачи были исследованы различные методы аппроксимации потенциальной кривой, получены оптимальные коэффициенты для аппроксимации потенциала межатомного взаимодействия основного состояния в молекуле ArN (рис. 1а), а также рассчитана зависимость термодинамических функций ArN от температуры в диапазоне 300-6000 К. Было изучено изменение внутренней статистической суммы и термодинамических функций в зависимости от параметров потенциальной функции межатомного расстояния (рис. 1б). В результате была разработана программа, которая позволяет автоматически рассчитывать погрешности температурной зависимости термодинамических функций, связанные с аппроксимацией потенциальных кривых межатомного взаимодействия и погрешностью входных данных.

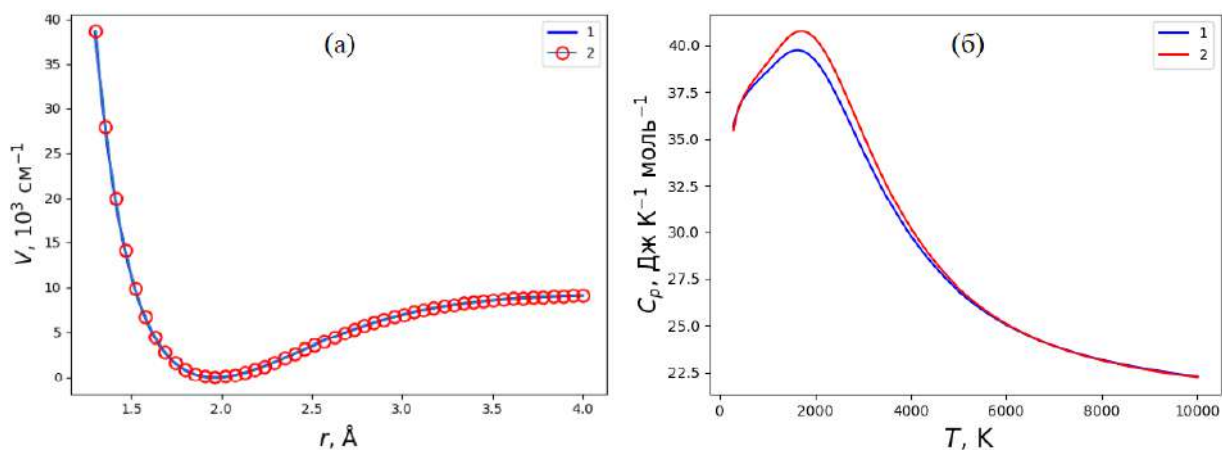


Рис. 1. а) Потенциальная энергия в зависимости от межатомного расстояния: 1 – аппроксимированная кривая, 2 – набор точек, полученный из квантово-химических расчётов; б) Зависимость теплоёмкости от температуры для двух случаев: 1 – аппроксимация с наименьшей ошибкой, 2 – аппроксимация с наибольшей ошибкой

Литература

1. *Belov G, Dyachkov S, Levashov P, Lomonosov I, Minakov D, Morozov I, Sineva M and Smirnov V* The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012120
2. *Gurvich L, Veys I and Alcock C* Thermodynamic properties of individual substances // Hemisphere Publishing Corp. 1989. V. 1

3. Мальцев М.А., Осина Е. Л. Расчет термодинамических функций идеальных двухатомных газов // Вестник ОИВТ РАН. Т.2. с. 41
4. Maltsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V. Thermodynamic properties of vanadium and cobalt argide ions, VAr⁺ and CoAr⁺ // J. Phys.: Conf. Ser. 2016 V. 774. P. 012023
5. Мальцев М.А., Осина Е.Л., Морозов И.В. Термодинамические свойства димеров аргона Ar₂⁺ и Ar₂ // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 57 С. 42
6. Мальцев М.А., Осина Е.Л., Морозов И.В. Термодинамические свойства ArH⁺ и ArH // Теплофизика высоких температур. 2019. Т. 58. С. 367

УДК 547.022

Поиск стабильных структур белка в различных силовых полях с помощью эволюционного алгоритма USPEX

П.Ю. Рачицкий¹, И.А. Круглов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Всероссийский НИИ автоматики им. Н.Л. Духова

Знание пространственной организации белковых молекул является ключом не только к пониманию их функций и механизма работы, но и основой для разработки эффективных и безопасных лекарственных средств. В настоящее время задача по предсказанию вторичной и третичной структуры белка на основании его аминокислотной последовательности остаётся нерешенной. В основном, структура белка определяется экспериментально: с помощью рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, а также методов ЯМР. К сожалению, такие методы предполагают наличие специального оборудования и занимают много времени. Кроме того, они предполагают проведение сложных манипуляций с молекулой белка, что может приводить к изменению её конформации и искажению результатов. Применение методов компьютерного предсказания пространственной структуры белков позволяет обойти эти проблемы и существенно упростить первые этапы исследования в молекулярной биологии и медицине [1].

В данной работе рассматривается модель предсказания третичной структуры белка на основании его аминокислотной последовательности с использованием различных силовых полей, и производится сравнение полученных результатов. Расчеты проводилась с использованием эволюционного алгоритма USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [2-4]. В рамках USPEX белок представляется как набор пар углов, которые соответствуют C-C и C-N связям в каждой аминокислоте, и которые характерны для каждой вторичной структуры. Согласно догме Анфинсена [5], среди всех возможных вариантов конформации белка, его нативной конфигурации соответствует структура, обладающая минимумом свободной энергии. Таким образом точный расчет энергии структур является основополагающим моментом в данной работе.

Используемый для нахождения лучших структур алгоритм является эволюционным, каждое новое поколение создается из предыдущего с помощью вариационных операторов. К ним относятся наследственность, мутации, смещение границ и замена участка вторичной структуры. В каждом поколении отбирается структура с самой низкой энергией, и если она не меняется в течение определенного числа поколений, то такая структура считается стабильной и расчёт прекращается. Точность предсказания оценивается с помощью сравнения данной структуры с реальной конфигурацией белка, взятой из Protein Data Bank [6]. В качестве параметров сравнения используются величины RMSD и абсолютного значения энергии. Если данный метод находит структуры, обладающие энергиями ниже или равными энергиям реальных белков, считается, что алгоритм выполнил свою работу. Однако, в ряде случаев полученная структура, обладающая энергиями ниже реальной, не похожа на неё структурно. Ошибка такого рода возникает из-за неточности формы потенциала и параметров, используемых внутри него.

Выбор потенциала является ключевым этапом в предсказании стабильной структуры белка. Его выбор может существенно повлиять на результаты, так как в рамках него рассчитывается энергия структур в USPEX. Каждый потенциал уникален, обладая своими коэффициентами, входящими в его параметрическую часть, такими как коэффициенты упругости вибрации длины ковалентной связи, угла между двумя смежными связями, правильных и неправильных торсионных вращений, константы длины связи и заряды частиц. Различия данных параметров между потенциалами минимальны, однако этого хватает, чтобы поверхность потенциальной энергии структур в представлении

данных силовых полей выглядела по-разному. Таким образом, знание того, какой потенциал сможет дать согласующиеся с экспериментом результаты, является необходимым для любой работы по предсказанию строения.

Для решения задачи предсказания третичной структуры белка с помощью метода USPEX, в данной работе проведено сравнение результатов работы ряда наиболее известных потенциалов (Charmm22cmap [7], Amber99sb [8], Oplsaal [9], REF2015 [10]), входящие в такие популярные пакеты для минимизации энергии структур белков, как ROSETTA и Tinker. Для оценки качества работы метода USPEX в данном исследовании был использован набор из пяти белков различной длины, от 10 до 73 аминокислотных остатков: c1n025, 2JOF, 1FME, 1SHF, 2A3D.

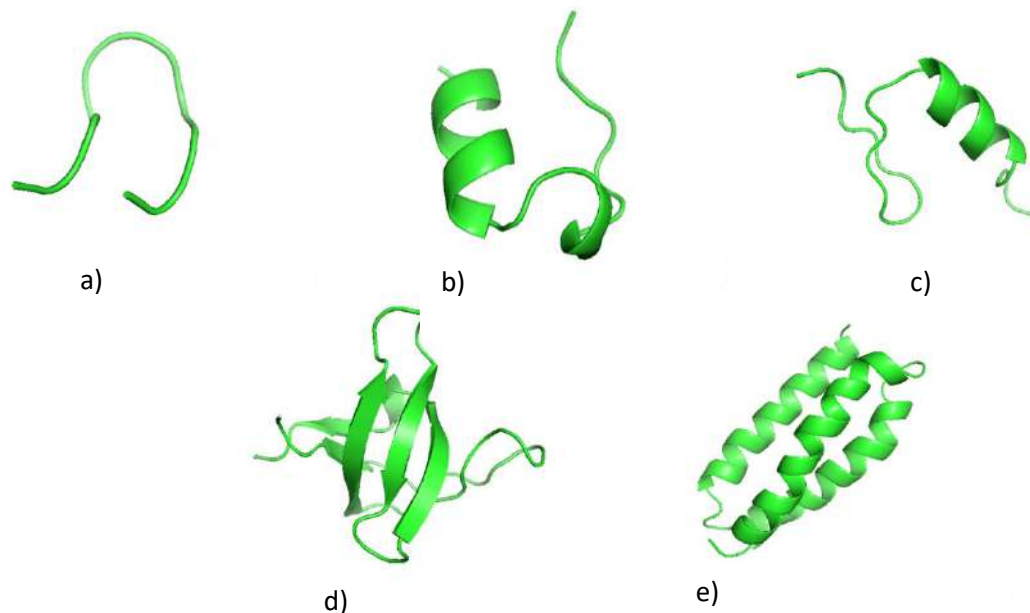


Рис. 1. Пространственная структура белков
а) c1n025; б) 2JOF; в) 1FME; г) 1SHF; е) 2A3D

Данные белки включают в себя наиболее распространенные элементы вторичной структуры (такие как α -спирали и β -листы), что даёт возможность проверить работу расчёта энергии потенциалами на различающихся по строению системах.

Литература

1. Финкельштейн А. В., Птицын О. Б. Физика белка: курс лекций. М.: Книжный дом университет. 2012. 524 с.
2. Oganov A. R., Glass C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications //The Journal of chemical physics. 2006. V. 124., N. 24. P. 244704.
3. Oganov A. R., Lyakhov A. O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why //Accounts of chemical research. 2011. V. 44, N. 3. P. 227-237.
4. Lyakhov, A. O., Oganov, A. R., Stokes, H. T., Zhu, Q. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX //Computer Physics Communications. 2013. V. 184, N. 4. P. 1172-1182.
5. C. B. Anfinsen, "Principles that govern the folding of protein chains," Science. 1973, doi: 10.1126/science.181.4096.223.
6. Protein Data Bank, "RCSB PDB: Homepage," Rcsb Pdb. 2019.
7. A.D. MacKerrell, Jr., et al., "All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins", J. Phys. Chem. B, 102, 3586-3616 (1998)
8. V. Hornak, R. Abel, A. Okur, B. Strockbine, A. Roitberg, and C. Simmerling, "Comparison of multiple amber force fields and development of improved protein backbone parameters," Proteins: Structure, Function and Genetics. 2006, doi: 10.1002/prot.21123.
9. W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the OPLS allatom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," J. Am. Chem. Soc., 1996, doi: 10.1021/ja9621760.
10. Hahnbeom Park et al. "Simultaneous Optimization of Biomolecular Energy Functions on Features from Small Molecules and Macromolecules" J. Chem. Theory Comput. 2016, 12, 12, 6201-6212

Секция физики и химии плазмы

Председатель: К.В. Чукбар (д.ф.-м.н., зав. кафедрой)

Зам. председателя: А.С. Петрусев (к.ф.-м.н., доцент)

Секретарь: П.В. Попов

Дата: 25.11.2020 Время: 11:00

УДК 533.951.7

Азимутальные волны в катодной плазме и магнитном слое интенсивного $E \times B$ разряда

Т.В. Чернышев

Объединённый институт высоких температур РАН

В работе рассмотрены процессы, приводящие к нарушениям однородности плазмы интенсивного $E \times B$ разряда в холловском двигателе. В рамках задачи, используется кинетический подход (PIC+MCC) и азимутально-аксиальное приближение ($2d3v$); подробнее см. [1].

Возникновение неоднородностей в направлении электронного дрейфа в $E \times B$ разрядах связывают с т.н. феноменом «аномального» транспорта. Выделяют как минимум две основные неустойчивости [2-9]. Электрон-циклотронная дрейфовая неустойчивость (ECDI/ECI) возникает в результате превышения скорости электронного дрейфа над скоростью ионного звука. Неустойчивость проявляется в модуляции концентрации плазмы с длиной волны лежащей между дебаевским и электрон-циклотронным радиусами. Рост неустойчивости ограничивается конечным временем пролёта ионов через замагниченную область и/или их захватом в поле волны. Градиентно-дрейфовая неустойчивость (GDI) — аналог гидродинамической неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. Неустойчивость проявляется в возбуждении крупномасштабных вихревых течений электронов, преимущественно возникающих в катодной области разряда. Взаимодействие неустойчивостей (между собой и с другими колебаниями) приводит к сложному, детально непредсказуемому поведению электронной компоненты, т.е. возникновению плазменной турбулентности. В результате, «эффektivный параметр холла» уменьшается на два-три порядка.

Ранее в [1] было показано, что при учёте искажения внешнего магнитного поля полем дрейфового тока, возникает дополнительная обратная связь, в результате чего квазистационарный разряд может существовать только при условии наличия в катодной плазме особой точки, где электрическое поле обращается в ноль (виртуального катода). Для поддержания виртуального катода потребовалось введение дополнительного условия на катодной границе — инъекции достаточно плотной равновесной плазмы (электронов и медленных ионов), имитирующей плазменную струю, уходящую на бесконечность. При этом, несмотря на то что медленные ионы остаются вблизи катодной границы и не проникают в активную область разряда, наличие плотной катодной плазмы ограничивает движение магнитного слоя и накладывает дополнительный градиент давлений, что может влиять на динамику неустойчивостей.

Дальнейшие расчёты показали, что при увеличении геометрических размеров моделируемой области возможно существенно уменьшить концентрацию инжектируемой катодной плазмы. Единственным необходимым условием существования квазистационарного режима оказалась инъекция достаточно большого электронного тока. В этом случае, область виртуального катода локализуется непосредственно вблизи катодной границы, где пристеночный градиент потенциала отражает большую часть электронного тока обратно на катод. При этом, в катодной плазме возможно существование слабого электрического поля.

Моделирование разряда при наличии и в отсутствие внешней инъекции катодной плазмы показали, что несмотря на то что интегральные параметры разряда меняются слабо, катодная плазма существенно влияет на динамику GDI и геометрию магнитного слоя. Так, в отсутствие инъекции катодной плазмы, магнитный слой оказывается более протяжённым, а GDI существенно ослабевает в фазе максимума тока.

На рисунке 1 приведён пример распределения плазменных параметров в режиме без инжекции катодной плазмы. Горизонтальная ось отвечает аксиальному направлению, вертикальная — направлению дрейфа; левая граница — анод (инжекция нейтрального газа), правая граница — катод (инжекция электронов). На левом фрейме показаны потенциал плазмы и линии тока электронной компоненты. На правом фрейме — вихревая составляющая поля скоростей электронной компоненты в сопутствующей системе координат.

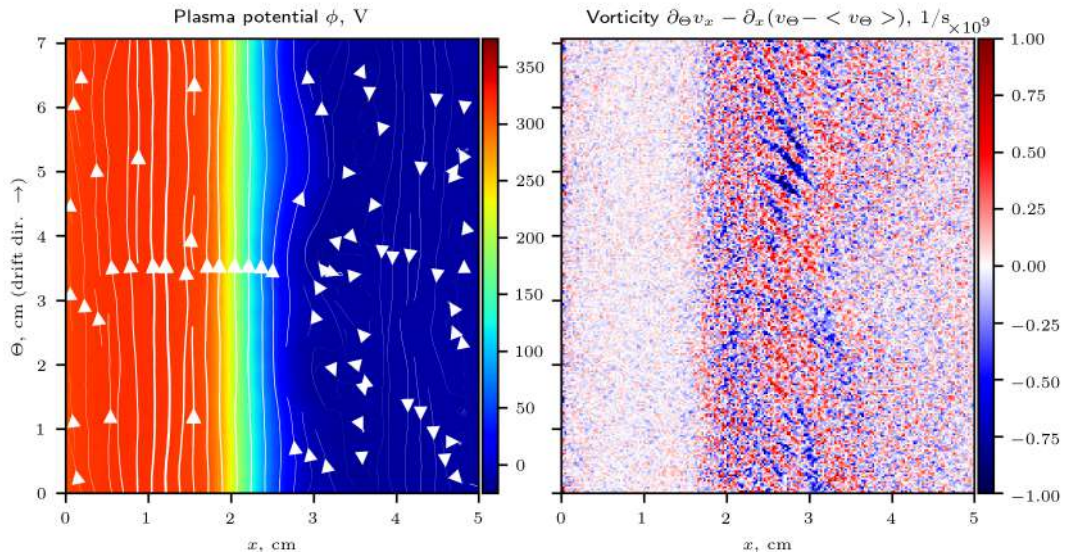


Рис. 1. Иллюстрация азимутальных волн. Левый фрейм — потенциал плазмы и линии тока. Правый фрейм — вихревая составляющая поля скоростей.

Литература

1. *Timofey Chernyshev, Eduard Son, Oleg Gorshkov* 2D3V kinetic simulation of Hall effect thruster, including azimuthal waves and diamagnetic effect // 2019 J. Phys. D: Appl. Phys. 52 444002, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab35cb>.
2. *Jean-Pierre Boeuf and Bhaskar Chaudhury* Rotating Instability in Low-Temperature Magnetized Plasmas // 2013 Phys. Rev. Lett. 111, 155005, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.111.155005>.
3. *J.P. Boeuf and L. Garrigues* $E \times B$ electron drift instability in Hall thrusters: Particle-in-cell simulations vs. theory // 2018 Physics of Plasmas 25, 061204 <https://doi.org/10.1063/1.5017033>.
4. *Vivien Croes, Antoine Tavant, Romain Lucken, Roberto Martorelli, Trevor Lafleur, Anne Bourdon, and Pascal Chabert* The effect of alternative propellants on the electron drift instability in Hall-effect thrusters: Insight from 2D particle-in-cell simulations // 2018 Physics of Plasmas 25, 063522 <https://doi.org/10.1063/1.503349>.
5. *M. Sengupta and A. Smolyakov* Mode transitions in nonlinear evolution of the electron drift instability in a 2D annular $E \times B$ system // 2020 Physics of Plasmas 27, 022309 <https://doi.org/10.1063/1.5139035>.
6. *A.I. Smolyakov, O. Chapurin, W. Frias, O. Koshkarov, I. Romadanov, T. Tang, M. Umansky, Y. Raitses, I.D. Kaganovich and V.P. Lakhin* Fluid theory and simulations of instabilities, turbulent transport and coherent structures in partially-magnetized plasmas of $E \times B$ discharges // 2016 Plasma Phys. Control. Fusion 59 014041 <https://doi.org/10.1088/0741-3335/59/1/014041>.
7. *V.P. Lakhin, V.I. Ilgisonis, A.I. Smolyakov, E.A. Sorokina, and N.A. Marusov* Marginal stability, characteristic frequencies, and growth rates of gradient drift modes in partially magnetized plasmas with finite electron temperature // 2018 Physics of Plasmas 25, 012107 <https://doi.org/10.1063/1.4996719>.
8. *N.A. Marusov, E.A. Sorokina, V.I. Ilgisonis, and V.P. Lakhin* Large-scale azimuthal structures in Hall-type plasma discharges // 2019 Physics of Plasmas 26, 090701 <https://doi.org/10.1063/1.5111948>.
9. *N.A. Marusov, E.A. Sorokina, V.P. Lakhin, V.I. Ilgisonis and A.I. Smolyakov* Gradient-drift instability applied to Hall thrusters // 2019 Plasma Sources Sci. Technol. 28 015002 <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aae23d>.

УДК 533.9.01

Аналитический расчёт равновесных магнитных конфигураций в токамаках с плазмой эллиптического сечения

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Классические работы в области МГД-статики [1] содержали в себе условия для осесимметричных магнитных систем с круглым сечением плазмы. Однако современные токамаки работают с сильно вытянутой плазмой. Это требует развития более сложного математического инструментария для аналитического рассмотрения эффектов, связанных с поддержанием равновесия некруглой плазмы.

Существующий аналитический расчёт равновесной конфигурации магнитного поля для плазмы с эллиптическим сечением [2] опирается на решение внешней задачи Лапласа. Применимость такого метода сильно ограничена выбором профиля плотности тока плазмы: простое решение получается только в частном случае однородного распределения тока по сечению. Однако в общем случае профиль тока в плазме заведомо не известен. Используя метод, представленный в работе [3], мы получим описание МГД-равновесия вытянутой плазмы, универсальное для любых распределений тока в шнуре и способное послужить инструментом для аналитического решения более широкого класса прикладных задач. Наиболее актуальными из них являются задача эволюции положения плазмы в ходе срыва и анализ неустойчивости вертикального смещения плазмы, характерной для шнуров с вытянутым сечением. Поскольку с конфигурациями такого типа работают все современные токамаки и, в частности, проект-токамак ITER, имеется необходимость в создании инструмента для решения таких задач.

Постановка задачи производится для случая аксиально-симметричной системы (токамак) в приближении большого аспектного отношения, так что тороидальностью системы можно пренебречь и рассматривать плазму как прямой бесконечно длинный цилиндр. В этом пределе происходит редукция 3-мерной задачи к 2-мерной, что позволяет опустить рассмотрение эффектов, связанных с тороидальностью системы (радиальное смещение), и сосредоточить наше внимание на аспектах эллиптической геометрии.

Вычисление потоковых функций представляет собой свёртку распределения полоидального магнитного поля по границе плазмы и функции Грина [3]:

$$\psi^{pl} = 2\pi \oint_{\Gamma_{pl}} \mathbf{GB} \cdot d\mathbf{l}_{pl}, \quad (1)$$

$$\psi^{ext} \equiv \psi^{coils} + \psi^w = \psi_b - 2\pi \oint_{\Gamma_{pl}} \mathbf{GB} \cdot d\mathbf{l}_{pl}, \quad (2)$$

причём в случае плоской задачи функция Грина асимптотически переходит в логарифмический потенциал

$$\lambda_0 = \ln \frac{8R}{\sqrt{(x-x')^2 + (z-z')^2}} \quad (3)$$

Для описания эллиптической геометрии в сечении шнура вводится плоская система эллиптических координат,

$$\begin{cases} x = d \operatorname{sh} u \cos v, \\ z = d \operatorname{ch} u \sin v, \end{cases} \quad (4)$$

где параметр d выбирается таким образом, чтобы один из эллипсов, а именно $u = u_0$, совпадал с контуром границы плазмы. Этот контур представляет собой просто вертикально вытянутую в K раз окружность малого радиуса a , где

$$a = d \operatorname{sh} u_0, \quad (5)$$

$$K = \operatorname{cth} u_0. \quad (6)$$

Параметр K называется *вытянутостью* или *параметром эллиптичности*.

Для аналитического интегрирования выражений (1), (2) мы получили разложение функции Грина по набору гармоник в эллиптических координатах

$$\lambda_0 = \ln \frac{16R \operatorname{sh} u_0}{ae^u} - u + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-nu+nu_0} \cos n(v-v') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-nu-nu_0} \cos n(v+v'), \quad (7)$$

в вакуумной области $u > u_0$ и

$$\lambda_0 = \ln \frac{16R \operatorname{sh} u_0}{ae^{u_0}} - u + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} e^{-nu_0+nu} \cos n(v-v') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-nu_0-nu} \cos n(v+v'), \quad (8)$$

во внутренней области плазмы $u < u_0$. Подстановка этих разложения в (1) и (2) доставляет искомые потоковые функции собственного поля плазмы во внешней области:

$$\psi^{pl} = \mu_0 JR \left(\ln \frac{16R \operatorname{sh} u_0}{ae^u} - 2 + \frac{1}{2} e^{-2u} \cos 2v \right), \quad (9)$$

и поля внешних источников в области внутри неё

$$\psi^{ext} = \psi_b - \mu_0 JR \left(\ln \frac{16R}{a(K+1)} - 2 - \frac{K-1}{(K^2+1)(K+1)} \frac{z^2 - x^2}{a^2} \right). \quad (10)$$

Таким образом, методом функций Грина нам удалось рассчитать равновесную магнитную конфигурацию для плазмы с вытянутым сечением и обобщить результаты работы [1] на случаи произвольных распределений тока в плазме. Это является существенным шагом к более универсальному описанию, пригодному для более широкого класса прикладных задач, например, задачи эволюции вытянутой плазмы в ходе срывов. Такое описание также открывает возможности для теоретического анализа МГД-неустойчивостей, в частности, неустойчивости вертикального смещения (VDE), проявляющейся в системах с эллиптической геометрией плазмой, что характерно для всех современных токамаков.

Литература

1. Шафранов В. Д. Равновесие тороидального плазменного шнура в магнитном поле // Атомная энергия, 1962. Т. 13, с. 521
2. Захаров Л. Е., Шафранов В. Д. Равновесие плазмы с током в тороидальных системах // Под ред. М. А. Леонтовича и Б. Б. Кадомцева. Вопросы теории плазмы. М.: Энергоиздат, 1982. Вып. 11, с. 147
3. Пустовитов В. Д. Расширение теории равновесия Шафранова на описание срывов тока при учете диссипации в резистивной стенке в токамаках // ФИЗИКА ПЛАЗМЫ, 2019, т. 45, №12, с. 1088–1102

УДК 533.9...15

Генерация аргонового СВЧ-разряда в пробочной ловушке в многомодовом режиме

С.Г. Асанина¹, М.А. Корнеева²

¹Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований

²Российский университет дружбы народов

Изучение плазмы электронно-циклотронного резонансного разряда представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1, 2]. Отличительной чертой таких разрядов является сильно неравновесная плазма довольно высокой плотности и степени ионизации. Подобные свойства обеспечиваются высоким коэффициентом передачи СВЧ-энергии в рабочий объем и эффективным нагревом электронной компоненты плазмы.

Представленные исследования проводились на экспериментальном стенде [2], где плазма формировалась в кварцевой цилиндрической колбе, соосно размещенной в цилиндрическом СВЧ-резонаторе. Магнитное поле открытой ловушки пробочной конфигурации создавалось постоянными магнитами и системой магнитного замыкания (индукция магнитного поля в центре ловушки 660-1050 Гс, резонансное значение – 875 Гс). Резонатор запитывался от магнетронного генератора (2.45 ГГц, 250 Вт), работающего в импульсном режиме с длительностью импульса 2 мс и паузой 8 мс. Фоновое давление в кварцевой колбе поддерживалось не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ Торр, используемый газ – аргон.

Исходя из геометрических размеров СВЧ-резонатора и используемой частоты генерации, возможно появление двух мод колебаний – E_{010} (1,76 ГГц) и H_{111} (2,22 ГГц). Для наблюдения за ними

в боковую стенку резонатора была введена диагностическая петлевая антенна, контролирующая изменения потока магнитной индукции. Так как линии напряженности магнитного поля для указанных мод лежат в перпендикулярных плоскостях, антенна позволяет снимать сигнал либо одной моды, либо, при повороте на угол 90° , другой.

Плазма исследовалась в широком диапазоне давлений $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ Торр. Было выделено несколько характерных режимов генерации разряда, отличающихся световым потоком, спектральным составом излучения, температурой и концентрацией электронов (Табл. 1). Переход между режимами вызван изменением структуры электромагнитного поля внутри нагруженного резонатора, что приводит к смене механизмов нагрева плазмы.

Первичный пробой газа происходит на давлении $8 \cdot 10^{-5}$ Торр. Стабильный сигнал на петлевой антенне, соответствующий моде H_{111} (Рис.1), высокая температура электронов и большая длина свободного пробега указывают на реализацию классического ЭЦР. С повышением давления до $4 \cdot 10^{-4}$ Торр, происходит резкое возрастание сигнала на моде E_{010} , сопровождающееся резким возрастанием светового потока и существенным снижением температуры электронов. Дальнейшее увеличение давления приводит к снижению уровня сигналов обеих мод. При достижении давления $5 \cdot 10^{-3}$ Торр сигналы с петлевой антенны пропадают, так как концентрация электронов переходит в закритическое для рабочей частоты генератора значение ($7,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$), а температура электронов снижается до 2 эВ. Кроме того, при достижении указанного давления, параметры разряда перестают зависеть от магнитного поля, а резонансный метод нагрева сменяется на трансформацию СВЧ-волн в плазменные, для которых реализуется механизм затухания Ландау.

Р, Торр	T_e , эВ	n_e , см^{-3}	l_e , см	Е, лк
$8 \cdot 10^{-5}$	Первичный пробой			нет сигнала
$1 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-4}$	~ 20 эВ	$1 \cdot 10^{10}$	$167 \div 42$	
$4 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$	5 эВ	$1 \cdot 10^{10}$	$83 \div 33$	<8 лк
$1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$	10 эВ	$5 \cdot 10^{10}$	$33 \div 7$	15 лк
$5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-1}$	2 эВ	$3 \cdot 10^{11}$	$19 \div 1$	400 лк

Табл.1. Параметры разряда в различных диапазонах давления:

Р – давление, T_e – температура электронов, n_e – концентрация электронов, l_e – длина свободного пробега электрона, Е – освещенность, генерируемая разрядом.

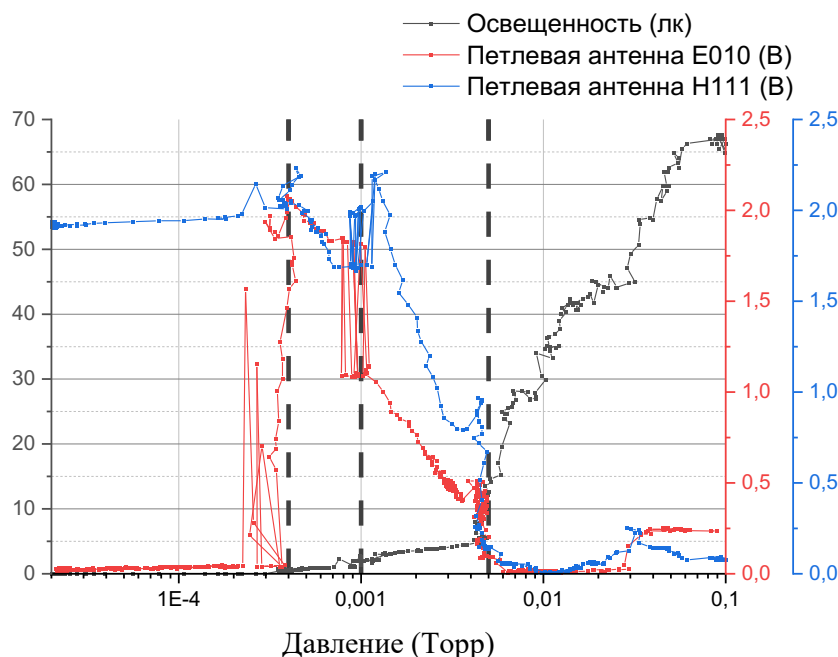


Рис. 1. Освещенность и сигналы с петлевой антенны от давления плазмообразующего газа

Литература

1. *Ferreira C.M., Moisan M.*, Microwave discharges: Fundamental and Applications // Boston: Springer, 1993
2. *Geller R.*, Electron cyclotron resonance ion sources and ECR plasmas // Philadelphia: Inst.Phys., 1966
3. *Andreev V.V., Korneeva M.A., Vasileska I.* Spectroscopic and probe measurements of the electron temperature in the plasma of a pulse-periodic microwave discharge in argon // Plasma Phys. Rep., 2016, Vol. 42, N.7, pp. 699-702

УДК 533.9.082.76

Зондирование плазмы пучком тяжелых ионов для токамаков с D-образным сечением

Ф.О. Хабанов¹, А.В. Мельников^{1,2}

¹НИЦ «Курчатовский институт»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Зондирование плазмы пучком тяжелых ионов (Heavy Ion Beam Probe - HIBP) – многоцелевой метод диагностики плазмы в установках с магнитным удержанием. Метод основан на инжекции в плазму перпендикулярно удерживающему магнитному полю пучка однозарядных ионов тяжелых металлов (Cs^+ , Tl^+ , Au^+ ...) и регистрации покидающих плазму двухзарядных ионов (Cs^{2+} , Tl^{2+} , Au^{2+} ...). HIBP позволяет измерять электрический потенциал плазмы, его колебания, а также колебания концентрации электронов в горячей зоне плазменного шнура [1, 2].

Диагностика HIBP успешно использовалась на токамаках с круглым сечением плазмы и большим аспектным отношением $A = R/a$, где R и a – большой и малый радиусы соответственно, таких как ТМ-4, ТЕХТ, JRPPII-U, T-10, а также на стеллараторах LHD, CHS, TJ-II. Ранее были проведены предварительные расчеты, показывающие применимость зондирования плазмы пучком тяжелых ионов на токамаках с D-образным сечением плазмы и малым аспектным отношением, таким как Compass-D и Глобус [3]. Однако, ни на один токамак с D-образным сечением диагностика HIBP так и не была установлена.

Изучение электрических полей и турбулентности остается важной задачей на пути к пониманию процессов переноса тепла и частиц поперек удерживающего магнитного поля в токамаках, поэтому на новых российских токамаках с D-образным сечением планируется установка диагностических систем HIBP. Это крупнейший в России токамак T-15МД, строящийся в НИЦ «Курчатовский институт» ($R=1,48$ м, $a=0,67$ м, $A=2,2$, тороидальное магнитное поле на оси $B_{tor} \leq 2$ Тл, ток плазмы $I_{pl} \leq 2$ МА) [4, 5], и сферический токамак Глобус-М2, недавно введенный в эксплуатацию после модернизации магнитной системы в ФТИ им. А.Ф. Иоффе ($R=0,36$ м, $a=0,24$ м, $A=1,5$, $B_{tor} \leq 1$ Тл, $I_{pl} \leq 0,5$ МА) [6]. Разработка диагностики HIBP требует предварительных расчетов траекторий зондирующих частиц в магнитном поле токамака, имеющем сложную трехмерную конфигурацию. В расчетах необходимо учитывать все компоненты магнитного поля: тороидальное поле, поле тока плазмы и поле управляющих витков, используемых для задания формы плазмы.

В работе описаны метод решения уравнений движения зондирующих ионов в магнитном поле токамаков T-15МД [7] и Глобус-М2, оптимизация схем зондирования, а также расчет расположения областей измерения и детекторных сеток. Для корректировки траекторий частиц пучка используются отклоняющие пластины (плоские конденсаторы), приведены рассчитанные величины напряжений, которые необходимо подать на пластины для проведения пучка в точку детектирования. По результатам проведенных расчетов были выбраны оптимальные расположения ионопроводов на установках и определены области в плазме, в которых возможно проведение измерений. На Рис. 1 приведены примеры расчета траекторий зондирующих ионов Cs^+ и Cs^{2+} для токамаков T-15МД и Глобус-М2, показывающие принципиальную применимость зондирования плазмы пучком тяжелых ионов на обеих установках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 19-12-00312.

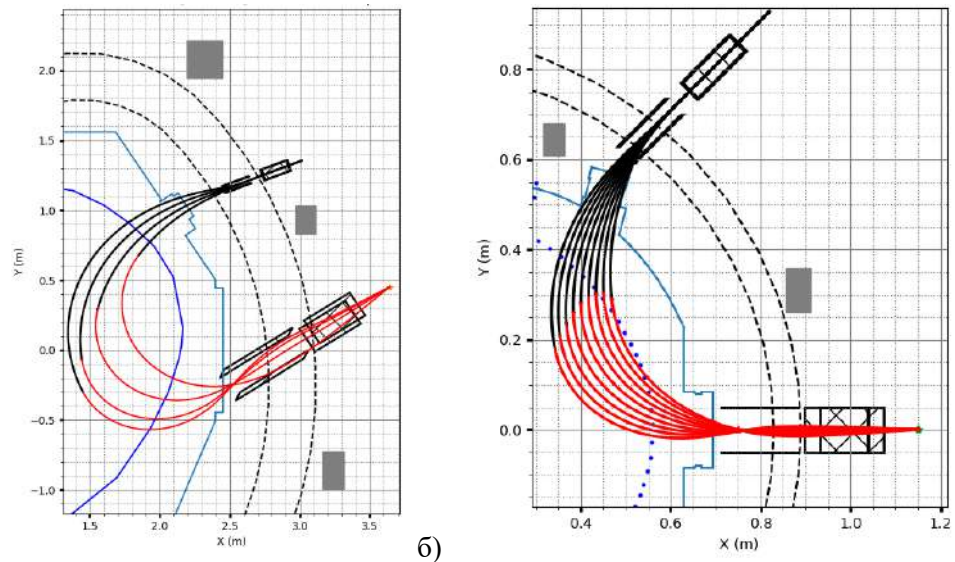


Рис. 1. Расчет траекторий зондирующих частиц диагностики НІВР в вертикальном сечении токамаков Т-15МД (а, режим с $B_{tor} = 1$ Тл, $I_{pl} = 1$ МА, энергия пучка $E_b = 240$ кэВ) и Глобус-М2 (б, режим с $B_{tor} = 0.7$ Тл, $I_{pl} = 0.5$ МА, энергия пучка $E_b = 35$ кэВ). Черным показаны траектории ионов Cs^+ , красным – Cs^{2+} , синим – сепаратриса плазменного шнура, голубым – камера установки, штриховыми линиями – катушки тороидального поля, серыми прямоугольниками – полоидальные витки.

Литература

1. *Jobes F. C. and Hickok R. L.* A direct measurement of plasma space potential // Nucl. Fusion 1970, V. 10, P. 195-197.
2. *Dnestrovskij Yu. N., Melnikov A. V., Krupnik L. I. and Nedzelskij I. S.* Development of Heavy Ion Beam Probe Diagnostics // IEEE Trans. Plasma Sci. 1994, V. 22 (4), P. 310-331.
3. *Melnikov A.V., Zimeleva L.G., Krupnik L.I., Nedzelskij I.S., Trofimenko Y.V., Minaev V.B.* Heavy ion beam probe systems for tight aspect ratio tokamaks // Rev. Sci. Instrum. 1997, V. 68 (1), P. 316-319.
4. *Хвостенко П.П., Анашкин И.О., Бондарчук Э.Н., Инютин Н.В., Крылов В.А., Левин И.В., Минеев А.Б., Соколов М.М.* Экспериментальная термоядерная установка токамак Т-15МД // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез 2019, Т. 42, вып. 1, С. 15-38.
5. *A.V. Melnikov, A.V. Sushkov, A.M. Belov, Yu.N. Dnestrovskij, L.G. Eliseev, et al.* Physical Program and Conceptual Design of the Diagnostics of the T-15 Upgrade Tokamak // Fusion Engineering and Design 2015, V. 96-97, P. 306-310.
6. *Minaev V.B. et al.* Spherical tokamak Globus-M2: design, integration, construction // Nucl. Fusion 2017, V. 57 (6), P. 066047.
7. *Ilin A.M., Khabanov P.O., Melnikov A.V.* Probing ion trajectory simulations for the HIBP diagnostics at the T-15MD tokamak // J. Phys.: Con. Ser. 2019, V. 1383, P. 012006.

УДК 538.97

Исследование взаимодействия сильноточного электронного пучка с конструкционными материалами предназначенными для первой стенки мощных плазменных установок

Н.П. Бобырь¹, Е.Д. Казаков¹, Д.И. Крутиков¹, А.А. Курило¹, М.Ю. Орлов¹, А.В. Спицын¹, М.Г. Стрижасков¹

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

При аварийных ситуациях на мощных плазменных установках на стенку вакуумной камеры или защитные конструкции может оказываться мощное импульсное воздействие плазмы или пучков заряженных частиц (см., например [1-3]) с суммарным энерговыделением до десятков Дж/см² и весьма значительными потоками мощности. В данной работе для экспериментального моделирова-

ния подобных ситуаций предложено использовать сильноточный ускоритель электронов «Кальмар», применявшийся ранее для исследования стойкости полимерных и композитных материалов к мощным потокам ионизирующего излучения.

В проведенном исследовании образцы размером 10x10 мм² из поликристаллического вольфрама (Goodfellow) и ферритно-мартенситной коррозионностойкой стали ЭК-181 (Русфер) облучались пучком электронов импульсного ускорителя Кальмар. Ускоритель был настроен на режим низкоэнергетичного пучка, обеспечивая напряжение в диодном зазоре (а соответственно и энергию электронов) до 200 кэВ. Средний пробег электронов в образцах при таких условиях не превышал 100 мкм, а основная энергия выделялась в заметно меньшем по толщине слое. Образцы устанавливались в отверстие, расположенное в центре анодной пластины на металлической подложке. Диодный зазор составлял приблизительно 10 мм. В экспериментах использовались стандартные катоды, применяемые на установке «Кальмар», а также специально изготовленные катоды в форме цилиндра из молибдена, тугоплавкого материала (молибден). Стандартные катоды были изготовлены из латуни в форме усеченного конуса с коническим отверстием по оси («рыбий рот»). Благодаря имеющемуся на установке широкому спектру диагностик удалось получить сведения о динамике плазменных процессов и параметрах электронного пучка. Также после облучения были проведены микроскопические исследования структурных изменений в материалах.

Эксперименты проводились в два этапа. На первом этапе были использованы стандартные катоды из латуни, применяемые на установке «Кальмар». Суммарное энерговыделение в экспериментах не превышало 100 Дж/см². По каждому образцу было совершено по 1 «выстрелу». Предварительное микроскопическое исследование показало, что образцы из стали подвергаются существенно большему разрушению, а на поверхности кроме капель закипевшего материала предположительно наблюдаются микротрещины. Для более подробного исследования образцы из стали были исследованы с помощью оптического микроскопа с высоким пространственным разрешением, результаты которых представлены на рис. 1. Исследование продемонстрировало капельное оплавление поверхности образца и подтвердило наличие микротрещин размером вплоть до 50 мкм. Появление трещин на стальном образце можно объяснить относительно низкой теплопроводностью этого материала (около 20 Вт / м × К). В то же время на поверхности обнаружены следы инородного осадённого материала. Предположительно – это материал катода (рис. 1а).

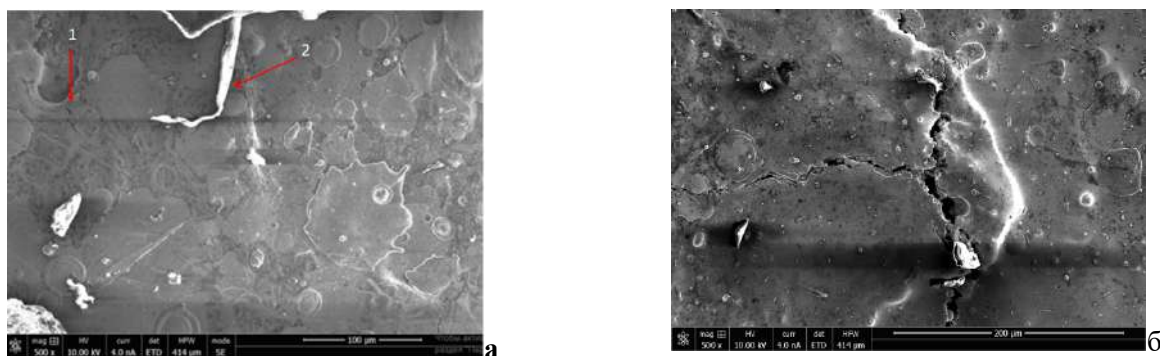


Рис.1 Микроскопическое исследование ферритно-мартенситной коррозионностойкой стали ЭК-181. а – нержавеющая сталь, 1 выстрел, б – вольфрам, 10 выстрелов. 1 – микротрещина, 2 – осадённый материал.

В связи с этим на втором этапе исследований использованы катоды из более тугоплавкого материала молибдена. В результате макроскопических частиц материала катода на поверхности мишеней в дальнейшем почти не обнаруживалось. Количественный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ поверхности образца также продемонстрировал, что молибдена на поверхности крайне мало. Недостатком же молибденовых катодов является их дороговизна и высокая хрупкость – за время проведения серии у двух катодов лопнули резьбовые соединения, которыми они крепились к выходному узлу. В дальнейшем планируется опробовать катоды из нержавеющей стали, а также комбинированные катоды.

Проведены серии “выстрелов” по каждому образцу материала. Число выстрелов в сериях было 1, 3 и 10. Стоит отметить, что при увеличении числа выстрелов сталь оплавляется заметно больше, чем вольфрам, но количество и размер микротрещин изменяется незначительно. В то же время при 10 воздействиях на вольфраме возникают масштабные трещины протяженностью более 100 мкм (рис. 1б). На поверхности образцов также обнаружены микротрещины и следы капельного

оплавления. Проведённые эксперименты продемонстрировали, что зависимость унесенной с образца массы от количества облучений близка к линейной, что также свидетельствует о незначительном влиянии осаждения катодной плазмы на образец.

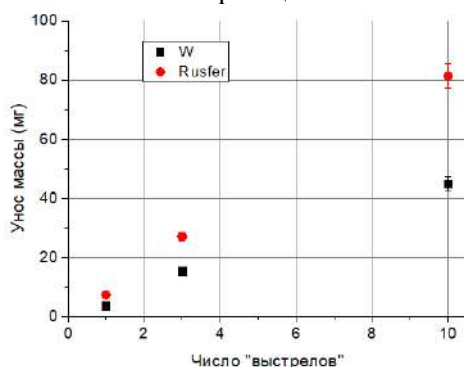


Рис. 2. Унос массы в серии экспериментов с молибденовым катодом

Разлёт плазмы с поверхности образцов регистрировался с помощью метода теневого фотографирования. В качестве регистратора использовалась электронно-оптическая камера СФЭР-6, работающая в хронографическом режиме. Картина динамики разлёта плазмы была характерной для металлов и простых полимеров, а скорости разлёта не превышали 16 км/с.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (Приказ № 1570 от 16.07.2019).

Литература

1. Martynenko Y.V., Budaev V.P., Grashin, S.A. Shestakov E.A. 2017 *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* 44(6), p. 182-186
2. Budaev, V.P. 2015 *Probl. of Atomic Sci. and Tech., Ser. Therm. Fus.* 38(4), p. 5-33
3. Zhitlukhin A., Klimov N., Landman I., et al. 2007 *J. Nucl. Mater.*, vol. 363—365, p. 301

УДК 539.89

Исследование распространения возмущений, вызванных сильноточным электронным пучком в прозрачных материалах

Д.И. Крутиков, А.А. Курило, Е. Д. Казаков, М.Ю. Орлов, М.Г. Стрижаков

Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт»

Представлены экспериментальные результаты исследования распространения возмущений, вызванных сильноточным электронным пучком, в прозрачных образцах. В качестве основной измерительной методики использовалось лазерное зондирование в сочетании с электронно-оптической регистрацией теневых фотографий в хронографическом режиме.

Эксперименты проводились на сильноточном электронном ускорителе «Кальмар» [1]. Ускоритель работал в следующем режиме: энергия электронов $E = 200-300$ кэВ, ток пучка электронов составлял $I = 10-50$ кА, длительность импульса на полувысоте 100-150 нс. В качестве источника зондирующего излучения использовался твердотельный лазер, работавший в режиме внутррезонаторной генерации второй гармоники с выходом излучения на длине волны 540 нм и энергией импульса 90 мДж. Более подробно применяемая теневая диагностика и чувствительность метода описаны в работе [2]. В качестве мишеней использовались образцы из ПММА, полистирола толщиной от 8 до 30 мм и оптических стекол марок ЛК-5 и ТФ-7 толщиной 30 мм.

Схема эксперимента представлена на рис.1. Луч лазера 1 проходит через систему зеркал и диагностические окна в вакуумную камеру ускорителя. Луч зондирует исследуемый образец с отполированными параллельными боковыми гранями. В результате взаимодействия сильноточного электронного пучка с поверхностью мишени по образцу проходит возмущение, изменяющее его коэффициент преломления. Теневое изображение формируется объективом 5 на время анализирующей щели 7 длиной 15 мм, которая расположена параллельно оси пучка. Электронно-оптическая камера СФЭР-6 (8), работающая в хронографическом режиме, используется для регистрации эволюции во времени одномерного теневого изображения, которое переносится на фотокатод камеры

объективом 5. С экрана ЭОПа изображение фотографируется цифровым фотоаппаратом 9. Чтобы отделить лазерное излучение от собственного свечения диодной плазмы, которое может проникать в оптический тракт, используется набор стеклянных оптических фильтров (4) ЗС-11.

На рис.2. представлен снимок, полученный для стекла ЛК-5 облученного электронным пучком со следующими параметрами: сила тока $I = 19$ кА, энергия электронов $U = 220$ кВ, длительность импульса $\tau = 130$ нс, энергия импульса $W = 550$ Дж. Помимо распространения ударных возмущений на снимке видно собственное свечение плазмы в диодном зазоре (отмечено овалом на рис.2.).

На снимке видно, что область высокого давления, вызванная взаимодействием электронного пучка с образцом, делится на две волны деформации. Первая (отрезок $0A$) движется со скоростью $V_{0A} = 5.8$ км/с и приходит на тыльную поверхность мишени (черная полоса на снимке около A), после чего отражается от свободной поверхности и снова делится на более быструю (отрезок $AA1$) и медленную (отрезок $AA2$) составляющие. Вторая волна движется со скоростью $V_{0B} = 3.6$ км/с (отрезок $0B$) и тоже отражается от свободной поверхности образца (отрезок $BB2$). Известно, что в жидкостях и газах звук распространяется только посредством продольных волн, в то время как в твердых телах распространяются продольные и поперечные волны. Полученные скорости V_{0A} и V_{0B} хорошо соотносятся с продольной и поперечной скоростями звука для оптического стекла ЛК-5 которые равны $C_p \text{ ЛК-5} = 5.79$ км/с и $C_{sh \text{ ЛК-5}} = 3.60$ км/с соответственно. Таким образом, по снимку можно предположить, что амплитуда возмущений в образце лежит в области интенсивных звуковых волн, а поведение материала подчиняется законам линейной акустики.

Показано, что применяемая теневая методика позволяет получать разнообразные данные (например, скорости фронта и геометрические размеры) о возмущениях в прозрачных образцах, а также судить об их ударно-волновом или акустическом характере.

Работа выполнена при поддержке гранта НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1569 от 16 июля 2019 г.).

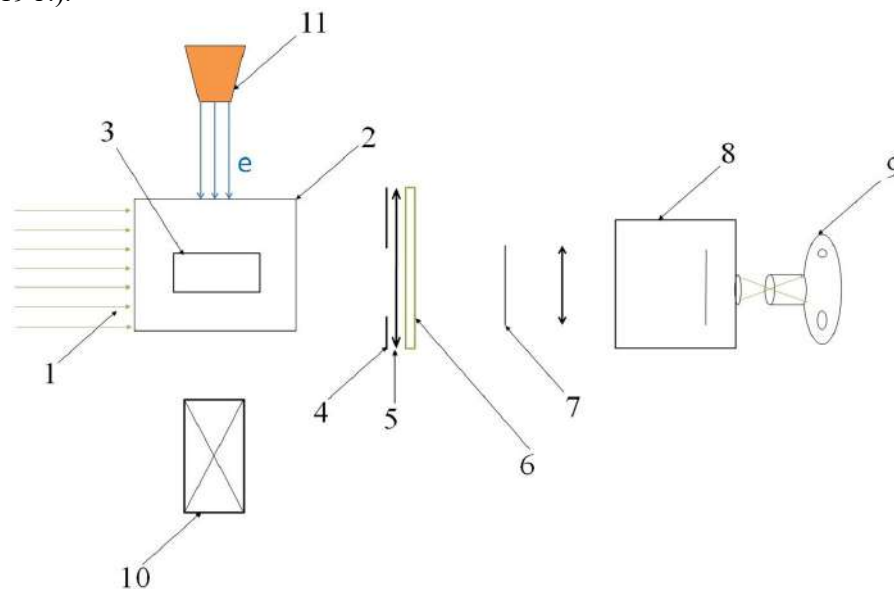


Рис.1. Схема эксперимента. 1 – луч лазера, 2 – исследуемый прозрачный образец, 3 – исследуемое возмущение в образце, 4 – диафрагма, 5 – объектив, 6 – светофильтр, 7 – щель, 8 – Электронно-оптическая камера СФЭР-6, 9 – фотоаппарат, 10 – камера-обскура.

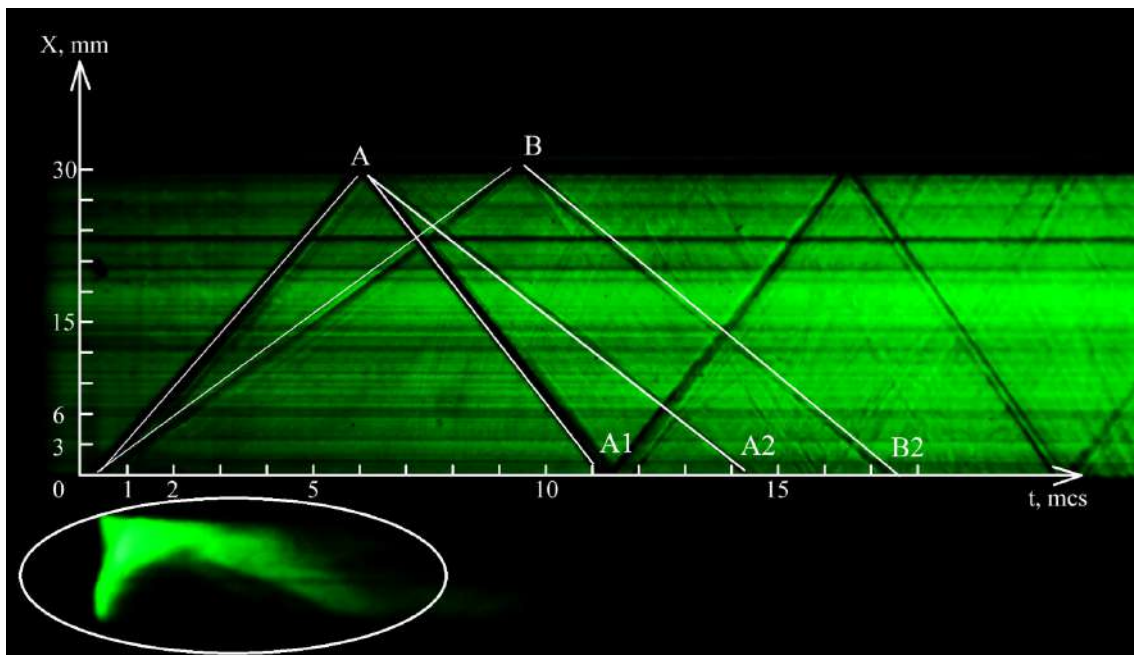


Рис.2. Xt-диаграмма распространения возмущений в образце из оптического стекла ЛК-5.

Литература

1. Демидов Б.А., Ивкин М.В., Петров В.А., Фанченко С.Д. Импульсный электронный ускоритель «Кальмар» с плотностью мощности РЭП до $5 \cdot 10^{12}$ Вт/см²//Атомная энергия.1979. Т 46. № 2. с. 100—104.
2. Демидов Б.А., Казаков Е.Д., Калинин Ю.Г., Крутиков Д.И., Курило А.А., Орлов М.Ю., Стрижаков М.Г., Ткаченко С.И., Чукбар К.В., Шашков А.Ю. Применение лазерной теневой фотографии с электронно-оптической регистрацией в хронографическом режиме для исследования динамики ударных волн в прозрачных материалах // ПТЭ. 2020. № 2. С. 96-99

УДК 533.9.16, 621.039.623

Исследование частотной структуры геодезической акустической моды в плазме токамака Т-10

О.Д. Крохалев^{1,2}, А.В. Мельников^{1,2,3}

¹ Московский физико-технический институт (научно-исследовательский университет)

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

³ Научно-исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Зональные потоки – мезомасштабные структуры радиального электрического поля – оказывают значительное влияние на транспортные процессы в плазме через взаимодействие с широкополосной турбулентностью [1]. Понимание транспортных процессов в плазме требует детального изучения структуры и поведения зональных потоков, в том числе ГАМ как их высокочастотной ветви. Для ГАМ на Т-10 определена температурная зависимость частоты [2, 3], радиальная зависимость амплитуды [4], установлен факт трёхволнового взаимодействия с широкополосной турбулентностью [5] и наличие высокочастотного сателлита.

В работе рассмотрены импульсы токамака Т-10 в широком диапазоне концентрации ($0.9\text{-}4.3 \cdot 10^{19}$ м⁻³) и температуры электронов (0.9-3.5 кэВ в центре шнура).

На рисунке 1а показан типичный спектр колебаний электрического потенциала в плазме токамака Т-10. В некоторых импульсах помимо основного пика ГАМ и высокочастотного сателлита наблюдается третий пик на более низкой частоте, для удобства названный *низкочастотным сателлитом* (англ. *low frequency satellite, LF-satellite*).

Частота ГАМ может быть рассчитана следующим образом [3]:

$$f_{GAM}^e = \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{2T_e}{m_i}} \quad (1)$$

Важно отметить, что на T-10 частота ГАМ постоянна по радиусу, она не подчиняется этой «локальной» формуле, если рассматривать ее как радиальную зависимость [4]. Однако, частота ГАМ подчиняется формуле (1), если рассмотреть ее в смысле зависимости постоянной по радиусу частоты от температуры в точке «рождения» ($r = 21$ см). Установлено, что наряду с основным пиком ГАМ и его высокочастотным спутником может существовать и низкочастотный спутник. Частоты обоих спутников так же подчиняются формуле (1) со своими точками «рождения» — 19.5 см для ВЧ- и 23.5 см для НЧ-спутника. На рис 1б и 2 приведены зависимости частот ГАМ и спутников от электронной температуры в соответствующих точках.

Таким образом, установлено:

1) Наряду с основным пиком ГАМ и его ВЧ-спутником впервые обнаружен НЧ-спутник. Частотная структура ГАМ, состоит из трёх отдельных пиков: основной пик ГАМ, ВЧ-спутник и НЧ-спутник.

2) Частоты НЧ- и ВЧ-спутника имеют корневую зависимость от температуры, характерную для ГАМ, в области низких температур ($T_e < 0.3$ кэВ и $T_e < 0.7$ кэВ соответственно). Температура взята в точке рождения соответствующего спутника.

3) Зависимости частот основного пика ГАМ, НЧ- и ВЧ-спутников от температуры выходят на насыщение при следующих значениях электронной температуры в точке рождения: 0.6 кэВ, 0.4 кэВ, 0.8 кэВ соответственно. Этот новый экспериментальный факт требует теоретического анализа.

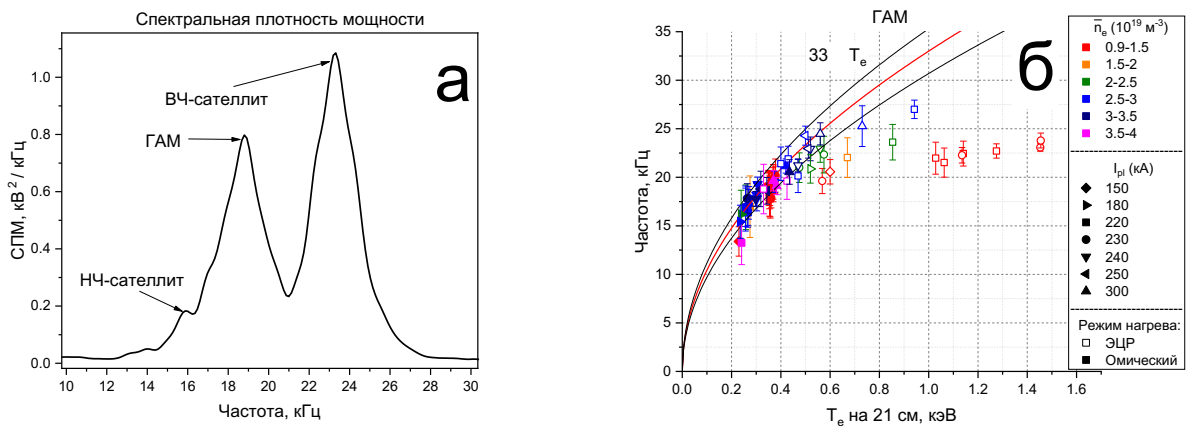


Рис.8. а) Типичный вид спектра колебаний электрического потенциала в плазме токамака T-10 с тремя частотными пиками ГАМ.

б) Зависимость частоты основного пика ГАМ от электронной температуры на 21 см

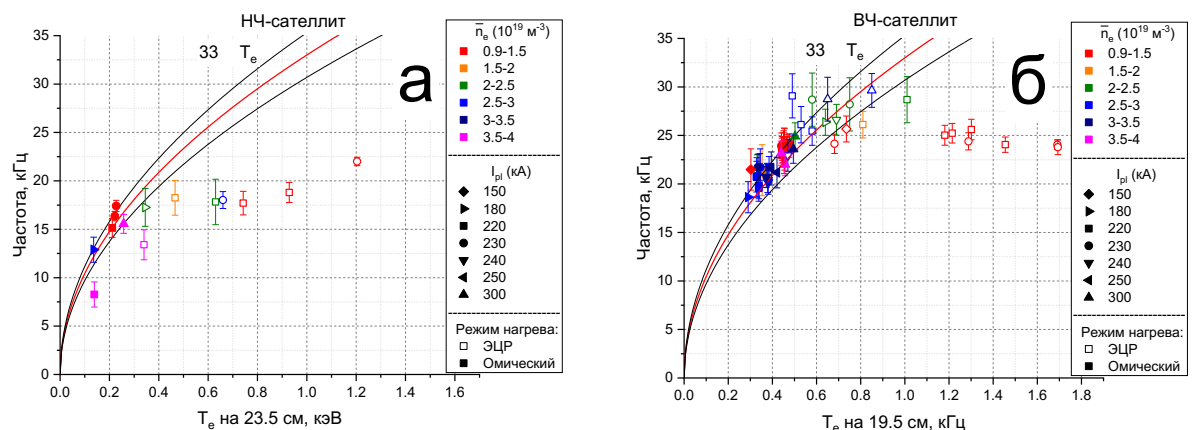


Рис.9. Зависимость частоты НЧ-спутника (а) и ВЧ-спутника (б) от электронной температуры в точке рождения

Работа поддержана РФФ, проект №19-12-00312.

Авторы выражают благодарность Драбинскому Михаилу, Нургалиеву Максиму и Соловьёву Никите за предоставленные профили электронной температуры.

Литература

1. *Fujisawa A. [et al]* Experimental progress on zonal flow physics in toroidal plasmas – Nuclear Fusion – 2007. – Т. 47 – № 10.
2. *Melnikov A.V. [et al]* Investigation of geodesic acoustic mode oscillations in the T-10 tokamak – Plasma Phys. Control. Fusion – 2006. – Т. 48 – С. S87–S110.
3. *Melnikov A.V. [et al]* The features of the global GAM in OH and ECRH plasmas in the T-10 tokamak – Nuclear Fusion – 2015. – Т. 55 – № 6 – С. 63001.
4. *Melnikov A.V. [et al]* GAM and Broadband Turbulence Structure in OH and ECRH Plasmas in the T-10 Tokamak – Plasma and Fusion Research – 2018. – Т. 13 – С. 3402109–3402109.
5. *Melnikov A.V. [et al]* Study of interactions between GAMs and broadband turbulence in the T-10 tokamak – Nuclear Fusion – 2017. – Т. 57 – № 11.

УДК 517.955

Квазианалитическое моделирование динамики ионных пучков в потоке нейтрального газа под воздействием электрических полей с учетом пространственного заряда и эффекта рекомбинации

Р.С.Аблизен, А.Б. Бухарина, А.В.Пенто

Институт общей физики им. А.М. Прохорова

Рассмотрена система двух одномерных уравнений непрерывности [1], описывающих динамику пучков положительных и отрицательных ионов в присутствии газового потока и внешних электрических полей с учетом эффекта рекомбинации и кулоновского взаимодействия между ионами. Получено точное решение для простейшего случая, учитывающего только эффект рекомбинации между двумя пучками ионов, движущихся в однородном газодинамическом и электрическом полях. Предложена квазианалитическая модель, являющаяся обобщением точного решения, на случай неоднородных полей. С помощью теории возмущений построено решение самосогласованной задачи, учитывающей кулоновское взаимодействие ионов. Приведены результаты, полученные с помощью данного подхода. В частности, продемонстрирован эффект перераспределения плотности в неоднородных ионных пучках, обусловленный кулоновским взаимодействием [2]. Предложенная модель позволяет анализировать 3-мерные задачи, так же ее можно использовать для тестирования программных пакетов, моделирующих системы такого рода.

Литература

1. *Ландау Л.Д., Lifshits E.M.* Гидродинамика. М.: Физматлит, 2002.
2. *D.G. Greenfield, M.A. Monastyrskiy.* Selected Problems of Computational Charged Particle Optics // AIEP, Elsevier, 2009.

УДК 541.183.5

Комплекс оптических методик для исследования динамики разряда в промежутках миллиметровых длин: развитие искрового разряда в воздухе в геометрии острие-плоскость

*К.И. Алмазова¹, А.Н. Белоногов¹, В.В. Боровков¹, П.Х. Омарова², Г.Б. Рагимханов²,
Д.В. Терешонок³, А.А. Тренькин¹, З.Р. Халикова²*

¹Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский НИИ экспериментальной физики

²Дагестанский государственный университет

³Объединенный институт высоких температур РАН

В настоящей работе описаны методики и представлены некоторые результаты экспериментальных исследований искрового разряда в геометрии острие-плоскость в воздухе атмосферного давления. Показано, что в начальной стадии (единицы наносекунд после пробоя) формируется микроструктура разряда в виде совокупности большого числа микроканалов. Установлено, что к моменту времени 20 ns канал искры приобретает единую цилиндрическую границу, концентрация

электронов достигает в этот момент максимального значения $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, после чего начинается интенсивное расширение канала, а с 60 ns от его границы отходит ударная волна.

На рис.1 приведены примеры интерферограмм разряда в разные моменты времени после пробоя, на основании которых определены значения n_e . Стоит отметить, что по мере развития разряда первоначально смещение интерференционных полос регистрируется вблизи поверхностей катода и анода, а затем во всей остальной области. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что резкое увеличение n_e вначале происходит в приэлектродных областях. Подтверждением этому являются также области яркого свечения начальной стадии. Это означает, что важную роль в формировании высокопроводящего канала могут играть процессы на поверхности электрода.

Представлено описание комплекса методик, включающего скоростное и теневое фотографирование, а также интерференционную методику, обладающих наносекундным временным и микрометровым пространственным разрешениями, для исследования разрядов в промежутках миллиметровых длин. С использованием этих методик установлено, что при развитии искрового разряда в воздухе атмосферного давления в промежутках острие-плоскость спустя единицы наносекунд после пробоя канал представляет собой совокупность большого числа микроканалов. Затем, к моменту времени 20 ns канал искры приобретает единую сплошную границу, а концентрация электронов в центре разрядного промежутка достигает своего максимального значения $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. В это время температура электронов и газа составляет, соответственно, $T_e=2-3 \text{ eV}$ и $T_g \sim 1 \text{ eV}$ [1-4], а проводимость канала находится на уровне $\sigma \sim 200 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Затем начинается радиальное расширение канала со скоростью $\sim 5 \text{ km/s}$, в процессе которого скорость расширения и концентрация электронов уменьшаются, а к моменту времени 60 ns от искрового канала начинает отходить ударная волна.

Измерение концентрации электронов осуществлялось по известной зависимости коэффициента преломления среды n от концентрации электронов n_e . В пределе больших частот, когда частота

лазерного излучения $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \approx 3.5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ намного больше частоты упругого столкновения электронов с тяжелыми частицами ($\omega \gg \nu_m$) и плазменной частоты ($\omega \gg \omega_p$) коэффициент прелом-

ления может быть записан в следующем виде [17] $n \approx \sqrt{\varepsilon} \approx 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2$, где $\varepsilon = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2$ – диэлектрическая проницаемость плазмы. Для удобства используется следующее выражение [5]:

$$n = 1 - 4.46 \cdot 10^{-14} \lambda^2 [\text{cm}] n_e [\text{cm}^{-3}] \quad (1)$$

В этих условиях частота межэлектронного взаимодействия находится на уровне $\nu_{ee} \sim \frac{3.7 n_e \ln \Lambda}{(T_e [\text{K}])^{3/2}} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [6], где $\ln \Lambda = 7.45 + \frac{3}{2} \lg(T_e [\text{K}]) - \frac{1}{2} n_e [\text{cm}^{-3}]$ – кулоновский логарифм, и намного больше частоты неупругих процессов. Радиус Дебая составляет

$r_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k}{n_e e^2} \left(\frac{1}{T_e} + \frac{1}{T_i} \right) \right)^{1/2} \sim 1 \text{ nm}$, где k, e, ε_0 – постоянная Больцмана, заряд электрона и диэлектри-

ческая постоянная. Таким образом, r_D существенно меньше пространственных масштабов задачи $r_D \ll R$. Данное обстоятельство дает возможность рассматривать квазинейтральную плазму с максвелловской функцией распределения электронов по энергиям, что, в соответствии с формулой

Спитцера, дает для проводимости значение $\sigma = 1.53 \cdot 10^{-4} \frac{(T[\text{K}])^{3/2}}{\ln \Lambda} \sim 200 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-08-01043 А.

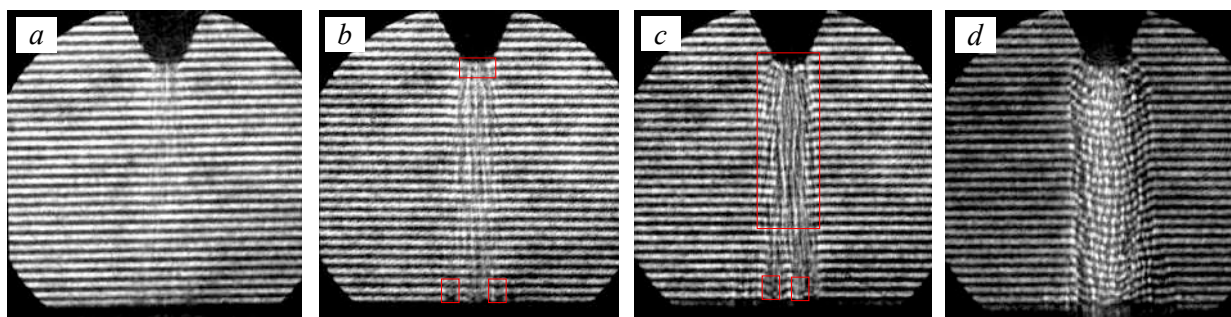


Рис. 1. Интерферограммы разряда в различные моменты времени относительно момента пробоя: а – 2 ns, б – 5 ns, в – 8 ns, д – 30 ns. Электрод–острие находится сверху. Красные прямоугольники на рисунках б и в обозначают области сдвига интерференционных полос.

Литература

1. *Almazova K.I., Belonogov A.N., Borovkov V.V., Kurbanismailov V.S., Khalikova Z.R., Ragimkhanov G.B., Tereshonok D.V. and Trenkin A.A.* Features of the cathode plasma formation at the initial stage of a nanosecond spark discharge in air // *EPL*. 2020. V. 130. P. 65002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/130/65002>.
2. *Almazova K.I., Belonogov A.N., Borovkov V.V., Khalikova Z.R., Ragimkhanov G.B., Tereshonok D.V. and Trenkin A.A.* Investigation of plasma properties in the phase of the radial expansion of spark channel in the “pin-to-plate” geometry // *Plasma Sources Science and Technology*. 2020. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aba8cc>.
3. *Алмазова К.И., Белоногов А.Н., Боровков В.В., Курбанисмаилов В.С., Рагимханов Г.Б., Тренькин А.А., Терешонок Д.В., Халикова З.Р.* Плазменные и газодинамические приэлектродные процессы в начальной фазе микроструктурированного искрового разряда в воздухе // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46. №. 15. С.10-13. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.15.49740.18336>.
4. *Алмазова К.И., Белоногов А.Н., Боровков В.В., Курбанисмаилов В.С., Омарова П.Х., Рагимханов Г.Б., Терешонок Д. В., Тренькин А.А., Халикова З.Р.* Исследование динамики микроструктурированного искрового канала в воздухе в геометрии “острие (анод)–плоскость” на стадии радиального расширения // *Физика плазмы*. 2021. Т. 47. №. 1. С. 1–7.
5. *Raiser Yu. P.* // *Physics of gas discharge (Intelligence, Dolgoprudny)*. 2009. P. 736.
6. *Huang J., Yang L., Zhang H., Chen L. and Wu X.* Temporal and spatial evolution of air-spark switch plasma investigated by the Mach–Zehnder interferometer // *Chinese Physics B*. 2019. V. 28. P. 055202.

УДК 533.9.072

Малогабаритный низкочастотный плазмотрон атмосферного давления для дезинфекции и активации поверхностей

К.А. Рогозин^{1,2,3}, А.А. Коньков^{1,2}, И.А. Базулин^{1,2}, А.В. Виноградова^{1,2}, В.С. Квасков¹

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»

²ГНЦ РФ ТРИНИТИ

³НИЦ «Курчатовский институт»

Разработанный малогабаритный плазмотрон предназначен для активации и дезинфекции поверхностей потоком холодной плазмы [1]. Холодная плазма образуется за счёт подачи высокого напряжения на электроды плазмотрона, в результате образуется дуга, которая выдувается потоком рабочего газа.

Обработка поверхности потоком холодной плазмы вносит необходимую разность между работой адгезии и поверхностной энергией, уменьшая краевой угол и повышая смачиваемость материала [2], [3]. Поверхность бомбардируется ионами NO, OH, NH, окисляется молекулярным кислородом и озоном, за счет чего происходит увеличение поверхностного заряда и окисление поверхности [4], [5]. Также обработка холодной плазмой позволяет дезинфицировать поверхность благодаря наличию ионов кислорода, азота и воздействием УФ излучения [6].

Основные параметры плазмотрона: потребляемая мощность 500 Вт; напряжение питания 220В; габариты источника питания 300x80x100 мм; габариты разрядника 190x90x60 мм; напряжение на электродах 15-20 кВ; ток разряда 10-20 мА; плазмообразующий газ – воздух атмосферного давления, аргон, аргон-водород и др.; частота разряда 80 кГц; обрабатываемая поверхность во время

обработки нагревается не более, чем на 5 градусов; длительность непрерывной работы составляет 15 минут.

В качестве источника высокого напряжения используется полумостовой квазирезонансный преобразователь, позволяющий получить на выходе высоковольтного трансформатора переменный синусоидальный ток.

Малые габариты и эргономичность плазмотрона позволяют эффективно дезинфицировать различные бытовые поверхности, начиная от ручек дверей и заканчивая медицинским инструментом. Кроме того, особенности конструкции устройства позволяют активировать поверхности полимерных материалов сложной формы плазмой перед нанесением лакокрасочных и клеевых покрытий.

В ходе экспериментов проводилась обработка холодной плазмой поверхностей различных полимеров (ПВХ, АБС, ПЭТ, алкидный лак). Было зафиксировано уменьшение краевого угла смачиваемости, что, в свою очередь, приводит к повышению адгезии материала с различными покрытиями.

В результате экспериментов была показана эффективность плазменной обработки поверхности ПЭТ перед нанесением токопроводящих серебряных наночернил специализированным струйным принтером. Обработка холодной плазмой позволила обеспечить заданное заказчиком разрешение печати за счёт увеличения смачиваемости поверхности. Стоит отметить, что различные способы увеличения смачиваемости химическими методами, а также обработка озоном не позволили добиться требуемого качества печати.

Проводилась обработка плазмой культуры *Escherichia coli* в чашке Петри с последующей инкубации при температуре 37°C. Во время подготовки к эксперименту культура *Escherichia coli* (штамм АВП57) высаживалась на питательную среду LA помещённую в чашку Петри. Во время эксперимента половина чашки Петри с питательной средой обрабатывалась холодной плазмой, после чего выдерживалась в течении суток. В результате, после выдерживания обработанной культуры, наблюдалось частичное сохранение жизнеспособности обрабатываемого материала.

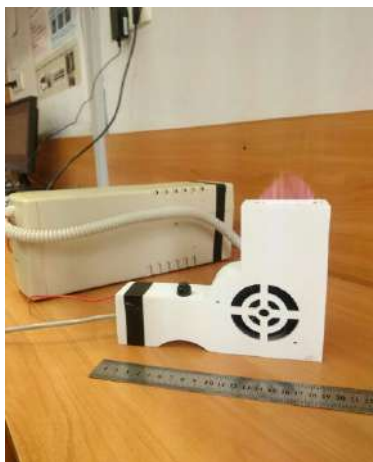
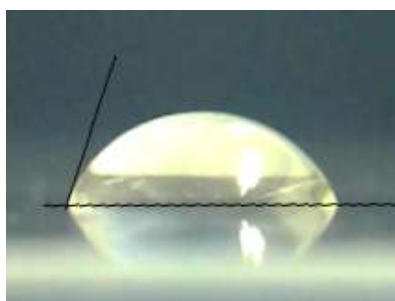
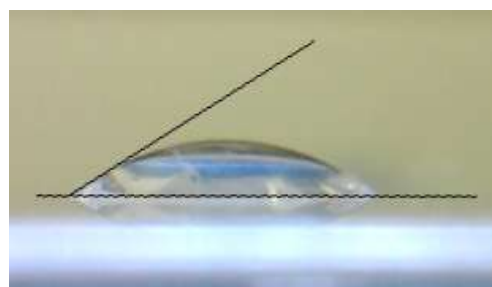


Рис. 1 Фото разрядной камеры и источника питания плазмотрона



а)



б)

Рис.2 Фото капли воды объемом 5 мкл на поверхности слоя алкидного лака а) до и б) после обработки поверхности холодной плазмой

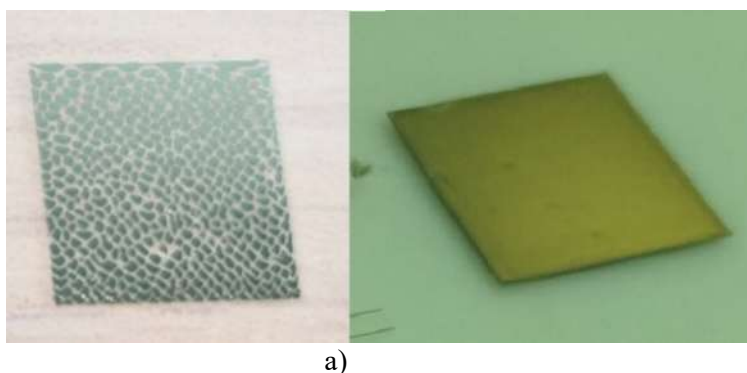


Рис.3 Фото результата печати токопроводящими серебряными наночернилами по поверхности ПЭТ а) до и б) после обработки поверхности холодной плазмой

Литература

1. *K A Rogosin and A A Kon'kov* Compact plasmatron with diverging rod electrodes *Journal of Physics: Conference Series* 1370 (2019) 012037
2. *Strobel, M.; Walzak, M. J.; Hill, J. M.; Lin, M.; Karbasheski, E.; Lyons, C. S.* In *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*; Mittal, K. L., Ed.; VSP: Zeist, The Netherlands, 1994, p. 233.
3. *Boenig, H. V.* *Plasma Science and Technology*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1982.
4. *R.A. Wolf*, "Atmospheric pressure plasma for surface modification", Scrivener Publishing LLC (2013)
5. *Кулезнев В. Н., Шершнев В. А.* *Химия и физика полимеров*. 2е изд., перераб. и доп. М.: КолосС, 2007. 367 с.
6. *Akikazu Sakudo, Yoshihito Yagyu and Takashi Onodera* Disinfection and Sterilization Using Plasma Technology: Fundamentals and Future Perspectives for Biological Applications *Int. J. Mol. Sci.* 2019, 20, 521

УДК 533.9.08

Методика предсказания срыва в плазме токамака с применением нейронных сетей

А.М.Богданов¹, В.Г.Капралов¹

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Происходящее усложнение техники и методик проведения экспериментов на плазменных установках требует все большей автоматизации экспериментов и применения следящих систем реального времени. Часть данных, необходимых для построения таких систем и проведения подобных экспериментов не могут быть измерены непосредственно или с допустимой задержкой, часто имеют вероятностный характер и требуются дополнительные вычисления или моделирование в режиме реального времени диагностик увеличивает требования к системам управления и обработки экспериментальных данных.

С подобной ситуацией мы часто сталкиваемся в экспериментах по магнитному удержанию горячей плазмы, например, в управляемом гашении плазменного разряда, когда необходимо по изменению физических параметров плазмы предсказать приближении срыва разряда с достаточным упреждением для запуска системы предотвращения и смягчения срывов [1,2]. Иными словами, необходимо по информации, получаемой от диагностик токамака, системы управления и дополнительных вычислений сформировать в реальном времени прекурсор срыва и преобразовать его в триггер, выдаваемый обратно в систему управления для запуска актюаторов, предотвращающих или смягчающих срыв плазменного разряда [3].

Система, использовавшаяся на токамаке Т-10, и ее развитие, готовящееся к установке на токамак Т-15МД, включает подвижный клапан для массивной газовой инжекции и его систему подачи, а также инжектор топливных макрочастиц [1,2]. Для активации каждой из систем необходимо время около 4 мс. Таким образом, надо сформировать триггер запуска с упреждением, по условию, что вероятность срыва через 5 мс превысила заданное пороговое значение.

На первом этапе подготовки системы надо отобрать измеряемые и расчетные сигналы, которые будут использоваться в реальном времени для оценки вероятности срыва через заданный промежуток времени [3,4]. Для этого строится корреляционная матрица доступных измеряемых сигналов и производится отбор базисных сигналов, которые доступны в реальном времени и достаточны

для оценки расчетных параметров, также в режиме реального времени. Для обучения были отобраны характерные для установки Глобус-М2 разряды, закончившиеся как расчетным выводом тока, так и большим срывом плазмы. Тренировочный набор на 70% состоит из временных отрезков, не предшествующих срыву плазмы, и на 30% из отрезков сигналов за 20 мс до срыва.

На втором этапе выбирается топология нейронной сети, которая будет использоваться для предсказания срыва. В работе была выбрана многослойная архитектура нейронной сети – первые два слоя свёрточные по времени (CNN), следующие – полно-связные слои (Perceptron). Такой выбор архитектуры позволяет избежать несовпадения паттернов первых слоев на реальных данных при дискретном шаге, меньшем частоты оцифровки АЦП.

На третьем этапе по архивным данным формируется набор обучающих примеров, позволяющий настроить весовые коэффициенты и оптимизировать другие параметры нейронной сети. Процесс обучения нейронной сети занимает длительное время, но выигрыш достигается в том, что на этапе применения результат можно получать в режиме реального времени с требуемой частотой. Для этого применение нейронной сети встраивается в алгоритм с усеченным временем выполнения (any-time алгоритм).

Сигнал вероятности срыва через заданный интервал времени может применяться и для вспомогательных целей. Например, в крупных установках реакторного масштаба, в которых существенная тепловая и нейтронная нагрузка на элементы внутри камеры и в ее портах, сигнал можно использовать для управления положением и защитой оборудования, уводя его временно в тень защитных элементов. Для этого надо замкнуть петлю обратной связи по положению подвижной части оборудования, например, клапана массивной газовой инъекции.

В процессе реализации предложенной методики был разработан программный комплекс, состоящий из отдельных блоков, каждый из которых наиболее эффективно реализует поставленную задачу. Первый блок распаковывает сырые данные, полученные с экспериментальной установки, и нарезает тренировочные и проверочные примеры для последующего обучения. В процессе обработки в несколько потоков обрабатывается несколько гигабайт двоичных данных. Второй блок – эта нейронная сеть. NNs реализована с помощью свободного фреймворка на python. На нем же происходит обучение и верификация на проверочном наборе.

Таким образом, в работе предложена методика предсказания срыва в плазме токамака с применением нейронных сетей и корреляционного анализа, а также показаны этапы ее реализации. Дополнительно предложено использовать сигнал вероятности срыва для перемещения оборудования с целью его защиты от тепловых и нейтронных нагрузок.

Настоящая работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере науки по проекту №0784-2020-0020 с использованием ФЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" (проект RFMEFI62119X0021), включающего УНУ "Сферический токамак Глобус-М".

Литература

1. Kapralov V.G., Dremine M.M., Harfush H.A. et al., Study of thermal quench of discharge using a massive gas injection into the plasma of T-10 tokamak // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V.907. I.1. 012010.
2. Dremine M. M., Kakurin A.M., Kapralov V.G., et. al., Effect of noble gas injection on discharge disruption in T-10 tokamak // Problems of Atomic Science and Tech., Ser. Th. Fusion, 2012. V.4. P.58.
3. Kapralov V.G., Elagin V.V., Kaveeva E.G., et al., Development of precursors recognition methods in vector signals // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V.907. I.1. 012027.
4. Gusev V.K. et. al., Overview of the Globus-M spherical tokamak results // Proc of the 21st IAEA FEC. 2006. 16. 21

УДК 621.039.616

Моделирование равновесных магнитных конфигураций с отрицательной треугольностью для токамака T-15МД

М.С. Горбун^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (научно-исследовательский университет)

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

В настоящий момент большинство установок типа токамак имеет диверторную конфигурацию. На таких установках плазменный шнур в сечении имеет D-образную форму. Геометрический параметр, показывающий степень отличия этой формы от окружности, называется треугольностью. Традиционно она находится в диапазоне 0-0,5. В 1999 на токамаке TCV было обнаружено, что магнитные конфигурации с отрицательной треугольностью показывают лучшее удержание по сравнению с аналогичными конфигурациями с положительной треугольностью [1]. Позже эти результаты подтвердились экспериментами на установке DIII-D [2]. Причины этого эффекта на данный момент малоизучены и являются актуальной проблемой современных исследований в области магнитного удержания плазмы.

В настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт» ведётся строительство модернизированного токамака T-15MD, который также будет иметь диверторную конфигурацию (для базовой однонулевой конфигурации малый радиус $a = 66$ см; вытянутость $\epsilon = 1,75$; треугольность $\delta = 0,317$) [3, 4]. Вопрос о возможности создания на T-15MD конфигураций с отрицательной треугольностью при помощи уже имеющейся системы катушек полоидального поля представляет серьёзный научный интерес.

Целью данной работы являлось исследование влияния токов в различных катушках полоидального поля на величину и знак треугольности сечения плазменного шнура в T-15MD. При помощи статических расчетов по коду TOKAMEQ [5] были смоделированы равновесные конфигурации с различными значениями отрицательной треугольности, а также найдены для них аналогичные по другим геометрическим параметрам (объём плазмы, малый радиус, вытянутость, положение центра сечения плазменного шнура) конфигурации с равной по модулю положительной треугольностью.

Вычисления показали возможность создания конфигураций с значимой отрицательной треугольностью. Дальнейшие исследования направлены на расчёт устойчивости найденных конфигураций.

Работа поддержана РФФ, проект №19-12-00312.

Литература

1. *A. Pochelon, T.P. Goodman, M. Henderson, C. Angioni, R. Behn, S. Coda, F. Hofmann, J.-P. Hogge, N. Kirneva, A.A. Martynova, J.-M. Moret, Z.A. Pietrzyk, F. Porcellib, H. Reimerdes, J. Rommers, E. Rossib, O. Sauter, M.Q. Tran, H. Weisen, S. Alberti, S. Barry, P. Blanchard, P. Bosshard, R. Chavan, B.P. Duval, Y.V. Esipchucka, D. Fasel, A. Favre, S. Franke, I. Furno, P. Gorgerat, P.-F. Isoz, B. Joye, J.B. Lister, X. Llobet, J.-C. Magnin, P. Mandrin, A. Manini, B. Marl'etaz, P. Marmillod, Y. Martin, J.-M. Mayor, J. Mlynar, C. Nieswand, P.J. Paris, A. Perez, R.A. Pitts, K.A. Razumovaa, A. Refke, E. Scavino, A. Sushkova, G. Tonetti, F. Troyon, W. Van Toledo, P. Vyas.* Energy confinement and MHD activity in shaped TCV plasmas with localized electron cyclotron heating — Nucl. Fusion, 1999, v.39 pp 1807–1818
2. *M. E. Austin, A. Marinoni, M. L. Walker, M. W. Brookman, J. S. deGrassie, A. W. Hyatt, G. R. McKee, C. C. Petty, T. L. Rhodes, S. P. Smith, C. Sung, K. E. Thome, and A. D. Turnbull.* Achievement of Reactor-Relevant Performance in Negative Triangularity Shape in the DIII-D Tokamak — Phys. Rev. Lett., 2019, 122, 115001
3. *Хвостенко П.П., Анашкин И.О., Бондарчук Э.Н., Инютин Н.В., Крылов В.А., Левин И.В., Минеев А.Б., Соколов М.М.* Экспериментальная термоядерная установка токамак T-15MD. — ВАНТ. Сер. Термоядерный Синтез, 2019, т. 42, вып. 1, с. 15–38.
4. *Melnikov A.V., Sushkov A.V., Belov A.M., Dnestrovskij Yu N., Eliseev L.G., Ivanov D.P., Kirneva N.A., Korobov K.V., Krupin V.A., Lysenko S.E., Mukhovatov V.S., Mustafin N.A., Perfilov S.V., Razumova K.A., Roy I.N., Savrukhin P.V., Strelkov V.S., Shestakov E.A., Tilinin G.N. and Vdovin V.L.* Physical Program and Diagnostics of the T-15 Upgrade Tokamak: Brief Overview — Fusion Engineering and Design v. 96–97, 2015, pp. 306–310
5. *Сычугов Д.Ю.* Код для расчёта МГД равновесия TOKAMEQ (модуль библиотеки программ «Виртуальный Токамак». — ВАНТ. Сер. Термоядерный Синтез, 2008, вып.4, с. 85–89.

УДК 533.9.01, 533.9...15, 51-73

Оптимизация камеры плазмотрона технологической индуктивно-связанной плазмы

С.А. Никифоров, И.В. Цивильский, Р.С. Рубля

¹Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева – КАИ

Рассмотрена задача оптимизации технологической индуктивно-связанной плазмы (ТИСП) в полном трехмерном переходном режиме и различные конфигурации рабочей камеры для минимизации скапливания порошка в стенках плазмотрона. Математическая модель описана в работе [1].

Для моделирования ТИСП были использованы данные, указанные в таблице 1. Геометрия моделируемого объекта представлена на рисунке 1.

Для решения проблемы образования крупных вихрей была проведена серия численных расчетов различной конструкции конденсационной камеры. Одним из способов уменьшения вихрей является ускорение центральной зоны газа по всей высоте плазмотрона с сохранением скорости его вращения. Согласно принципу Бернулли, центральный газовый поток, замедляющийся при вязком взаимодействии с окружающими зонами холодного газа, может быть ускорен за счет сужения горловины плазмотрона. Другим важным аспектом является оптимизация формы нижней горловины камеры конденсации, где образуются восходящие периферийные пристенные потоки газа, которые могут уносить частицы порошка, препятствуя их скоплению на выходе. Периферийные обратные потоки в камере конденсации, увлекающие частицы, образуются в основном за счет расширения струи горячей плазмы, движущейся к дну камеры конденсации. Основываясь на принципе Бернулли, можно решить проблему обратных потоков, переместив сужение горловины камеры конденсации выше в верхнее горло, где поток плазмы еще достаточно горячий и устойчивый. Дальнейшее сужение нижней части камеры приводит к значительному увеличению скорости истечения газа с одновременным уменьшением общего объема камеры конденсации, что приведет к недостаточной сфероидизации частиц и их осаждению на поверхности стенки суженного горловины. Чтобы дать им больше свободного пространства, можно утолщать горловину камеры, все еще меняя ее вертикальное положение.

Геометрия верхней горловины оптимальна, когда нет турбулентности в основании отверстия для ввода порошка и не возникает обратного потока на стенках плазмотрона. Верхняя горловина плазмотрона имеет двойное резкое расширение стенок. Рассмотрено несколько случаев сглаживания верхней зоны шеи. Причина сглаживания верхних стенок шейки заключается в устранении вихрей, образующихся в этих зонах, где частицы порошка могут задерживаться. Случай не сглаженной, но скошенной вниз ступенчатой верхней горловины (рис. 2 - b) демонстрирует резкое увеличение площади поперечного сечения плазменного потока даже на участках верхней стороны. Гладкие профили верхней горловины охлаждающей камеры, наоборот, уменьшают начальную завихренность входящего в камеру плазменного пламени (рис. 2 - a), но приближаясь к выходу, центральный поток расширяется из-за взаимодействия с вихрями, расположенными вблизи пристенной зоны. Уменьшение угла расширения верхней горловины при сохранении гладкости поверхности позволяет сглаживать падение скорости по радиусу пристенного радиуса камеры охлаждения, образуя ламинарный слой, изолирующий центральную часть газового потока (рис. 2 - c). Наконец, единичный тороидальный вихрь образуется только на выходе из охлаждающей камеры из-за неустойчивости замедляющегося потока, взаимодействующего с граничными потоками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-42-160015) и Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер 075-03-2020-051 (номер темы fzsu-2020-0020).

Переменная	Значение	Переменная	Значение
A36	135.22°	L38	0.016568 [m]
A40	105.04°	L39	0.014142 [m]
H28	0.0425 [m]	L43	0.363 [m]
H29	0.0382 [m]	V31	0.017 [m]
H30	0.05 [m]	V32	0.756 [m]
H34	0.08 [m]	V33	0.0745 [m]
L37	0.092278 [m]		

Таб.2. Значения размеров плазмотрона.

Опираясь на выражения, полученные в рамках второго порядка квантово-механической теории возмущения [1], мы расширили Золотое правило Ферми, сформулированное для монохроматического излучения [2], на случай взаимодействия плазмы и ультракоротких лазерных импульсов (УКЛИ) с характерными длительностями порядка 10 фс. Исходя из этого, была получена формула описывающая томсоновское рассеяние УКЛИ на максвелловской плазме в терминах полной вероятности за всё время действия импульса [3]:

$$\frac{d^2 W_{sc}}{d\Omega' d\omega'} = \frac{c}{4\pi} \int_0^{+\infty} \frac{d^2 \sigma_{sc}}{d\Omega' d\omega} \frac{|E(\omega)|^2}{\hbar\omega} d\omega \quad (1)$$

здесь ω' , Ω' — частота рассеянного излучения и телесный угол рассеяния соответственно, σ_{sc} — сечение рассеяния, c — скорость света в вакууме, \hbar — приведённая постоянная Планка. $E(\omega)$ — фурье-образ напряжённости электрического поля УКЛИ. В качестве модели УКЛИ использовалась гауссова аппроксимация. Выражение для сечения рассеяния имеет вид [4]:

$$\frac{d^2 \sigma_{sc}}{d\Omega' d\omega} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} r_e^2 S(\omega, \mathbf{k}) \quad (2)$$

$S(\omega, \mathbf{k})$ — динамический форм-фактор плазмы, являющейся пространственно-временным преобразованием Фурье флуктуаций электронной плотности (см. подробнее [5]), θ — угол рассеяния. $\omega = \omega - \omega'$, $\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ — разность временных и пространственных компонент волнового 4-вектора в результате рассеяния на плазме.

Рис. 1 иллюстрирует, что зависимость полной вероятности за всё время действия импульса — в общем случае немонотонная функция длительности импульса. Наблюдаются три тенденции: монотонный рост с выходом зависимости на линейную, наличие максимума и минимума в области коротких импульсов с последующим выходом на линейный рост, максимум в области малых длительностей с асимптотическим стремлением к нулю (на Рис.1: $T_e = 12$ эВ, $T_e = 6$ эВ, $T_e = 1$ эВ соответственно).

Для частот рассеянного излучения близких к резонансной были получены аналитические выражения для анализа экстремумов зависимости вероятности от длительности импульса. На рис. 2 показано как длительность соответствующая максимуму вероятности t_{max} зависит от частоты рассеянного излучения. Так же было получено простое выражение описывающее зависимость t_{max} от ω' (розовая кривая на рис. 2).

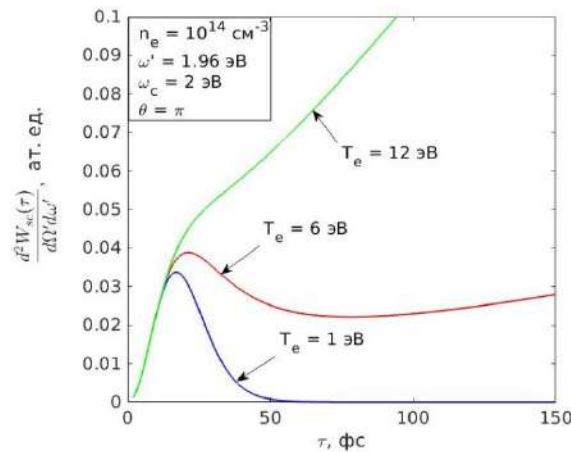


Рис.1. Зависимость полной дифференциальной вероятности рассеяния за время действия УКЛИ от длительности импульса при различных значениях температуры плазмы.

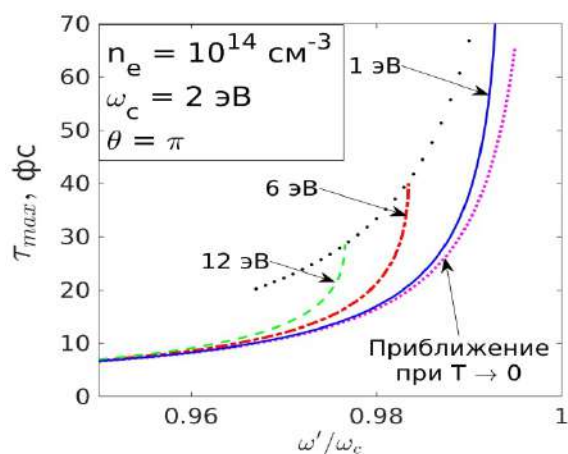


Рис.2. Зависимость длительности УКЛИ, соответствующей максимуму вероятности рассеяния, от частоты рассеянного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90016.

Литература

1. *Astapenko V. A.* Scattering of an ultrashort electromagnetic radiation pulse by an atom in a broad spectral range // *J. Exp. Theor. Phys.* 2011. N. 112. V. 2. P. 193-198.
2. *Rosmej F. B., Astapenko V. A., Lisitsa V. S.* Plasma Atomic Physics // Springer International Publishing. 2020. V. 104.
3. *Astapenko V. A.* Scattering of an ultrashort electromagnetic pulse in a plasma // *Plasma phys. Rep.* 2011. N. 37. V. 11. P. 972-977.
4. *Astapenko V. A., Rosmej F. B., Lisitsa V. S., Khramov E. S.* Thomson scattering in plasmas: Theory generalization for ultrashort laser pulse effects // *Phys. Plasmas.* 2020. V. 27. N. 8. P. 083301.
5. *Platzman P. M., Wolff P. A.* Waves and interactions in solid state plasmas // New York: Academic Press. 1973.

УДК 533.924

Получение наноструктурированных высокопористых поверхностей металлов под воздействием гелиевой плазмы в установке ПЛМ «НИУ «МЭИ»

С.В. Белоусов¹, К.А. Рогозин^{1,2,3}, А.А. Коньков^{1,2}, И.А. Базулин^{1,2}, А.В. Виноградова^{1,2}, В.С. Квасков¹, В.П. Будаев^{1,3}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»

²ГНЦ РФ ТРИНИТИ

³НИЦ «Курчатовский институт»

Плазменные тепловые нагрузки на поверхность облицовки дивертора токамака-реактора, например ИТЭР, могут достигать величины 10 МВт/м², а при срывах и ЭЛМах могут достигать уровня 0.6-3.5 ГВт/м² [1]. Такие нагрузки неизбежно приводят к перегреву и разрушению поверхностей. В ходе исследования взаимодействия плазмы с поверхностями различных конструкционных материалов было обнаружено, что воздействие стационарного и импульсного потока гелиевой плазмы приводит к росту наноструктур.

Бомбардировка стационарным потоком гелиевой плазмы, близкой по свойствам к периферийной плазме токамака приводит к изменению структуры поверхностного слоя. В гелиевом разряде на поверхности материала формируется наноструктурированная развитая поверхность [2]. В зависимости от материала и режима обработки образуются различные виды наноструктур.

На установке ПЛМ-1 НИУ «МЭИ» проведено экспериментальное исследование взаимодействия стационарной гелиевой плазмы с поверхностями различных металлов [3]. Установка представляет собой линейную магнитную ловушку с мультикасповой схемой магнитного удержания плазмы – 8-польный мультикасп. Особенностью этой установки является стационарный режим

многочасового удержания плазмы, что представляет преимущество для испытания материалов дивертора и стенки термоядерного реактора, а также развития плазменных технологий обработки металлов.

Параметры плазмы:

- плотность плазмы $(0,5 - 5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$,
- температура электронов основной фракции 2-5 эВ, с фракцией горячих электронов до 50 эВ,
- поток ионов на образцы достигали $10^{21} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$,
- энергия ионов на образцы достигала 50-70 эВ при подаче потенциала на образцы до -108 В.

Были проведены испытания вольфрама ВМП марки ИТЭР, титана, никеля, молибдена, стали 12Х18Н10Т, которые облучались гелиевой плазмой в стационарных разрядах длительностью от 180 до 210 минут.

В диапазоне температур поверхности от 900 до 950°C после плазменного облучения с тепловой нагрузкой на мишень свыше 1 МВт/м² была получена высококоразвитая наноструктурированная поверхность. Полученная структура и состав материалов были исследованы методами электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

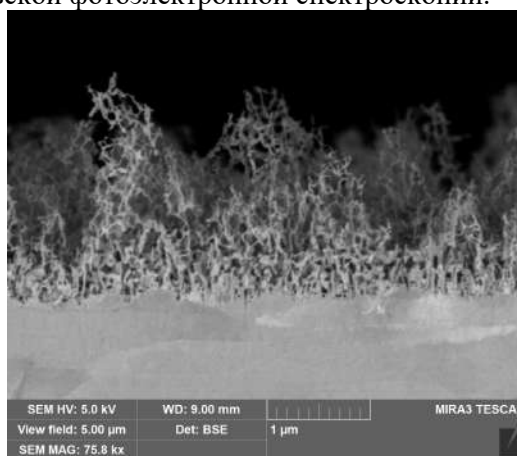


Рис. 1. СЭМ-изображение металлографического среза поверхности вольфрама после обработки гелиевой плазмой

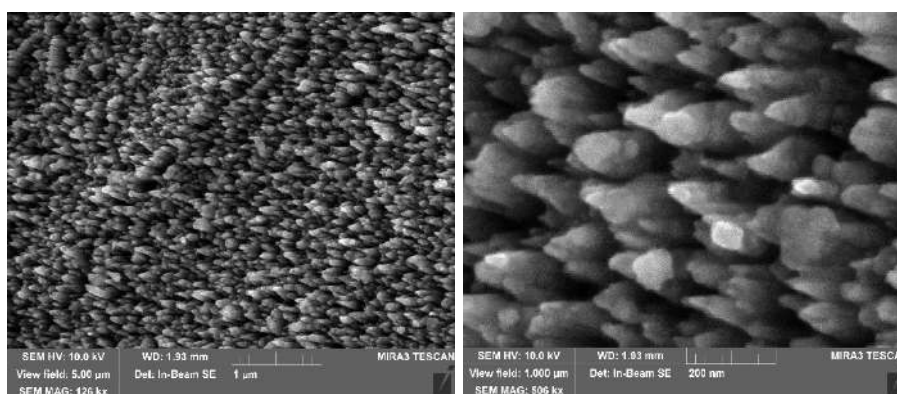


Рис. 2 СЭМ-изображение поверхности нержавеющей стали после обработки гелиевой плазмой

Литература

1. Будаев В.П. // Вопросы атомной науки и техники, Сер. Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. № 4. С. 5
2. Takamura S. IEEE Trans 2012, vol. 7(S1), S19–S24
3. Будаев В.П., Федорович С.Д., Лукашевский М.В. и др. Вопросы атомной науки и техники, Сер. Термоядерный синтез. 2017, Том 40. Вып. 3. С. 23-25

Радиальная структура геодезической акустической моды и квазикогерентной моды в плазме токамака Т-10 в режимах с омическим и СВЧ-нагревом.

М.А. Драбинский¹, А.В. Мельников^{1,2,3}, Л.Г. Елисейев¹, Ф.О. Хабанов¹, Н.К. Харчев^{1,4}

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

² Московский физико-технический институт (научно-исследовательский университет)

³ Научно-исследовательский ядерный университет «МИФИ»

⁴ Институт общей физики им. Прохорова

Одной из главных проблем физики управляемого термоядерного синтеза является разрыв между теоретическими предсказаниями потоков частиц и тепла из плазмы на стенку и их экспериментальными значениями. Источником такого разрыва между теорией и экспериментом считаются потоки, возбуждаемые плазменной турбулентностью. Примером такой неустойчивости может служить квазикогерентная мода (КК-мода), с которой ассоциирована основная часть турбулентного потока частиц [1]. Также важную роль в процессе удержания играют зональные потоки, высокочастотной ветвью которых является геодезическая акустическая мода (ГАМ) [2, 3]. Для создания физической теории, полностью описывающей потоки тепла и частиц, необходимо детальное изучение свойств неустойчивостей, ответственных за перенос, и зональных течений, участвующих в саморегуляции плазменной турбулентности.

Данная работа посвящена изучению радиальной структуры ГАМ и её сателлита и квазикогерентной моды в плазме токамака Т-10 в режимах с омическим и СВЧ-нагревом с различными локализацией и мощностью. Исследование проводилось с помощью модернизированного диагностического комплекса зондирования плазмы пучком тяжёлых ионов (ЗПТИ) [4].

Были установлены следующие общие свойства ГАМ и её сателлита во всех режимах Т-10:

- 1) Линейное нарастание амплитуды от радиуса возникновения до радиуса установления амплитуды;
- 2) Постоянство амплитуды по радиусу плазменного шнура на всём интервале наблюдения начиная с радиуса установления амплитуды;
- 3) ГАМ по сравнению с сателлитом возникает в более наружных областях плазмы (см. рис. 1).

Были установлены следующие общие свойства КК-моды во всех режимах Т-10:

- 1) Максимальное значение амплитуды колебаний КК моды наблюдается имеет на периферии плазменного шнура, в районе $r = 27-29$ см (см. рис. 2а,б);
- 2) Средняя частота периферийного пика имеет значение $f = 75-100$ кГц (см. рис. 2а);
- 3) В градиентной области плазмы ($r = 16-22$ см) КК мода имеет минимум амплитуды колебаний (см. рис. 2б);
- 4) При максимальном значении вкладываемой в плазму мощности спектр колебаний в центральной области плазменного шнура значительно деформируется (см. рис. 3).

Работа поддержана РФФ, проект №19-12-00312.

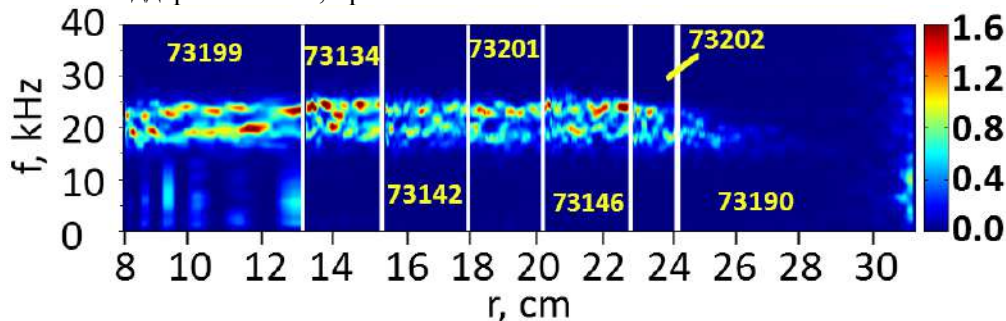


Рис.10. Радиальная спектрограмма колебаний потенциала в омической фазе исследуемого разряда, жёлтым подписаны номера импульсов, в которых были проведены измерения в соответствующей радиальной области

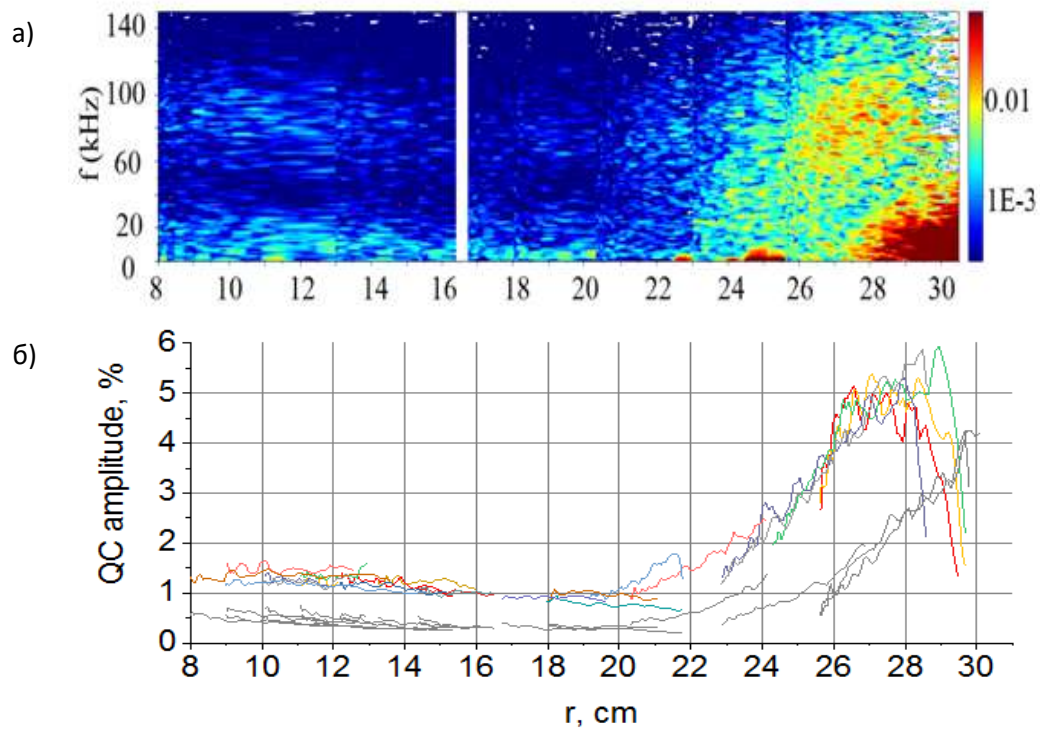


Рис.11. Радиальные распределения в омической фазе разряда: а) спектрограмма колебаний плотности плазмы; б) амплитуда КК моды, отдельные сканы отмечены разным цветом, серыми линиями отмечен уровень шума

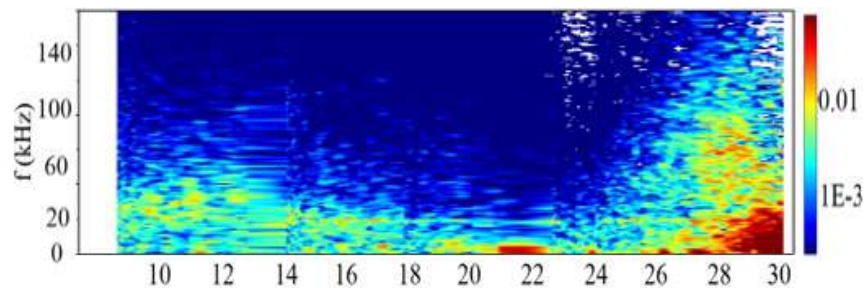


Рис.3. Радиальная спектрограмма колебаний плотности плазмы в фазе разряда с мощным СВЧ-нагревом, $P_{\text{СВЧ}} = 2,2 \text{ МВт}$

Литература

1. *L.G. Eliseev*, [et al] Evaluation of Turbulent Particle Flux by Heavy Ion Beam Probe in the T-10 tokamak // Plasma Fusion Research. Vol. 13 (2018) 3402106 (4p) DOI: 10.1585/pfr.13.3402106
2. *Fujisawa A.* [et al] Experimental progress on zonal flow physics in toroidal plasmas – Nuclear Fusion – 2007. – Т. 47 – № 10.
3. *Melnikov A.V.* [et al] Study of interactions between GAMs and broadband turbulence in the T-10 tokamak – Nuclear Fusion – 2017. – Т. 57 – № 11.
4. *Melnikov A.V.* [et al] Heavy ion beam probe design and operation on the T-10 tokamak – Fusion Engineering and Design, T. 146, Part A, 2019, Pages 850-853.

Результаты испытания литиевой капиллярно-пористой системы стационарной плазменной нагрузки в установке ПЛМ НИУ МЭИ

*А.А. Коньков^{1,2}, К.А. Розозин^{1,2,3}, С.В. Белоусов¹, И.А. Базулин^{1,2}, А.В. Виноградова^{1,2},
В.С. Квасков¹, В.П. Будаев^{1,3}*

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»

²ГНЦ РФ ТРИНИТИ

³НИЦ «Курчатовский институт»

Перед конструкторами будущих энергетических термоядерных реакторов остро стоит материаловедческая проблема, состоящая в высоких тепловых нагрузках на конструкционные материалы, контактирующие с пристеночной плазмой. Одним из вариантов исполнения элементов конструкции внутри камеры токамака является использование капиллярно-пористой структуры, заполненной жидким металлом [1]. Способность к самовосстановлению и устойчивость к деградации свойств после взаимодействия с плазмой являются основными преимуществами КПС перед твердыми материалами.

В НИУ МЭИ на установке ПЛМ были проведены эксперименты по испытанию КПС, заполненной, литием. Установка ПЛМ представляет собой линейную систему с мультикасповой схемой магнитного удержания плазмы. Установка предназначена для обработки материалов высокоэнергичными потоками стационарной горячей плазмы. Данная установка предназначена для испытаний конструкционных материалов термоядерных установок стационарным разрядом, моделирующим периферийную плазму. [2].

В ходе экспериментальных исследований, была экспериментально подтверждена устойчивость литиевых капиллярно – пористых систем на основе лития к стационарным плазменным нагрузкам [3]. Параметры плазмы в ПЛМ: тепловые нагрузки в пределах от 0.1 до 1 МВт/м² ; длительность разряда – до 200 минут и более, плотность плазмы до $5 \cdot 10^{12}$ см⁻³; температура электронов до 4 эВ с фракцией горячих электронов до 50 эВ, ток разряда до 15 А, рабочий газ – гелий, поток ионов на поверхность КПС до $3 \cdot 10^{21}$ м⁻²с⁻¹. Параметры мишени: диаметр 30 мм, материал сетки – молибден.

Основные требования к параметрам литиевой КПС:

- верхний предел тепловых нагрузок на КПС - 18-20 МВт/м²,
- рабочая температура поверхности, обращенной к плазме, - до 550-600°С ,
- длительность плазменной нагрузки 0.5 – 3 часа.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что капиллярно-пористая система на основе лития успешно выдерживает стационарную плазменно-тепловую нагрузку масштаба 0.1-1 МВт/м². На сетке не было обнаружено следов коррозии от взаимодействия с литием, эрозии, дуговых явлений, наноструктурирования молибдена, иных повреждений. Оптическая спектроскопия также не обнаружила присутствие материала сетки в плазме. Это подтверждает способность литиевой КПС к восстановлению поверхности и охлаждению материала капилляров.

В дальнейшем планируются эксперименты на модернизированной установке ПЛМ-М с увеличенными стационарными плазменными нагрузками. Мишень будет снабжена системой водяного охлаждения и системой восполнения лития.

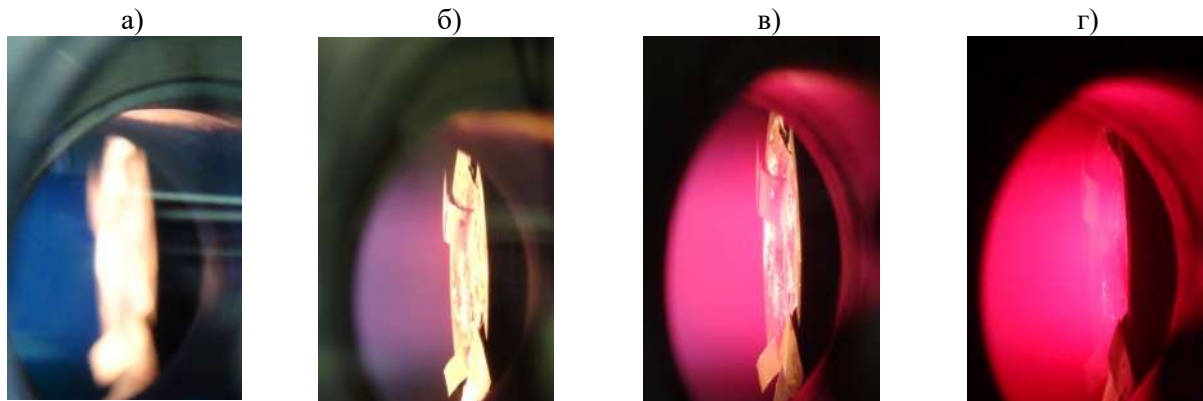


Рис. 3.3. Оптическое излучение плазмы при разных температурах поверхности мишени:
а) 100 °С; б) 190 °С; в) 400 °С; г) 580 °С.

Литература

1. *И.Е. Люблинский и др.* ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2015. Т. 38.1. 7.
2. *В.П. Будаев и др.* ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2017. Т. 40.3. 23.
3. *V P Budaev et al* 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1370 012042

УДК 535

S-, P- и R- страты в инертных газах с точки зрения нелинейной динамики

Ю. Б. Голубовский, Т. В. Гуркова

Санкт-Петербургский государственный университет

Стратификация классического тлеющего разряда является одной из фундаментальных проблем физики неравновесной плазмы, которой посвящены сотни работ за последние десятилетия. Страты являются примером самоорганизации разряда в виде ионизационных волн, распространяющихся вдоль положительного столба. В последнее время достигнуты значительные успехи в понимании механизма стратификации, основанные на применении нелокальной кинетики электронов в пространственно периодических синусоидально модулированных неоднородных полях.

В настоящей работе развивается динамический подход [1,2] к анализу фазовых траекторий электронов. Анализируется поведение электронной компоненты плазмы при наборе энергии вплоть до порога возбуждения в отсутствие упругих ударов. В кинетической теории этот случай игнорируется, поскольку функции распределения воспроизводятся от периода к периоду, и отсутствует диссипация. С точки зрения динамики этот случай наиболее важен, поскольку появляется пространственный масштаб периодического поля, который отвечает за целочисленные и нецелочисленные резонансы.

Рассматривается уравнение движения для кинетической энергии $w(x)$ электронов, движущихся с сохранением полной энергии в синусоидально модулированных полях $E(x)$ вида:

$$E(x) = E_0 \left(1 + \alpha \cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right), \quad (1)$$

$$\begin{cases} \frac{dw(x)}{dx} = eE(x) - \varepsilon_{ex} \sum_n \delta(x - x_n) \\ w|_{x=0} = 0, \quad w|_{x_n-0} = \varepsilon_{ex}, \quad w|_{x_n+0} = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

здесь E_0 - постоянное электрическое поле, α - глубина модуляции поля, L - пространственный период поля, e - заряд электрона, ε_{ex} - энергия порога возбуждения. Последний член в правой части уравнения (2) - потенциальная гребенка Дирака - описывает неупругий удар с потерей кванта энергии ε_{ex} .

В качестве примера на рис. 1 представлены траектории движения электронов в фазовой плоскости (w, x) , полученные на основе анализа решения уравнения (2) для нулевой начальной кинетической энергии и различных длин пространственного периода $L = L_0$ и $L = L_0 \pm \Delta L$, где L_0 - резонансная длина, $\Delta L = 0.2 L_0$.

Воспроизведение траекторий с определенным периодом означает, что можно ожидать резонансных значений периодов поля, кратных L_0 .

Предлагается интерпретация наблюдаемых в экспериментах S-, P- и R- страт, как основной резонанс, вторая гармоника и нецелочисленный резонанс, соответствующий 2/3 от основного резонанса. Анализируется решение уравнения (2) с целью выяснения остроты полученных резонансов. Для этого были выполнены расчеты необходимого количества неупругих ударов k для воспроизведения траектории электронов в широком диапазоне длин пространственных периодов $0.2 < L / L_0 < 1.1$ (рис.2). Из рис. 2 видно, что имеют место отчетливые резонансы на длинах $L = L_0$ (S-страта), $L = 1/2 L_0$ (P-страта), $L = L_0 / 3$ (R-страта), $L = L_0 / 3$ (Q-страта).

Динамический подход устраняет основные затруднения кинетической теории, связанные с большой длиной пространственного установления функции распределения, намного превышающей длину положительного столба. Проанализирована роль малых потерь энергии в упругих ударах. Показано, что в этом случае фазовые траектории стягиваются к аттракторам, которым в кинетической теории соответствуют резонансные траектории (рис. 3).

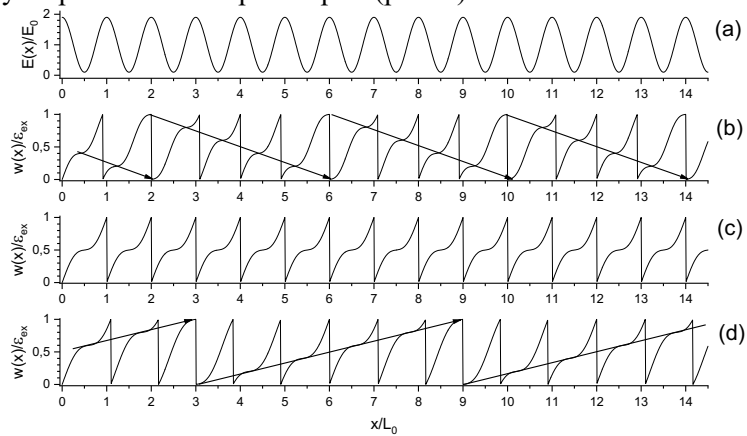


Рис. 1. Фазовые траектории электронов в периодическом электрическом поле (а) с пространственным периодом $L = L_0 - \Delta L$ (b), $L = L_0$ (c) и $L = L_0 + \Delta L$ (d).

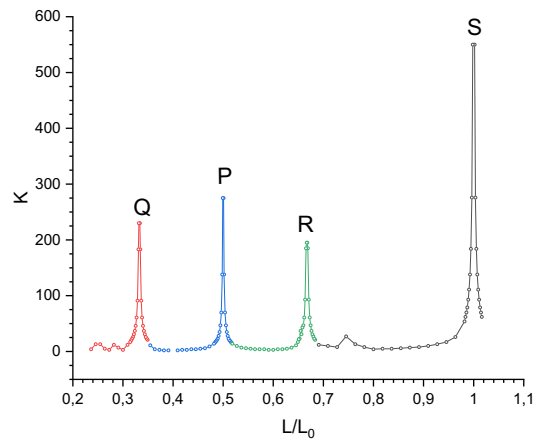


Рис. 2. Зависимость числа неупругих ударов k , необходимых для воспроизведения решения, от длины пространственного периода L .

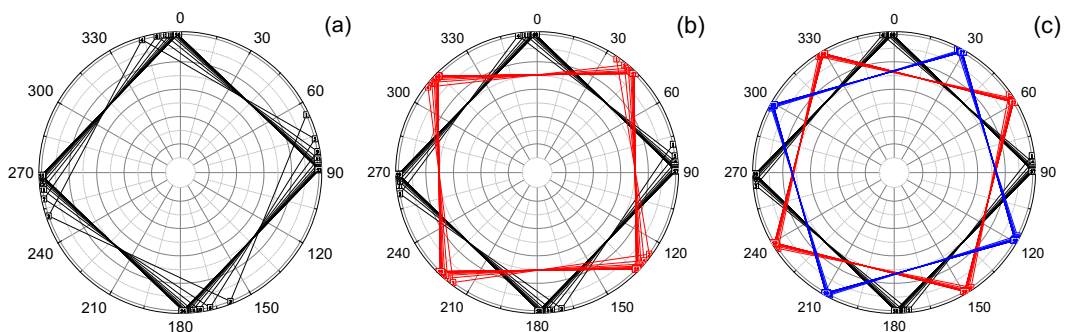


Рис. 3. Фазовые траектории движения электронов в случае малых потерь на упругие удары для S-страт (а), Р-страт (b) и R-страт (c) для различных начальных кинетических энергий.

Литература

1. Golubovskii Y., Pelyukhova E., Sigenefer F., Nekuchaev V. Stratification of discharge in noble gases from the viewpoint of the discrete dynamics// Phys.Plasmas 22, 032105 (2015).
2. Golubovskii Y., Valin S., Pelyukhova E., Nekuchaev V., Sigenefer F. Discharge stratification in noble gases as convergence of electron phase trajectories to attractors// Phys.Plasmas 23, 123518 (2016).

Секция физики организованных структур и химических процессов

Председатель: С.М. Алдошин (д.х.н., профессор, академик РАН)
Зам. председателя: В.Ф. Разумов (д.ф.-м.н., профессор, Член-корреспондент РАН)
Секретарь: М.В. Салганская

Дата: 24.11.2020 Время: 15:00

УДК 544.473

1Н ЯМР зондирование алюминиевых центров в изобутилалюмоксанах

И.В. Жарков, Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, С.Л. Саратовских, А.Н.Панин, О.Н. Бабкина

Институт проблем химической Физики РАН

Металлоценовые каталитические системы являются промышленно значимыми для получения ряда полиолефиновых материалов, к примеру, линейного полиэтилена низкой плотности, сополимеров этилена с α - и циклическими олефинами. Основой каталитической системы является металлоценовый комплекс (мцк), но для его действия необходим активатор, в качестве которого, как правило, используется дорогостоящий и нестабильный при хранении метилалюмоксан (МАО). Актуальной задачей в этой области является поиск альтернатив МАО и другим традиционным активаторам (перфторфенил- борану и боратам). Коллективом авторов показано [1], что изобутилалюмоксаны могут выступать эффективными активаторами металлоценового катализатора. Изобутилалюмоксаны, как и МАО, представляют собой смеси полимерных структур из Al, O и алкильных группировок, структура которых не поддается установлению экспериментальными методами. Способность этих веществ активировать металлоценовые комплексы, предположительно, определяется наличием стерически доступных атомов алюминия с высокой Льюисовой кислотностью. Один из подходов для изучения таких центров - это добавление Льюисового основания в качестве зондовой молекулы, со спектрометрическим наблюдением за откликом [2].

В данной работе приводятся результаты зондирования синтезированных изобутилалюмоксанов тетрагидрофураном (ТГФ), с наблюдением за системой с помощью ^1H ЯМР.

На первом этапе было изучено комплексообразование ТГФ с более простыми соединениями — стерически затрудненными арилоксидами диизобутилалюминия, которые также могут активировать металлоценовые катализаторы [3]. По эмпирической формуле [4] с помощью ^1H ЯМР определена электроотрицательность атома алюминия $\chi(\text{Al})$, которая принимается за метрику Льюисовой кислотности алюминиевого центра. Наблюдение за изменением ^1H ЯМР химсдвигов сигналов ТГФ при образовании комплекса с тем или иным арилоксидом показало линейную зависимость внутреннего химического сдвига в ТГФ ($\Delta\text{TНФ} = \delta\text{OCH}_2 - \delta\text{CH}_2$) от $\chi(\text{Al})$. Это позволило построить калибровочную зависимость (Рисунок 1), по которой, можно судить об электроотрицательности алюминия в алюминийорганическом соединении на основе сигнала ТГФ в комплексе с этим соединением.

В качестве исследуемых соединений рассматривались пять изобутилалюмоксанов полученных гидролизом триизобутилалюминия и в разной степени активных в реакциях гомо- и сополимеризации олефинов [1]. Для исследуемых алюмоксанов неизвестна концентрация алюминиевых центров, способных связывать ТГФ, поэтому для их анализа выполнено обратное титрование, суть которого заключается в добавлении избытка ТГФ и последующего длительного вакуумирования системы. При этом в виде комплексов остается только тот ТГФ, который образует прочные комплексы с алюмоксанами. Это дает возможность по интенсивностям ЯМР-сигналов определить содержание в алюмоксанах алюминиевых центров, обладающих достаточно высокой Льюисовой кислотностью и стерической доступностью. Далее ^1H ЯМР спектры комплексов алюмоксанов с ТГФ были про-

анализированы с целью определить χ_{Al} по описанному выше принципу. Но сигнал ТГФ на этих спектрах представляет собой широкую полосу, что демонстрирует разнородность алюминиевых центров в алюмоксанах. Таким образом, на калибровочной прямой для χ_{Al} (Рисунок 1) алюмоксану будет соответствовать не точка, а полоса. COSY 1H ЯМР эксперименты позволили сделать наблюдение, что более эффективные в качестве активатора металоценового катализатора алюмоксаны имеют более широкое распределение χ_{Al} это позволяет предположить, что каталитическое действие алюмоксана обусловлено наличием небольшого количества особенно кислотных центров, находящихся на краю распределения по χ_{Al} .

Работа выполнена в рамках государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

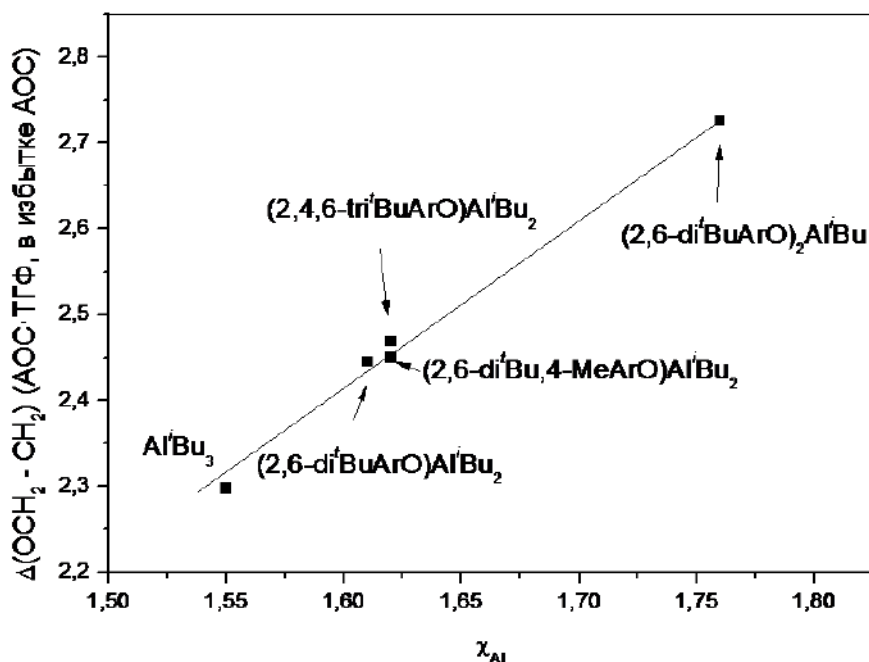


Рис. 1. Зависимость сигналов ТГФ в комплексе с арилоксидом изобутилалюминия от изначальной электроотрицательности алюминия χ_{Al} в соответствующем соединении.

Литература

1. Бравая Н. М., Файнгольд Е. Е., Бабкина О. Н., Саратовских С. Л., Панин А. Н., Жарков И. В., Фушман Э. А., Синтез изобутилалюмоксанов гидролизом триизобутилалюминия и их использование в качестве активаторов диметилированных цирконоценов в полимеризации пропилена // Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, т.2, с.558-565
2. Velthoen M., Munoz-Murillo A., Bouhmadi A., Cecius M., Diefenbach S., Weckhuysen B., The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis // Macromolecules, 2018, № 51, С.343–355
3. Faingold E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I., Isobutylaluminum aryloxides as metallocene activators in Homo- and copolymerization of olefins // Journal of Applied Polymer Science 2016, том 133, № 14, С.43276
4. Takeshita T, Frankle W.E., The electronegativities of aluminum in ethyl and isobutyl aluminums and their complexes by nmr // Tetrahedron Letters, 1968, том 9, №56 С.5913-5918

УДК 539.264

Исследование связи структуры и свойств щеточных полимеров с кристаллизующимися боковыми цепями

Е.А. Никитина¹, Е.А. Берсенева^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт проблем химической физики РАН

Полимеры шѐточного строения представляют большой практический интерес в области персонализированной медицины, обладая набором механических свойств, точно воспроизводящих поведение живых тканей [1]. Благодаря успешным исследованиям в области синтеза шѐточных полимеров, появилась возможность варьировать плотность пришивки боковых цепей, степень полимеризации, химическое строение макромолекул. Это позволило начать работу по изучению их надмолекулярной структуры, процессов кристаллизации и плавления для систем с кристаллизующими боковыми цепями. В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследуется зависимость степени кристалличности шѐточных полимеров на основе PCL и PVL от температуры и времени кристаллизации. Как видно из полученных данных, кривая кристаллизации имеет двойной пик, что свидетельствует о сложной надмолекулярной структуре (рис.1). Из найденных, путѐм анализа кинетического уравнения Колмогорова-Аврами, параметров n , было сделано предположение о двухстадийном процессе кристаллизации, с нуклеацией на основных цепях полимера. Дополнительно, метод малоуглового рентгеноструктурного анализа позволил более подробно изучить предполагаемое строение ориентированных и неориентированных шѐточных полимеров. Полученные при дифракции данные показывают постепенное улучшение структуры в ходе изотермической кристаллизации. При исследовании рассеяния на ориентированных образцах обнаружено, что основные цепи играют роль шиш-кебабов для кристаллов, сформированных из боковых цепей, что может быть объяснено двухступенчатый механизма кристаллизации.

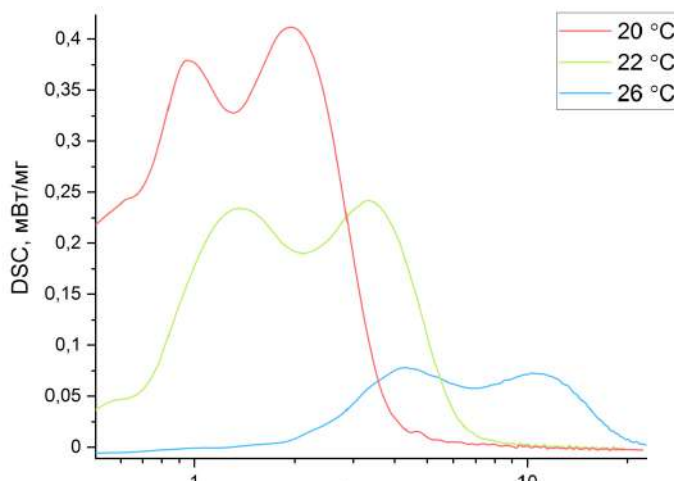


Рис.1. Изотермы ДСК, снятые при различных температурах кристаллизации.

Литература

1. *Vatankhah-Varnosfaderani M. et al. Science.* — AAAS, 2018, V. 359. P. 1509-1513
2. *López-Barrón C.R. et al. Macromolecules.* — American Chemical Society, 2020, V. 53. P. 7439-7449

УДК 53.06

Кластеры с двойным обменом как новый класс ячеек для квантовых клеточных автоматов с дополнительными функциями

А.В. Палий¹, А.Д. Рыбаков^{1,2}, С. М. Алдошин¹, Б.С. Цукерблат^{3,4}

¹Институт проблем химической физики РАН

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

³Университет им. Давида Бен-Гуриона в Негеве

⁴Ариэльский университет

Квантовые клеточные автоматы [1] (ККА) предлагают альтернативный (бестоковый) способ создания элементной базы наноэлектроники, способный в перспективе обеспечить крайне низкое тепловыделение и высокую плотность устройств. Поиск систем (как молекулярных, так и построенных из квантовых точек) для создания ККА представляет собой весьма нетривиальную задачу. В данной работе мы предлагаем существенно расширить класс потенциальных систем, пригодных для

создания ячеек за счет включения в него кластеров смешанной валентности (СВ), в которых электрон может мигрировать между магнитными «спиновыми центрами». Таковыми являются, например, многоэлектронные квантовые точки, а также молекулы СВ. В работе [2] мы предложили модель, учитывающую основные электронные взаимодействия в таких ячейках, и изучили их основные функциональные характеристики.

Рассматривается квадратная ячейка, состоящая из двух пар квантовых точек или двух димеров СВ $d^n - d^{n+1}$ – типа ($1 \leq n \leq 8$), включающих два высокоспиновых иона. В случае $n \leq 4$ спин иона d^n обозначим как S_0 (рис. 1), тогда спин иона d^{n+1} равен $S_0 + 1/2$. В случае $n \geq 5$ через S_0 будет обозначен спин иона d^{n+1} , а спин иона d^n равен $S_0 + 1/2$. Полные спины димеров обозначим как S_{12} и S_{34} .

Для свободной ячейки ключевыми являются три взаимодействия: 1) межэлектронное кулоновское отталкивание, которое описывается параметром U , который определяется как разница между энергиями двух мобильных электронов локализованных на соседних центрах (14 или 23) и на противоположных центрах (13 или 24); 2) двойной обмен [3], который приводит к ферромагнитному выстраиванию спинов в димерных полуячейках. Двойной обмен приводит к образованию следующих уровней энергии димера ij (12 или 34): $E_{ij}(S_{ij}) = \pm t(S_{ij}) = \pm t(S_{ij} + 1/2)/(2S_0 + 1)$, где t – параметр электронного переноса; 3) антиферромагнитный обмен Гейзенберга-Дирака-Ван Флека (ГДВФ), который дает вклад $E_{ex}(S_{12}, S_{34}) = -J[S_{12}(S_{12} + 1) + S_{34}(S_{34} + 1)]$, где $J < 0$ – обменный интеграл. Влияние квадрупольного электрического поля соседней управляющей ячейки описывается с помощью ее поляризации P_2 , которая меняется от -1 до 1 ($P_1 = -1$ соответствует полной локализации электронов по одной диагонали, а $P_1 = 1$ – полной локализации электронов по другой диагонали).

Как правило двойной обмен значительно сильнее обмена ГДВФ, однако для молекулярных ККА характерен случай сильного кулоновского взаимодействия ($U \gg t$), в этом случае двойной обмен действует, как член второго порядка теории возмущений (t^2/U) и оказывается сравнимым с обменом ГДВФ.

Условие, при котором в основном состоянии спины полуячеек будут минимальными ($1/2, 1/2$), выглядит как $|J| > xt^2/U$, где $x = 1/2, 2/9, 1/8, 1/25$ для димеров 1 (или 8), 2 (или 7), 3 (или 6), 4 (или 5), соответственно. В случае больших значений S_0 основное состояние с минимальными значениями спинов достигается при меньших значениях параметра $|J|$ (при фиксированном значении t^2/U).

Эффект внешнего квадрупольного электрического поля управляющей ячейки заключается в том, что оно подавляет ферромагнитный двойной обмен второго порядка, что приводит к преобладанию конкурирующего с ним обмена ГДВФ и стабилизации низкоспинового основного состояния. Отметим, что в случае промежуточных значений параметра J возможно спиновое переключение под воздействием поля управляющей ячейки, что открывает возможность использования ячеек рассматриваемого типа в качестве спиновых переключателей.

Функция отклика ячейка-ячейка, которая определяется как зависимость поляризации ячейки P_1 от поляризации управляющей ячейки P_2 , является одним из основных показателей эффективности работы ККА. Для обеспечения эффективной передачи информации необходимо, чтобы функция отклика имела ярко выраженный нелинейный вид (идеальным случаем является форма ступеньки). Функции отклика для ячейки из димеров $d^1 - d^2$ ($d^8 - d^9$) при различных значениях параметра J изображены на рис. 2.

В случае относительно слабого обмена ГДВФ (рис. 2 (а)) функция отклика меняется достаточно плавно, что является неблагоприятным фактором для функционирования ККА. В этом случае основное состояние ячейки является высокоспиновым ($3/2, 3/2$) независимо от P_2 . В случае относительно сильного обмена ГДВФ (рис. 2 (г)) функция отклика имеет выраженный нелинейный вид, так как основное состояние является низкоспиновым при любой поляризации управляющей ячейки P_2 , что приводит к минимальной энергии двойного обмена, отвечающего за делокализацию электронов. В случае промежуточных значений J (рис. 2 (б, в)) функция отклика немонотонна, так как при определенных значениях P_2 происходит переключение спинового состояния, причем при более сильном обмене ГДВФ для резкого переключения спинового состояния необходимо меньшее значение поляризации управляющей ячейки.

Таким образом, нами был предложен новый класс соединений на основе молекул СВ или многоэлектронных квантовых точек, пригодный для создания ККА. Анализ функций отклика показал, что в случае относительно сильного антиферромагнитного обмена ГДВФ стабилизирующего

низкоспиновое основное состояние ячейки функции отклика характеризуются сильной нелинейностью, что способствует наилучшему функционированию ККА в этом случае. В случае умеренного обмена ГДВФ наблюдается эффект изменения основного спинового состояния под воздействием внешнего квадрупольного электрического поля, что, в принципе, позволяет создать ячейку, обладающую дополнительной функцией спинового переключения.

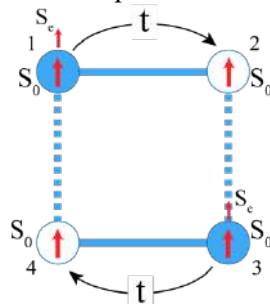


Рис. 1. Квадратная ячейка из двух димеров с электронами, локализованными на центрах 1 и 3. Показан случай $1 \leq n \leq 4$. Ионы d^n обозначены белыми кружками, ионы $d^{(n+1)}$ – синими

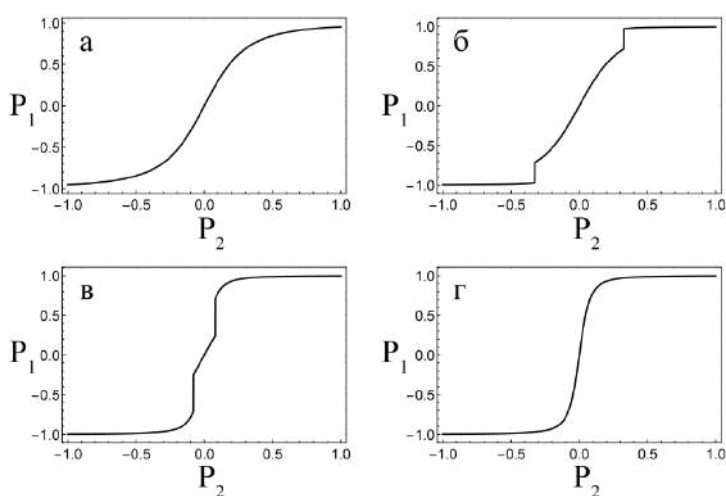


Рис. 2. Функции отклика для бидимерной ячейки состоящей из димеров $d^1 - d^2$ ($d^8 - d^9$), $u = 250 \text{ см}^{-1}$, $t^2/U = 40 \text{ см}^{-1}$, и J (см^{-1}) = -5 (а); -15 (б); -19 (в); -25 (г). u – характерная кулоновская энергия взаимодействия между соседними ячейками

Литература

1. Lent C.S., Tougaw P.D., Porod W., Bernstein G.H. Quantum Cellular Automata // Nanotechnology. V. 4, N 1. 1993. P. 49.
2. Palii A., Clemente-Juan, J. M., Rybakov A., Aldoshin S., Tsukerblat B. Exploration of the double exchange in quantum cellular automata: proposal for a new class of cells // Chemical Communications. V. 56, N 73. 2020. P. 10682-10685.
3. Anderson P.W., Hasegawa H., Consideration on double exchange // Physical Review. V. 100, N 2. 1955. P. 675-681.

УДК 544.163.3

Комплексы редкоземельных металлов (3+) с гексофторацетилацетонатом: синтез, строение и свойства

В.П. Штефанец^{1,2}, Н.А. Санина², Г.В. Шилов²

¹Московский физико-технический институт (научно-исследовательский университет)

²Институт проблем химической физики РАН

В течение последних двух десятилетий дизайн магнитных полифункциональных материалов привлекает все большее внимание в связи с перспективой их потенциального применения, обработки и хранения магнитной информации на молекулярном уровне [1]. В последние годы в связи

с более углубленным изучением магнитно-химических свойств тяжелых ионов лантаноидов: Tb (III), Dy (III), Ho (III) и Er (III), соли этих редкоземельных элементов (РЗЭ) стали часто использоваться для конструирования новых МММ, что обусловлено значительной магнитной анизотропией, возникающей из-за их большого орбитального углового момента. Так был обнаружен ряд МММ, включая комплексы Ln (III) с полиоксометалатами, фталоцианином, макроциклическими лигандами - основаниями Шиффа, β-дикетонами и нитронил-нитроксидными радикалами [2]. Комплексы РЗЭ с ацетилацетонатом также проявляют свойства МММ и является основой для дизайна новых структур, обладающих одновременно магнитными и фотохимическими свойствами [3].

В данной работе был использован лиганд – гексофторацетилацетонат, комплексы на основе которого также успешно используются для создания МММ [4, 5]. Лиганд обладает подходящими структурными характеристиками: может легко координироваться с ионами РЗЭ (3+) через два донорных атома. Используя эти преимущества лиганда, в работе были впервые синтезированы ряд новых нейтральных (Pr^{3+} , Tb^{3+} (Рис. 1А)) и солевых форм (Ho^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} (Рис. 1Б)) комплексов РЗЭ (3+). Изучены молекулярное, кристаллическое строение синтезированных комплексов методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1), а также их свойства в твердой фазе (методами ИК-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии).

Работа выполнена по Гранту Правительства РФ №14.W03.31.0001.

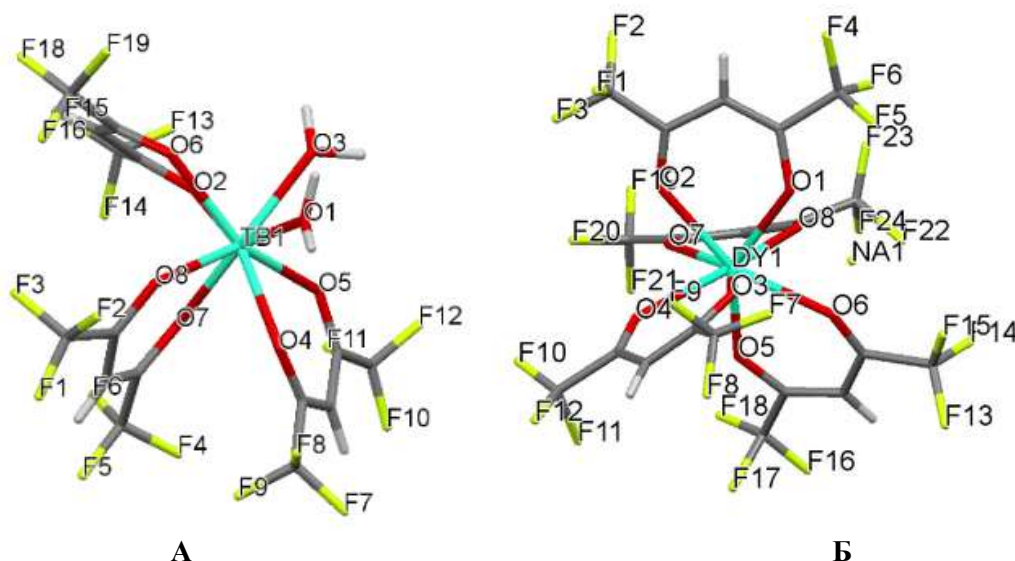


Рис. 1. Кристаллическое строение синтезированных комплексов в (А) нейтральной и (Б) с солевой формах.

Литература

1. Sorace L., Benelli C., Gatteschi D. Lanthanides in molecular magnetism: old tools in a new field //Chemical Society Reviews. – 2011. – Т. 40. – №. 6. – С. 3092-3104.
2. Wang W. M. et al. Structures and magnetic properties of several phenoxo-O bridged dinuclear lanthanide complexes: Dy derivatives displaying substituent dependent magnetic relaxation behavior //Dalton Transactions. – 2016. – Т. 45. – №. 19. – С. 8182-8191.
3. Jiang S. D. et al. A Mononuclear Dysprosium Complex Featuring Single-Molecule-Magnet Behavior //Angewandte Chemie. – 2010. – Т. 122. – №. 41. – С. 7610-7613.
4. Drake S. R. et al. An Unexpected Product Derived from the Reaction of $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Na}(\text{hfa})]_n$: Synthesis, Characterization, and X-ray Structure of $\{[\text{Tb}_2(\text{hfa})_4(\mu_2\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{cntdot} \cdot \text{H}_2\text{O}\}(\text{hfa} = \text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)$ //Inorganic Chemistry. – 1994. – Т. 33. – №. 6. – С. 1230-1233.
5. Yi X. et al. Rational engineering of dimeric Dy-based Single-Molecule Magnets for surface grafting //Polyhedron. – 2019. – Т. 164. – С. 41-47.

Конструкция мембранно-электродного блока ванадиевой проточной редокс-батареи для тестирования и оптимизации геометрии проточных полей

Л.З. Абунаева^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В работе представлена конструкция ячейки, позволяющая оптимизировать геометрию проточных полей и характер компонентов (электродов, мембраны) с наименьшими материальными и временными затратами. Особенность заключается в формировании трехмерных проточных полей путем совмещения пластин из графитовой фольги (получаемой прокаткой терморасширенного графита) со сквозными отверстиями требуемой формы. Этот материал обладает термической и химической стойкостью и первоначально использовался как уплотнитель, поэтому является достаточно недорогим и доступным. Простота обработки позволяет быстро изменять форму каналов проточных полей для проведения систематических испытаний, направленных на повышение эффективности работы проточных редокс-батарей как актуальных крупномасштабных накопителей энергии.

В данной работе были проведены испытания с тремя типами полей: «serpentine», «interdigitated» и «flow-through», выполненными из графитовой фольги толщиной 0.6-1 мм. Общий вид ячейки с полем «serpentine» представлен на рисунке 1.

Для выбранных полей были рассчитаны гидродинамические параметры, показавшие, что каждый тип поля обеспечивает равномерное распределение электролита в области электрода, но обладает разными параметрами с точки зрения перепада давления и оптимально для использования при разных скоростях потока. Практические испытания заключались в получении вольтамперных характеристик и проведении многократной циклической зарядки-разрядки, эксперименты проводились с электролитом состава 1M VOSO₄ в 4M H₂SO₄. Результаты, характеризующие эффективность работы полей при различных скоростях потока и плотностях тока отражены на рисунках 2 (а) и 2(б). Также были проведены контрольные сравнительные испытания для ячеек с аналогичными полями, выполненными из листов графита методом фрезерования.

Ячейка с полями из графитовой фольги геометрии «serpentine» показала максимальную плотность мощности, равную 734 мВт/см², при плотности тока 990 мА/см² без учета компенсации омических потерь. Это характеризует данную технологию изготовления полей как конкурентоспособную в сравнении с технологией изготовления проточных полей в пластинах из графита.

Работа выполнена при поддержке Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, проект номер X2020-010.

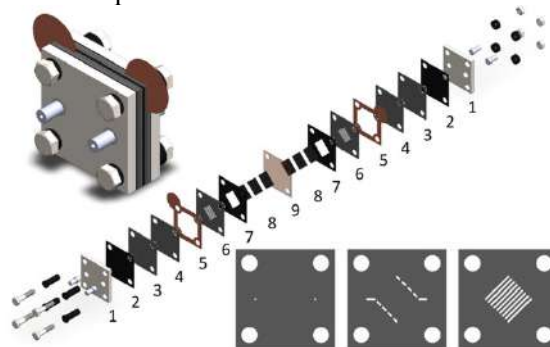


Рис. 1. Схематическое изображение испытательной ячейки: 1 - торцевые пластины (титан); 2 и 7 - уплотнительные прокладки (фторкаучук Viton); 3,4,6 - пластины графитовой фольги со сформированными каналами; 5 - токоприемники (медная фольга); 8 - электроды (углеродная бумага Sigracet SGL39AA); 9 - протонообменная мембрана (Nafion 117 или Nafion 211).

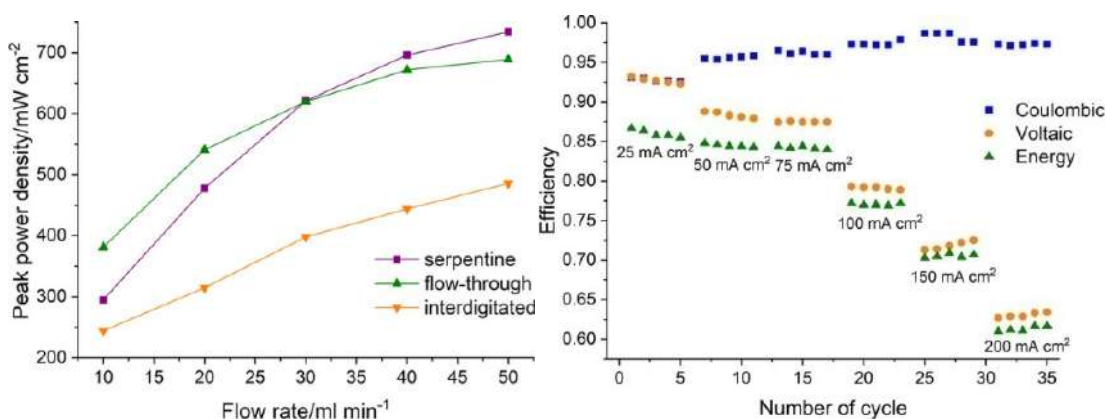


Рис. 2. Максимальная плотность мощности ячейки при степени заряжения 50%, измеренная на мембране Nafion 211 при разных скоростях прокачки электролита (а) и характеристики ячейки с проточными полями из графитовой фольги при циклировании на разных плотностях тока без учета компенсации омических потерь (скорость прокачки электролита 50 мл/мин) (б)

Литература

1. R. Pichugov, D. Konev, M. Petrov, A. Antipov, P. Loktionov, L. Abunaeva, A. Usenko, M. Vorotyntsev Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries // *Chempluschem* 2020. V. 85, P. 1919–1927.

УДК 544.6.076.326

Проточный редокс-катод для водородно-воздушного топливного элемента

Е.А. Рубан, Д.В Конев

Институт проблем химической физики РАН

В настоящем исследовании предлагается гибридный топливный элемент (ТЭ), сочетающий анодную часть низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента и катодную часть, представляющую собой проточный катод, конструктивно схожий с полуэлементом проточной редокс-батареи. Компонентом католита будет являться раствор соединения со стандартным потенциалом редокс-пары несколько ниже такового для кислородного электрода. Регенерация (окисление) восстановленной формы католита будет происходить в реакторе регенерации, в котором через него барботируется воздух. Такая система носит название ТЭ с химически-регенерируемым редокс-катодом (ТЭ с ХРРК). Примеры его реализации в лабораторном масштабе известны в зарубежной литературе для различных редокс-пар [1,2], однако в РФ исследования таких систем не проводились.

Данный гибридный ТЭ имеет ряд преимуществ относительно традиционных водородно-воздушных (ВВТЭ). Жидкофазный раствор католита позволяет заменить гетерогенный катализ кислородной реакции на гомогенный в катод ТЭ, что сразу позволяет избежать нескольких негативных эффектов: затопляемость катода ВВТЭ, исключение катализаторов на основе металлов платиновой группы и некоторые другие. Также можно отметить, что изменение катодной части позволяет убрать катализатор с неё и достичь удельной мощности ТЭ – до 1,5 Вт/см².

В работе затронуты вопросы подбора редокс-медиатора для обеспечения оптимальных скоростей его восстановления и окисления, электрохимической стабильности в диапазоне потенциалов окисления кислорода и восстановления водорода. В качестве перспективного класса соединений на роль редокс-медиатора рассмотрены соли полиоксокислот - полиоксометаллаты.

Литература

1. Толмачев Ю.В., Воротынец М.А. Топливные элементы с химически регенеративными редокс-катадами (обзор) // *Электрохимия*. 2014. Т.50. №5. с.451-461.
2. Natasha L.O. Gunn, David B. Ward, *u др.* Investigation of a chemically regenerative redox cathode polymer electrolyte fuel cell using a phosphomolybdovanadate polyoxoanion catholyte // *Journal of Power Sources*. 2017. V.348.P.107-117.

Секция физической электроники

Председатель: В.П. Пономаренко (д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой)

Зам. председателя: А.В. Никонов (к.ф.-м.н.)

Секретарь: В.С. Ковшов

Дата: 26.11.2020 Время: 10:00

УДК 538.913; 539.26; 537.31

Анизотропия структурных изменений при миграции носителей заряда в кристаллах бифталатов калия и рубидия

*Э.С. Ибрагимов^{1,2}, А.А. Петренко^{2,3}, А.Г. Куликов^{2,3}, А.С. Ильин¹,
Ю.В. Писаревский^{2,3}, А.Е. Благов^{2,3}*

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

³ НИЦ «Курчатовский институт»

Исследование процесса зарядопереноса в кристаллах с ионной проводимостью актуально для разработки различных элементов микроэлектроники, в частности компьютерной памяти [1]. Особый интерес представляют органические кристаллы, такие как бифталат калия ($C_8H_5KO_4$) и бифталат рубидия ($C_8H_5RbO_4$), имеющие перспективы использования в системах лазерной модуляции и в качестве элементов адаптивной и акустической оптики.

Исследования кристаллов электрофизическими методами показали, что проводимость бифталата калия ($2,4 \cdot 10^{-6}$ См/м) почти в 5 раз выше проводимости бифталата рубидия ($5 \cdot 10^{-7}$ См/м) вдоль кристаллографического направления [001], что объясняется высокой мобильностью калия за счет слабых ионных связей в кристаллической решетке. Измеренные кинетики проводимости аппроксимируются суммой двух экспоненциальных функций с характерными временами ~ 10 с и ~ 200 с, что указывает на наличие двух процессов релаксации с соответствующими временами. При этом характер кинетики проводимости зависит от величины постоянного внешнего поля только для кристалла бифталата калия.

Полученные результаты подтверждаются измерениями методом времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии [2]. Данный метод позволил определить динамику и анизотропию деформационного поведения кристаллов при воздействии постоянного внешнего электрического поля вдоль кристаллографического направления [001] по оценке временных зависимостей параметров кривых дифракционного отражения, измеренных как в геометрии «на отражение», так и в геометрии «на просвет». В кристаллах бифталата калия вдоль направления [100] перпендикулярно направлению спайности [010] помимо пьезоэлектрического эффекта d_{31} обнаружено релаксационное изменение параметров дифракционных пиков (положения и интегральной интенсивности) [3] с кинетикой, схожей с кинетикой электропроводности. Таким образом, данный эффект связан с процессом миграции калия и возникновением деформации преимущественно вдоль направления [100], что обусловлено структурными особенностями кристалла.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «выращивания, подготовки кристаллов» и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-52-12029 ННИО_а) в части «проведения исследований».

Литература

1. Hanzig J., Zschornak M., Nentwich M., et al. Strontium titanate: An all-in-one rechargeable energy storage material // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 700.

2. Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Petrenko A.A., et al. Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. P. 095105.
3. Куликов А.Г., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., и др. Перестройка дефектной структуры тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) во внешнем электрическом поле // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 4. С. 671.

УДК 621.383.4

Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны InAs/GaSb T2SL от количества и толщины слоев

В.С. Ковшов^{1,2}, А.В. Никонов¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
²АО «НПО «Орион»

Исследование сверхрешеток II типа (T2SL) является в настоящее время одним из перспективных направлений в развитии ИК техники. Последние результаты показывают, что ИК фотоприемные устройства (ИК ФПУ) на основе T2SL обладают рядом преимуществ над современными $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ) детекторами [1-4] и могут стать им превосходной альтернативой. Применение T2SL дает возможность разрабатывать неохлаждаемые ИК ФПУ с высокой квантовой эффективностью, обнаружительной способностью и низким темновым током.

Сверхрешетка представляет собой периодическую структуру, состоящую из нескольких тонких слоев полупроводниковых материалов с разной шириной запрещенной зоны, образуя множество квантовых ям. Периодический потенциал в сверхрешетке создает энергетические подзоны, и в этом отношении такую структуру рассматривают как «искусственный» полупроводник, обладающий многообещающими электронными и оптическими свойствами.

В T2SL, в отличие от сверхрешеток других типов, модуляция краев энергетических зон имеет один и тот же знак, и запрещенные зоны составляющих структуру полупроводников перекрываются частично (рис. 1а), либо не перекрываются вовсе (рис. 1б). В данной работе объектом исследования являлась смещенная T2SL на основе гетероструктуры InAs/GaSb (рис. 1б), в которой дно зоны проводимости InAs лежит ниже потолка валентной зоны GaSb, в результате чего образуется пространственное разделение электронов и дырок в сверхрешетке.

Одной из примечательных особенностей сверхрешетки II типа является наличие энергетических минизон в валентной зоне и зоне проводимости, что дает возможность получить эффективную запрещенную зону T2SL, меньшую по величине, чем у составляющих ее слоев. Такой эффект дает возможность разрабатывать высококачественные ИК ФПУ на основе полупроводников группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, чувствительные в длинноволновом ИК диапазоне (ДВИК).

Эффективную ширину запрещенной зоны T2SL можно изменять в широких пределах за счет изменения толщины слоев или периода сверхрешетки. Параметр постоянной решетки при этом остается постоянным, что позволяет достигать высокой согласованности структуры и уменьшить количество ее дефектов, в отличие от твердых растворов тройных соединений, таких как КРТ. В данной работе была разработана математическая модель расчета величин энергетических краев минизон InAs/GaSb T2SL в зависимости от количества и толщины ее слоев.

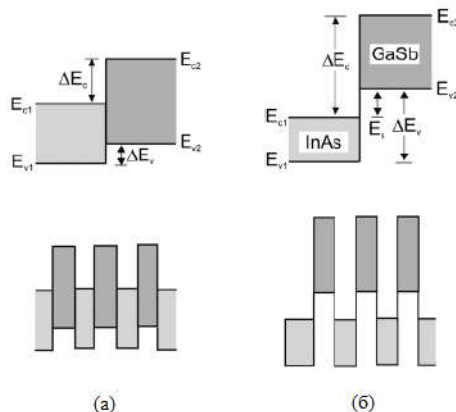


Рис. 1. Энергетическая зонная диаграмма ступенчатой (а) и смещенной (б) сверхрешетки II типа [1].

Литература

1. Rogalski A.W., Kopytko M.E., Martyniuk P.M. Antimonide-based infrared detectors: a new perspective // SPIE, 2018.
2. Razeghi M. Focal plane arrays in type II-superlattice. U.S. Patent No. 6,864,552. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
3. Razeghi M. InAs/GaSb type II superlattices: A developing material system for third generation of IR imaging // Mid-infrared Optoelectronics. 2020, P. 379-413.
4. Rogalski A., Martyniuk P., Kopytko M. Type-II superlattice photodetectors versus HgCdTe photodiodes // Progress in Quantum Electronics. 2019, V. 68, P. 100228.

УДК 537-87

Измерение чирпа с помощью ФМ дискриминатора

Т.О. Базаров^{1,3}, Д.Д. Старых^{1,3}, А.Н. Дорожкин^{2,3}, О.Е. Наний^{1,2,3}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³Т8 НТИЦ

Мы представляем усовершенствованный метод для измерения чирпа периодических сигналов. Для данного метода используется пара оптических фильтров, быстрый фотодетектор и стробирующий осциллограф. Результатом измерений является амплитуда и мгновенная частота поля как функция времени с высоким разрешением.

Наш метод основывается на статье [1], в ней авторы предлагают использовать в качестве частотного дискриминатора разбалансированный интерферометр Маха-Цендера. Мы предлагаем использовать вместо него два амплитудных фильтра с синусоидальными пропусканиями. Функции пропускания должны иметь одинаковый период (обозначенный как FSR для более наглядной аналогии со статьей [1]). Однако функции пропускания сдвинуты друг относительно друга так, что линейные участки пропускания оказываются скрещенными (синусы сдвинуты друг относительно друга на π). С учетом введенных обозначений можно показать, что амплитуда и мгновенная частота измеряемого сигнала могут быть получены по следующим формулам (которые похожи на соответствующие формулы в статье [1]):

$$V_{AM} = \frac{V^+ + V^-}{2}$$
$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \times FSR \times \frac{V^+ - V^-}{V^+ + V^-} \quad (1)$$

где V^+ , (V^-) – это сигналы в напряжениях с положительным наклоном фильтра, V_{AM} и $\Delta\nu$ – восстановленные амплитуда и отклонение мгновенной частоты.

Схема экспериментальной установки изображена на Рис. 1. Мы исследовали сигналы 10Г передатчика. Две разные функции пропускания были получены с помощью программируемого фильтра (FSR = 150 ГГц). Мы также использовали фильтр нижних с частой среза 50 ГГц для фильтрации высокочастотных шумов. Измеренные амплитуда и отклонение мгновенной частоты изображены на Рис. 2. Эти хорошо совпадают с функциями полученными с помощью техники когерентного приема, однако они имеют гораздо более высокое временное разрешение.

Мы также вычислили мгновенную частоту (красная прерывистая линия на Рис.2) из амплитуды V_{AM} и альфа-параметра чирпа ($\alpha_H = -0.65$). Альфа-параметр был измерен с помощью техник описанных в [2, 3].

Таким образом, был предложен метод для измерения амплитуды и отклонения мгновенной частоты периодического сигнала. Наш метод находится в хорошем согласии с другими широко используемыми техниками [2, 3]. Его преимуществом является высокое временное разрешения и короткое время измерения.

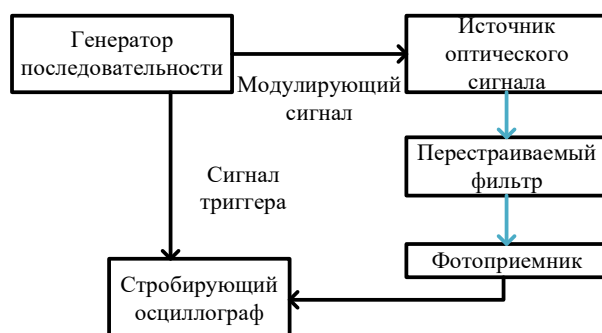


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения чирпа. Синие линии – оптическое волокно, черные – провода.

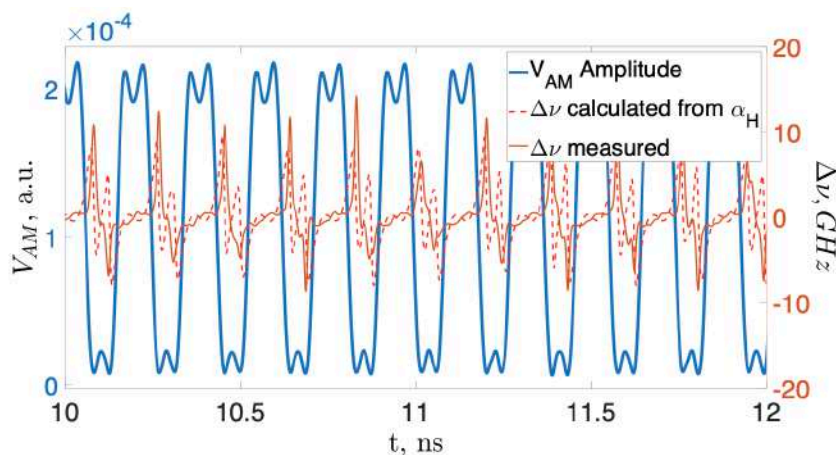


Рис. 2. Амплитуда и отклонение мгновенной частоты сигнала.

Литература

1. R. Saunders, J. King, and I. Hardcastle, "Wideband chirp measurement technique for high bit rate sources," *Electronics Letters*, vol. 30, no. 16, pp. 1336–1338, 1994.
2. F. Devaux, Y. Sorel, and J. Kerdiles, "Simple measurement of fiber dispersion and of chirp parameter of intensity modulated light emitter," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 11, no. 12, pp. 1937–1940, 1993.
3. B. Kowalski, J. Debeau, and R. Boittin, "A simple and novel method for measuring the chirp parameter of an intensity modulated light source," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 11, no. 6, pp. 700–702, 1999.

УДК 621.384

Исследование электрофизических характеристик эпитаксиальных структур GaP методом ECV

В.Е. Гончаров^{1,2}, В.К. Тресак¹, Ю.А. Губайдуллина¹, Е.О. Тренина^{1,2}, А.В. Никонов³

¹ГНЦ РФ АО «НПО «Орион»

²МИРЭА - Российский технологический университет

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Особый интерес для разработчиков современных опико-электронных устройств представляют двухспектральные фотоприемные устройства, работающие как в инфракрасном, так и в ультрафиолетовом диапазоне, что повышает информативность и обеспечивает взаимозаменяемость каналов при сильном солнечном фоне [1]. В частности, фотодиоды на основе широкозонных полупроводниковых материалов типа GaP (фосфид галлия) и GaAs (арсенид галлия) дают уникальную возможность создания на их основе фотоприемных устройств и систем со спектральной чувствительностью в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (200–900 нм).

Фосфид галлия – полупроводниковый материал группы $A^{III}B^V$, практически прозрачный для оптического излучения с длиной волны более 0,5 мкм, эффективный материал для создания фотодиодов с барьером Шоттки, чувствительных в ультрафиолетовой области спектра. Фотодиоды на

основе GaP не требуют применения сложных светофильтров для отсекаания видимого и инфракрасного излучения. По сравнению с более эффективным с точки зрения чувствительности материалом – GaN (нитрид галлия), GaP имеет значительно меньшую стоимость, поэтому он широко применяется в производстве фотодиодов ультрафиолетового диапазона [2].

Фотоприемные устройства на основе GaP, чувствительные в диапазоне 0,2–0,5 мкм, имеют ряд преимуществ по сравнению с серийно выпускаемыми кремниевыми, так как они практически не чувствительны к видимой части спектра, работают при более высокой температуре, обладают большей радиационной стойкостью, имеют широкий динамический диапазон и т.д. Перспективным направлением является разработка двухканального фотоприёмного устройства с фоточувствительными элементами, работающими в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах, при этом реализованным интегрально на одной подложке [3]. Однако это требует высокой прецизионности и отработанности технологических процессов, которые в свою очередь подразумевают необходимость применения комплекса современного аналитического оборудования.

Одними из важнейших характеристик фоточувствительного полупроводникового материала, на основе которого формируются фотодиоды, являются электрофизические характеристики. В частности, к ним относится распределение концентрации носителей заряда по толщине эпитаксиальных слоев, которое оказывает прямое влияние на однородность параметров и работоспособность фотоприемного устройства в целом. Поэтому перед разработчиками современных оптоэлектронных устройств остро стоит вопрос совершенствования методик контроля характеристик фоточувствительных материалов и гетероэпитаксиальных структур на их основе.

Альтернативой давно известным и применяемым методам контроля электрофизических характеристик, таким как методы Холла и вольт-фарадных характеристик (CV) является электрохимическое вольт-фарадное профилирование (ECV), позволяющее определять распределение концентрации носителей заряда по глубине (вплоть до десятков мкм) за счет применения специального электролита. В данном методе распределение концентрации свободных носителей заряда по глубине полупроводникового материала определяется с помощью выражений теории барьера Шоттки и асимметричного p–n перехода (применительно к границе раздела электролит–полупроводник) [4].

Целью данной работы являлось исследование распределения концентрации носителей заряда в образцах GaP при комнатной температуре с помощью ECV-профилометра. По исходным данным исследуемые образцы имели следующую структуру: эпитаксиальный слой GaP n-типа проводимости (концентрация $N \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), выращенный на высоколегированной подложке GaP p-типа проводимости (концентрация $N \sim 10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$), после эпитаксии было проведено ионное легирование эпитаксиального слоя (рис. 1а).

При проведении исследований для создания барьера Шоттки и травления слоев применялся электролит EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота : этилендиамин : деионизованная вода) и специальное уплотнительное кольцо (обеспечивает площадь контакта $A = 0,1 \text{ см}^2$). Полученный экспериментальный ECV-профиль концентрации носителей заряда в структуре на основе GaP приведен на рис. 1б.

На концентрационном профиле отчетливо различимы три области: 1 – область легирования эпитаксиального слоя с характерным пиком концентрации; 2 – область, соответствующая эпитаксиальному слою GaP; 3 – область высоколегированной подложки GaP. При этом стоит отметить, что отсутствие резких ступенек при переходе от слоя к слою связано с особенностями ECV-метода [5].

Проведенное исследование показало применимость электрохимического вольт-фарадного профилирования в части контроля распределения концентрации носителей заряда в легированных эпитаксиальных структурах GaP, выращенных на монокристаллических подложках GaP, что обосновывается высокой степенью корреляции исходных данных о структуре образцов от технологов и полученных экспериментальных ECV-распределений. Таким образом, данный метод является эффективным дополнением к существующим методикам входного и межоперационного контроля фоточувствительных материалов и структур.



Рис. 1. Эпитаксиальная структура на основе GaP:
а) топология структуры; б) экспериментальный ECV-профиль.

Литература

1. Болтарь К.О., Полунеев В.В., Яковлева Н.И. и др. Исследование двухспектрального многорядного фотоприемного устройства на основе ГЭС КРТ // Прикладная физика. 2011. № 2. С. 73.
2. Добровольский Ю.Г. Фотодиод на основе GaP с повышенной чувствительностью в коротковолновой области УФ-спектра // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2012. № 5. С. 31.
3. Будтолаев А.К., Хакушиев П.Е., Чинарёва И.В. Фотодиод на основе GaP для среднего ИК-диапазона // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 47.
4. Goncharov V.E., Nikonov A.V., Batmanovskaya N.S., et al. Limitations of Control of Electrophysical Characteristics of Quantum-Size Structures by Electrochemical Capacitance–Voltage Profiling // Journal of Communications Technology and Electronics. 2020. Vol. 65. No. 3. P. 311.
5. Гончаров В.Е., Никонов А.В., Ильясов А.К., Арич О.Д. Определение толщины эпитаксиальных слоев гетеропары AlGaAs/GaAs методом электрохимического вольт-фарадного профилирования // Прикладная физика. 2019. № 3. С. 61.

УДК 621.383.4

Математическая модель длинноволновой границы чувствительности фотодиодов на основе МЛЭ и ЖФЭ ГЭС КРТ

А.В. Никонов¹, Р.В. Давлетшин^{1,2}, В.С. Ковшов^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

² ГНЦ РФ АО «НПО «Орион»

В данной работе разработана математическая модель длинноволновой границы чувствительности фотодиодов на основе гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) на тройных твердых растворах кадмий-ртуть-теллур (CdHgTe, КРТ). Модель позволяет прецизионно оценить температурную зависимость длинноволновой границы чувствительности фотодиода на широком диапазоне составов фоточувствительного материала. Кроме того, в расчет принимается метод выращивания полупроводниковой структуры: получена зависимость длинноволновой границы от состава материала и температуры измерений для структур, выращенных методами молекулярно-лучевой и жидкофазной эпитаксии. Применение данной модели в технологии изготовления матриц фоточувствительных элементов [1-3] позволяет добиться повышенной точности вычисления параметров спектральной характеристики фотоприемного устройства (ФПУ) на ранних этапах изготовления.

За основу расчетов взята каноническая зависимость ширины запрещенной зоны КРТ от состава материала и температуры измерений, полученная в работе [4]:

$$E_g = -0,302 + 1,93x - 0,810x^2 + 0,832x^3 + 5,35 \cdot 10^{-4}(1-2x) \left(\frac{-1822 + T^3}{255,2 + T^2} \right),$$

где E_g – ширина запрещенной зоны (эВ), x – состав тройного твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ (мол.дол.), T – температура измерений (К). Данная формула является более адаптированной к исследованиям спектральных характеристик фотодиодов на основе ГЭС КРТ, так как в ней учитывается нелинейность ширины запрещенной зоны при температурах ниже 100 К.

Из данной зависимости получено универсальное распределение длинноволновой границы чувствительности фотодиодов (cut-off length) при различных значениях состава материала и температурах измерений, не зависящее от типа эпитаксии слоистой структуры. Данная модель не позволяет провести оценку влияния способа выращивания полупроводниковой структуры на температурную зависимость длинноволновой границы чувствительности в силу своей универсальности. При этом, как показал ряд исследований [3-4], при различных методах выращивания полупроводникового материала (жидкофазная и молекулярно-лучевая эпитаксия) динамика изменения длинноволновой границы чувствительности фотодиодов отличается.

Для получения уточненных значений длинноволновой границы чувствительности при различных температурах реализован метод пакетного градиентного спуска по числовым коэффициентам расчетной модели. Метод включал в себя вычисления минимума функционала среднеквадратичной разности между расчетной моделью и эмпирически полученными значениями длинноволновой границы чувствительности. Эмпирическая база получена из результатов измерения спектральных характеристик чувствительности матриц фоточувствительных элементов на основе гетероэпитаксиальных структур (ГЭС) КРТ: в расчетах использовались данные, полученные при температуре измерений 77 К для 37 фотомодулей на основе структур CdHgTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), и 42 фотомодулей на основе структур CdHgTe, выращенных методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ).

Результаты проведенных расчетов позволили установить уточненную зависимость длинноволновой границы чувствительности фотомодулей на основе ГЭС КРТ, выращенных методами МЛЭ и ЖФЭ, от состава тройного твердого раствора КРТ и температуры измерений. Проведено исследование динамики изменения длинноволновой границы чувствительности фотодиодов для различных составов рабочего фоточувствительного слоя на широком температурном диапазоне. На рисунках 1 и 2 показаны температурные зависимости длинноволновой границы чувствительности фотомодулей на основе ГЭС КРТ различного типа составов 0,2 и 0,3 мол.дол., чувствительных в спектральных диапазонах чувствительности 8-12 и 3-5 мкм соответственно.

Полученные результаты позволяют повысить качество входного и межоперационного контроля гетероэпитаксиальных структур на основе КРТ и существенно оптимизировать производственный цикл по изготовлению и производству матричных фотоприемных устройств, чувствительных в ИК-диапазоне.

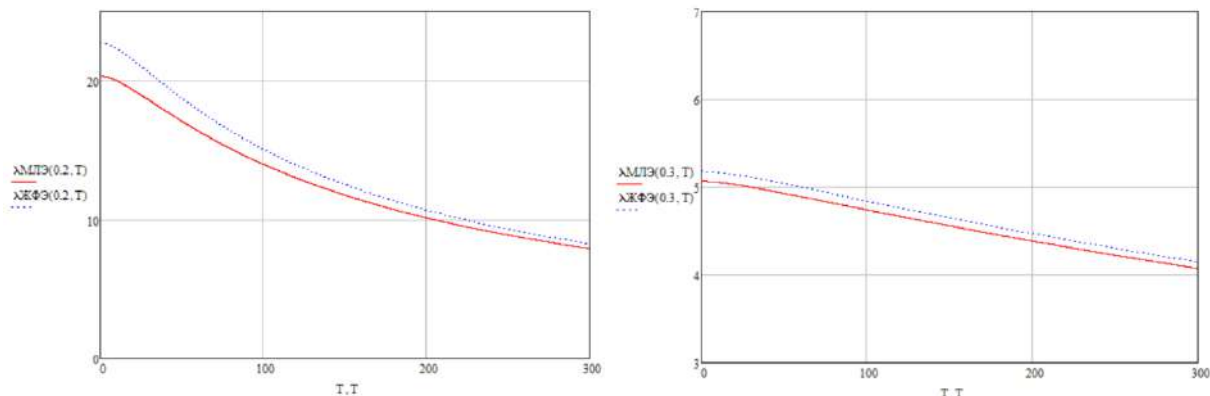


Рис. 1. Температурная зависимость длинноволновой границы спектральной характеристики чувствительности при составах 0,2 и 0,3 мол.дол.

Литература

1. Давлетшин Р.В., Лазарев П.С., Никонов А.В., Корнеева М.Д. Исследование пространственного распределения спектральной фоточувствительности матричных фотоприемных устройств из КРТ // Прикладная физика. 2016. № 4. С. 63.
2. Никонов А.В., Болтарь К.О., Яковлева Н.И. Исследование характеристик спектральной чувствительности фотодиодов на основе гетероэпитаксиальных структур КРТ // Прикладная физика. 2012. № 3. С. 70.
3. Patrashin A.I., Kovshov V.S., Nikonov A.V., Burlakov I.D. LMethod for measuring the absolute spectral response of infrared photodetector arrays // Journal of Communications Technology and Electronics. 2020. Vol. 65. No. 3. P. 321.
4. Seiler D.G., Lowney J.R., Littler C.L., Loloee M.R. Temperature and composition dependence of the energy gap HdCgTe by two phonon magnetoabsorption techniques // J. Vac. Sci. Technol. 1990. Vol A8. P. 1237.

Метод цифровой коррекции сигналов многорядных фотоприемных устройств для регистрации малоразмерных объектов

В.А. Стрельцов^{1,2}, В.В. Абилов³, С.О. Филиппов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО «НПО «Орион»

³З МИРЭА – Российский технологический университет

В работе предложено техническое решение, позволяющее обеспечить расширенный динамический диапазон в совокупности с высоким отношением сигнал/шум, пространственным разрешением и минимальными искажениями формы выходных сигналов от малоразмерного объекта. Определены рациональные параметры корректирующих рекурсивных фильтров первого и второго порядка. Показано, что рекурсивный фильтр первого порядка с рациональным набором параметров позволяет уменьшить величину отрицательного выброса импульсного отклика с 26,8 % до 11 % (снизить искажения) при увеличении ширины отклика на 34 %, а также повысить отношение сигнал/шум на 9 %. Показано, что рекурсивный фильтр второго порядка с рациональным набором параметров позволяет уменьшить величину отрицательного выброса импульсного отклика с 26,8 % до 11 % (снизить искажения) при увеличении ширины отклика на 35 %, а также повысить отношение сигнал/шум на 36 %. Показано, что согласованный фильтр позволяет повысить отношение сигнал/шум на 68 % при увеличении ширины отклика на 51 % и дополнительном искажении импульсного отклика.

Проведена классификация каналов ФПУ по спектральной плотности мощности шума на 5 основных групп. Показано, что рекурсивный фильтр второго порядка с рациональным набором параметров позволяет увеличить отношение сигнал/шум (в предположении отсутствия разброса вольтовой чувствительности), «малозумящих» каналов на 34 % (группа 1), а «шумящих» каналов на 42–84 % (группы 3–5). В случае каналов с существенным шумом вида 1/f отношение сигнал/шум увеличилось на 11 %. В среднем данный фильтр повышает отношение сигнал/шум на 39 %.

Литература

1. *Смит Стивен. Цифровая обработка сигналов.* Практическое руководство для инженеров и научных работников. – М.: Додэка-XXI, 2012.
2. *Стрельцов В. А., Козлов К. В., Смирнова О. Д.* Оптимизация частотной характеристики многорядных фотоприемных устройств для регистрации малоразмерных объектов // *Успехи прикладной физики.* 2018. Т. 6. № 6. С. 526.

Обеспечение надежности элементов и компонентов радиоэлектронных систем

К.М. Рыцев

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)

Изучены методы обеспечения надёжности элементов и компонентов радиоэлектронных систем, а именно роль ускоренных испытаний интегральных схем. В настоящее время продукция микроэлектронной промышленности стала неотъемлемой частью жизни человека. Анализ функциональных операций при обращении интегральных схем (ИС) должен надёжно характеризовать продолжительность их безотказной работы, что позволит создать не только высоконадежную электронную аппаратуру, но и позволит избежать ущерба, часто стоящего человеческих жизней.

Расчет надежности ИС проводится методом ускоренного испытания ресурса при повышенных температурах. Заявленная цель тестирования состоит в том, чтобы имитировать работу устройства при повышенных температурах и напряжениях, превышающих номинальное рабочее напряжение, для обеспечения достаточного ускорения имитации в течение многих лет работы при температуре окружающей среды (обычно + 55 ° С). Данные, полученные из тестов, традиционно переводятся на более низкую температуру с использованием ускоряющей температурной модели Аррениуса:

$$AF = \frac{\lambda_{Test}}{\lambda_{Field}} = \exp \left[\left(\frac{-E_a}{k} \right) \left(\frac{1}{T_{Test}} - \frac{1}{T_{Field}} \right) \right],$$

здесь E_a – энергия активации в электронвольтах (эВ), k – постоянная Больцмана ($8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К), T_{Test} – абсолютная температура испытания (К), T_{Field} – абсолютная температура системы (К), λ_{Test} – интенсивность отказов при температуре тестирования, λ_{Field} – интенсивность отказов при температуре реальных условий эксплуатации. [1]

Приведена формула для определения интенсивности отказов:

$$Failure\ rate = \frac{X^2}{2 \cdot N \cdot H \cdot At},$$

здесь X^2 – хи квадрат распределение, значение которое зависит от количества отказов и доверительных интервалов, N – количество тестируемых образцов, H – время испытания, At – ускоряющий фактор. [2]

Установлено, что интенсивность отказов, зависит только от количества тестовых образцов, без учета различий в технологии производства, механизмах отказов, ускоряющих факторах и т. д. Такой расчет интенсивности отказов, носит только количественный характер и не может в полной мере дать оценку, реальной надежности того или иного изделия.

Литература

1. *Edward J. Wyrwas and Joseph B. Bernstein* Quantitatively Analyzing the Performance of Integrated Circuits and Their Reliability. // IEEE Instrumentation & Measurement Magazine February 2011. P. 24.
2. *Романов В.* Количественная оценка надежности интегральных схем по результатам форсированных испытаний. // Электронные компоненты и системы 2003 октябрь № 10 (74). с. 48.

УДК 621.383.4

Определение электрофизических параметров материалов группы нитридов экспериментальными методами с учетом модели зонных состояний

В.А. Улькаров^{1,2}, Н.И. Яковлева¹

¹ГНЦ РФ АО «НПО «Орион»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В работе предложены методы определения концентрации и подвижности носителей заряда в материалах p - и n -типа проводимости группы нитридов, которые включали: метод Холла, метод Ван-дер-Пау, и модель расчета с учетом зонных состояний. Требования к экспериментальным образцам включали однородность, изотропность, непрерывность поверхности и возможность изготовления точечных контактов. Дана оценка положения дополнительных акцепторных и донорных уровней, аккумулирующих носители заряда, с помощью зонной модели.

Из-за наличия примесей и дефектов в полупроводниковых соединениях группы нитридов имеются сложности с определением концентрации носителей заряда. Различные центры дефектообразования, которые присутствуют в нитридах проявляют доноро- и акцепторо-подобное поведение. В зонной структуре проявляются дополнительные акцепторные и донорные уровни, аккумулирующие носители заряда, связанные с собственными дефектами, которые включают: антисайты, вакансии, комплексы и дислокации [1]. Имеются также сложности точной оценки их положения.

Из-за высоких значений концентраций носителей заряда для полупроводников группы нитридов характерным является вырождение как в материалах p -, так и в материалах n -типа проводимости, что необходимо учитывать при проектировании приборов и расчете их параметров. Так в случае вырожденного полупроводника n -типа, уровень Ферми является не функцией температуры, а скорее функцией только концентрации [2].

Для определения подвижности и концентрации используются как традиционные методы: метод Холла и метод Ван-дер-Пау, так и методы, связанные с зонной структурой материала.

Метод Холла показан на рис. 1. Данный метод используется для определения концентрации и подвижности носителей заряда образцов с простой геометрией, но не подходит для сложных, нестандартных конфигураций. Сложности с измерением параметров объясняются отсутствием хороших омических контактов даже при комнатной температуре, не говоря о низких температурах.

Для определения концентрации основных носителей и подвижности также используется произвольная геометрия Ван-дер-Пау, которая показана на рис. 2. В данном методе не требуются точные геометрические размеры, за исключением толщины измеряемого слоя.

В работе предложены выражения для определения коэффициента Холла, концентрации, подвижности с учетом экспериментальных данных измерений, которые применимы к методам Холла и Ван-дер-Пау, а также поправочные коэффициенты выше указанных методов.

Данные измерений сравнивались с расчетной моделью, учитывающей температурные зависимости концентрации электронов и дырок и различную степень их компенсации в материалах группы нитридов.

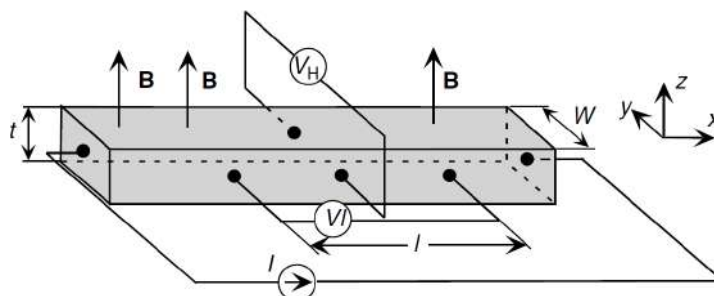


Рис. 1. Образец Холла, используемый для измерения подвижности и концентрации носителей заряда.

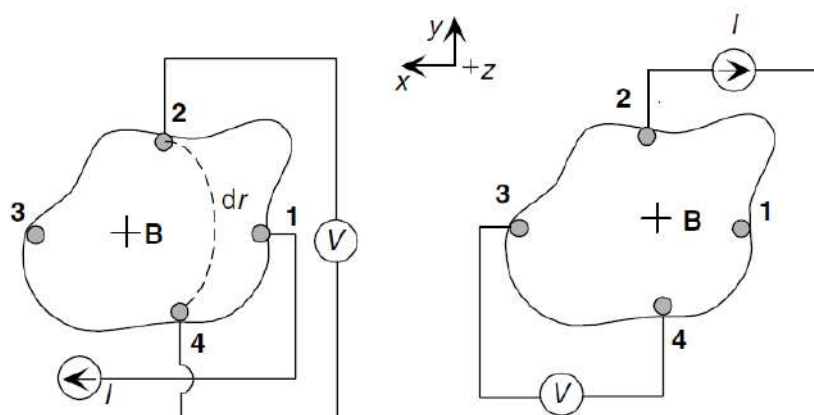


Рис. 2. Произвольная геометрия Ван-дер-Пау в режимах измерения удельного сопротивления (справа) и Холла (слева), используемая для измерения концентрации и подвижности основных носителей заряда в эпитаксиальных слоях, обычно выращенных на подложках с высоким удельным сопротивлением.

Литература

1. *Hadis M.* Handbook of nitride semiconductors and devices / Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. 129 p.
2. *Landsberg P.T.* A note on the Theory of Semiconductors // Proc. of Phys. Soc. 1952. Vol. 65. No 8. P. 604.

УДК 535.323

Оптические свойства гетероструктур с квантовыми ямами на основе AlGaAs/GaAs

А.М. Косякова^{1,2}

¹ГНЦ РФ АО «НПО «Орион»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Данная работа посвящена моделированию спектров пропускания и отражения слоистых структур, в частности гетероструктур с квантовыми ямами на основе AlGaAs/GaAs. По виду спектра определяются оптические свойства приемников.

Подробно рассматриваются электронно-оптические свойства полупроводниковых твердых растворов на основе Al_xGa_{1-x}As во всем диапазоне составов, включая бинарные соединения, их формирующие. Для данных материалов приводится электронное строение зон, оптические константы и

дисперсия для ИК спектрального диапазона, а также обсуждается их взаимосвязь. Для построения спектров используется метод матрицы переноса.

Разработана численная модель для расчета спектров пропускания и отражения различных структур на основе гетеропары AlGaAs/GaAs с использованием метода матрицы переноса [1,2], где расчет показателя преломления рассчитывался по формуле Селмейра [3] и с помощью соотношения Крамерса-Кронига [4]. Написано программное обеспечение. На его основе проведено моделирование спектров пропускания и отражения для одиночных эпитаксиальных слоев твердого раствора $Al_xGa_{1-x}As$ во всем диапазоне составов, для сложных МГЭС, содержащих десятки слоев различного материала, но не являющиеся квантово-размерными объектами, например, брэгговские зеркала на основе гетеропары AlAs/GaAs. Проведено моделирование структур с квантовыми ямами и фотоприемной QWIP структуры. Измерены спектры отражения и пропускания МГЭС на установке Bruker Vertex 80, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии в АО «НПО «Орион» в спектральном диапазоне 2–15 мкм.

В качестве экспериментальных образцов выбраны гетероструктуры на основе AlGaAs и GaAs, в том числе с квантовыми ямами. Первый образец представляет собой слой AlGaAs (1 мкм), выращенный на подложке GaAs (350 мкм). Поверх слоя AlGaAs нанесен тонкий слой GaAs (10 нм). На рис. 1а продемонстрировано сравнение теоретического и экспериментального результата. Второй – многослойная структура с периодически чередующимися 25 парами слоев AlAs и GaAs (86 и 71 нм соответственно), выращенных на подложке GaAs (350 мкм). На рис. 1б показаны спектры отражения структуры для теории и эксперимента. Для третьего образца была выбрана структура с семью квантовыми ямами и восемью барьерами. Толщина слоев 5 и 100 нм соответственно. На рис. 2 изображено сравнение спектров пропускания: рассчитанного с помощью модели и построенного на основе экспериментальных данных.

В заключение можно сказать, что, во-первых, полученные результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными и путем варьирования параметров эпитаксиальных слоев в численной модели удается достигать хорошего согласия положений максимумов и минимумов в спектрах, тем самым определяя параметры выращенных структур. Во-вторых, полученные результаты были использованы при отработке технологии эпитаксиального выращивания структур для матричных фотоприемных устройств на основе множественных квантовых ям, из которых на данный момент изготавливаются МФПУ.

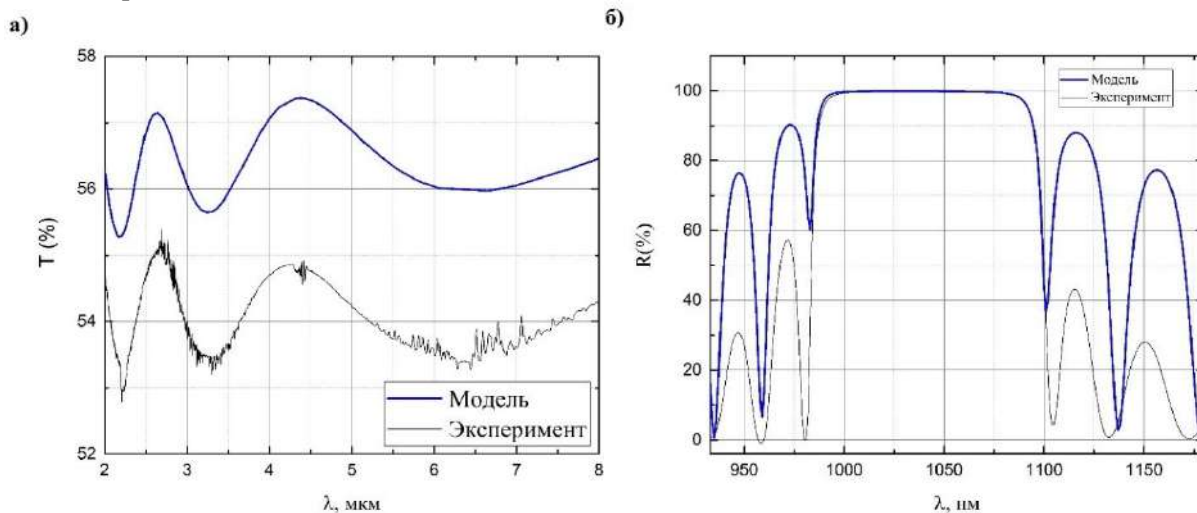


Рис. 1. а) Спектры пропускания структуры с одним слоем твердого раствора AlGaAs на подложке GaAs; б) Спектры отражения брегговского зеркала: сплошной черной линией – измеренный спектр, сплошной синей линией – смоделированный спектр

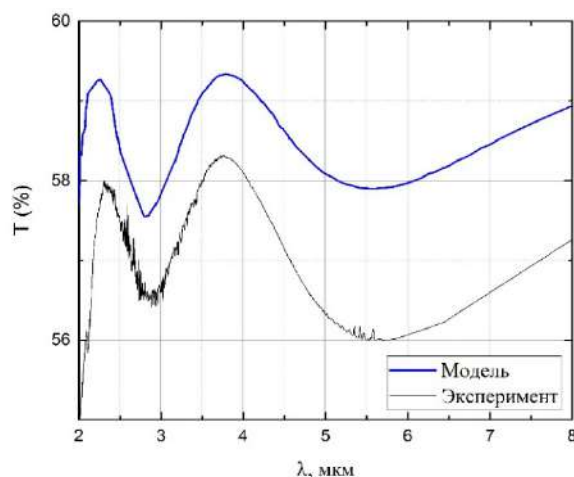


Рис. 2. Спектры пропускания структуры с квантовыми ямами: сплошной черной линией – измеренный спектр, сплошной синей линией – смоделированный спектр

Литература

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. С. 69.
2. Gerard A., Burch J.M. Introduction to Matrix Method in Optics. London: JohnWiley&Sons, 1994. p. 26.
3. Boyd J.T., Theory of parametric oscillation phase matched in GaAs thin-film waveguides // IEEE J. Quantum Electron. 1972. V. 8, N 10. P. 788-796.
4. Adachi S. Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, AlxGa1-xAs, and In1-xGaxAsyP1-y // J. Appl. Phys. 1989. No. 66. P. 6030-6040.

УДК 621.384

Особенности изготовления индиевых микроконтактов для фотоприемных модулей по lift-off технологии

А.Д. Кузнецова^{1,2}, М.В. Седнев¹

¹ГНЦ РФ АО «НПО «Орион»

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

«Lift-off» процесс – это способ производства микроструктур целевого материала на поверхности подложки (пластины) с использованием жертвенного материала (фоторезист). Данная технология используется при производстве индиевых микроконтактов для соединения больших интегральных схем (БИС) и фотодиодных матриц [1]. Целью исследования является выбор оптимальных способов получения микроконтактов для изготовления гибридных сборок фотоприемных модулей по lift-off технологии.

«Lift-off» процесс позволяет исключить травление напыленного слоя через маску фоторезиста, которое не может обеспечить достаточной точности из-за изотропии процесса растворения металла [2]. Поэтому минимальное расстояние между микроконтактами не может быть меньше толщины слоя металла. Кроме этого, из-за неоднородного травления по площади трудно изготовить микроконтакты с одинаковыми размерами вершины на пластинах более 4÷5 см².

Данная технология делает возможным формирование элементов топологии из химически инертных материалов, а также исключает воздействие на поверхность основы жидкостных реагентов, применяемых при формировании элементов топологии прямым травлением. Для ее реализации необходим отрицательный наклон маски фоторезиста, обеспечивающий область тени, образуемой верхней частью маски для доступа растворителя к жертвенному слою, при условии, что толщина напыляемого покрытия меньше слоя фоторезиста [3].

Для эксперимента были использованы пластины кремния, прошедшие стандартные технологические операции химической обработки поверхности в органических растворах. На кремниевую пластину наносили центрифугированием негативный фоторезист для формирования маски под взрыв индия. После стандартной фотолитографической обработки пластину разделили на несколько кусков. Слой индия толщиной 5 мкм напыляли испарением на все образцы при остаточном давлении в вакуумной камере $2 \cdot 10^{-4}$ Па со скоростью осаждения 1 мкм/мин в течение 5 минут.

Для получения образцов с позитивным фоторезистом на кремниевую пластину наносили центрифугированием слой фоторезиста ФП-27 при вращении $\omega=1.2$ т.об./мин. Затем напылили молибден толщиной 700\AA и наносили позитивный фоторезист ФП-05 при вращении $\omega=2$ т.об./мин для формирования маски, обеспечивающей плазмохимическое травление молибдена во фторсодержащей плазме и далее фоторезиста в кислородной. Таким способом получали двухслойную маску с отрицательным профилем под взрыв индия. Пластины разделили на несколько кусков для дальнейшего исследования.

Полученные пластины исследовали методом электронной микроскопии после напыления и «взрыва» индия.

Рассмотренные способы имеют свои особенности, преимущества и недостатки.

Позитивный фоторезист имеет на порядок большую разрешающую способность, чем негативный, но после ПХТ молибдена и фоторезиста в окнах остаются следы металла.

Проведенные исследования показали, что жидкостная обработка двухслойной маски в растворе КОН определенной концентрации дает возможность удаления с поверхности кремния остатков продуктов плазмохимического травления. Проведенные эксперименты и полученные в них данные помогли определить технологии, которые уменьшают дефектность и увеличивают процент выхода годных гибридных сборок фотоприемных модулей.

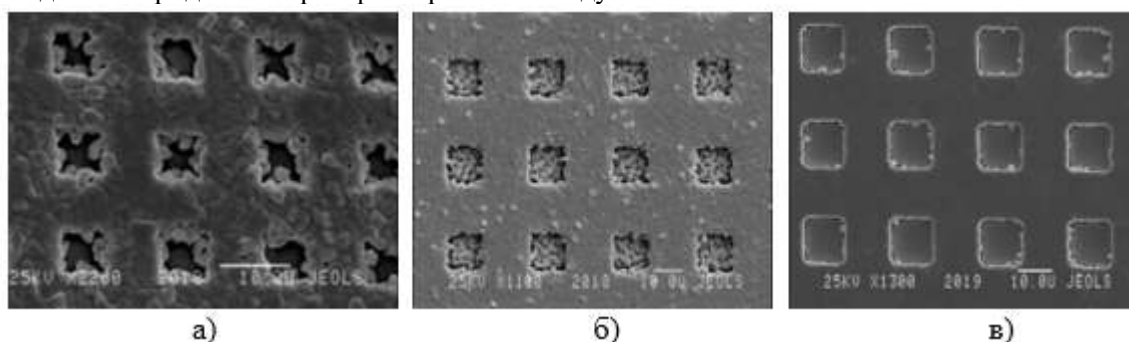


Рис. 1. Микрофотографии поверхности фотодиодной структуры после вакуумного напыления In на пластины: а) с однослойной маской негативного фоторезиста; б) с двухслойной маской позитивного фоторезиста без предварительной обработки в растворе КОН; в) с двухслойной маской позитивного фоторезиста с предварительной обработкой в растворе КОН.

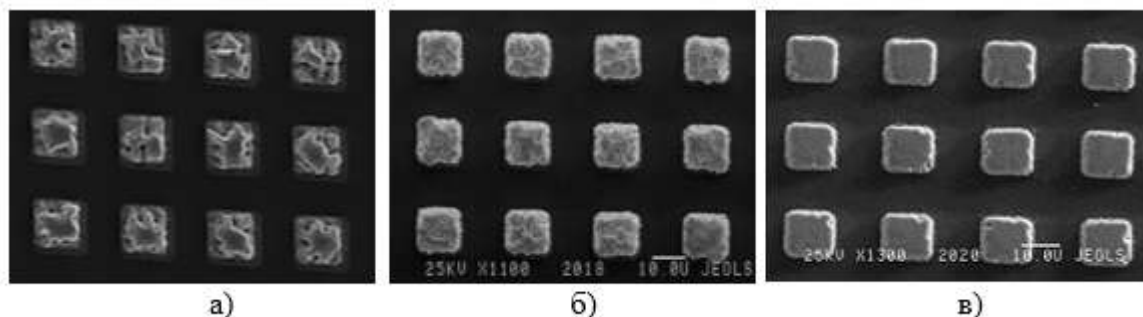


Рис. 2. Микрофотографии поверхности фотодиодной структуры после «взрыва» In: а) с однослойной маской негативного фоторезиста; б) с двухслойной маской позитивного фоторезиста без предварительной обработки в растворе КОН; в) с двухслойной маской позитивного фоторезиста с предварительной обработкой в растворе КОН.

Литература

1. Булаков И.Д., Болтарь К.О., Седнев М.В. Ионно-плазменные процессы в технологии изготовления МФЧЭ из КРТ // Прикладная физика. 2007. № 5. С. 58-62.
2. Седнев М.В., Зубкова Е.Н., Шаронов Ю.П. Модификация поверхности напыленных слоев индия в процессах ионного травления // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 3. С. 350-353.
3. Батырев Н.И., Климанов Е.А., Лисейкин В.П., Надров Д.Р., Седнев М.В. Изготовление индиевых микроконтактов с помощью фоторезиста ФПН-20-ИЗО в БИС считывания фотосигнала // Прикладная физика. 2012. № 6. С. 142-144.

Разработка зондовой станции на чипе для тестирования памяти на основе оксидов гафния

М.М. Соловьянов, П.С. Изюмов

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Данная работа посвящена разработке проекта чипа, задача которого стать зондовой станцией для анализа всех видов энергоэффективной памяти, разрабатываемой в ЦКП МФТИ. Чип чип-тестовая станция для тестирования инновационных энергоэффективных видов памяти [1][2][3] позволит оценивать быстродействие готовых массивов различной памяти, что невозможно на открытой зондовой станции, которая находится в распоряжении исследовательских лабораторий. Помещение тестирующей аппаратуры прямо «на чип» позволяет избежать проблем, связанных с паразитными параметрами зондовых станций, что дает возможность изучать высокочастотные характеристики памяти, а также позволило бы автоматизировать процесс изучения качества выращенной памяти. Поставленные требования достигнуты следующим образом: проект чипа состоит как из массивов памяти, так и из аналогового измерительного блока, информация от которого может в оцифрованном виде поступать в контроллер чипа. Контроллер представляет из себя встроенный микропроцессор, управляющий памятью и измерительными блоками, а также обмениваться информацией, настройками и записанными измерениями с внешним миром через интерфейс SPI. Примерное устройство чипа представлено на рисунке и предполагает контроль/измерение нескольких ядер различной памяти, а также анализаторов отклика с возможностью подключать их как к интересующим нас столбцам выбранного стека, так и к индивидуальным ячейкам. Проект чипа покрывает спектр измерений ячеек, схожий с возможностями тестовой станции B1500A.

Ядро памяти (Test memory array): Представляет собой почти обычное ядро памяти (для примера можно посмотреть ядро DRAM памяти, только с конденсаторами интересующего нас оксида, а также с драйвом (то есть подачей питания) для нижней обкладки. Также, разработан (переключатель) для подключения тестирующей аппаратуры к линиям стоков транзисторов и плейт лайнам. [4]

Измерительная часть (Measuring electronics block): Самая сложная, аналоговая часть, способная подавать стимулы напряжения и тока в необходимые части исследуемого массива (см.рис.2). Реализуется возможность измерения, схожая с B1500A, однако лишенная минусов, связанных с физическими зондами. Измеряются заданные значения напряжений, ёмкостей и токов в диапазоне не ниже 8 бит, для целой линии, или для одной ячейки. Также в проекте есть возможность реализовать запись относительно короткого промежутка измерения, но с хорошим битрейтом в буфер обмена контроллера.

Контроллер чипа (Digital logic): Для управления измерениями прямо на чипе используется микропроцессор, поддерживающий набор инструкций RISC-V, а также необходимая для него оперативная статическая память, память для буфера измерения и внутренняя периферия.

Память. Количество SRAM памяти жестко зависит от того, сколько времени измерений планируется зафиксировать. К примеру, современная SRAM на техпроцессе 90 nm имеет плотность $2 \text{ nm}^2 / \text{M B}$ (3), соответственно даже 2 Мб памяти уже занимает много пространства. Для этого предлагается вынести часть оперативной SRAM памяти контроллера на внешний чип. Рассчитывается записывать единоразово около 200 тысяч тиков измерения во внутренний буфер.

Тактирование (Clock) Для корректной работы управляющей цифровой и измерительной аналоговой электроники требуется реализовать тактирование. Причем, если необходимо проводить измерения с большим битрейтом (большой частотой), то требуется тактирующий сигнал большой частоты. Предлагается два варианта: либо заводить сигнал нужной частоты в чип посредством LVDS, либо посредством подстройки частоты (ФАПЧ) увеличивать частоту обычного тактирующего резонатора.

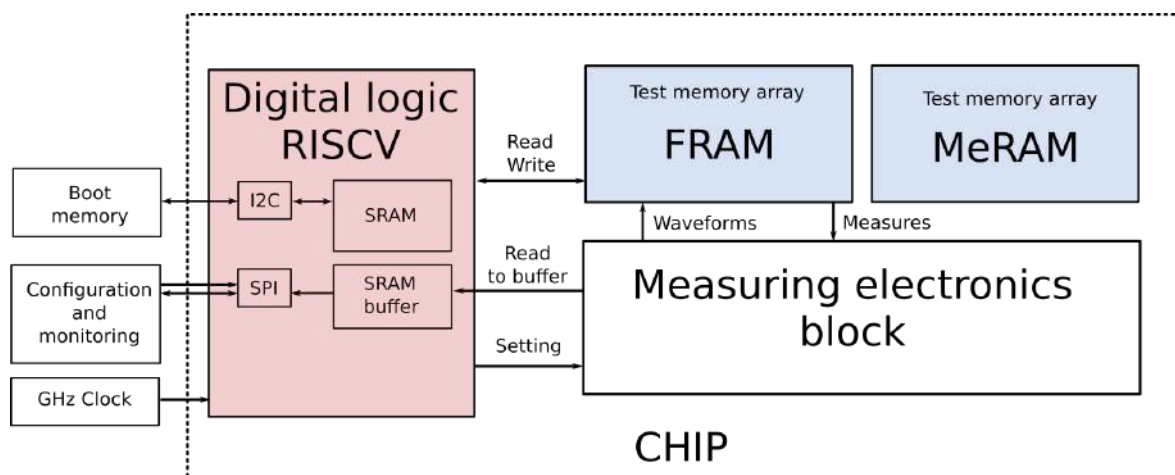


Рис.1 Примерная схема чипа

Литература

1. *Kuzmichev, D.S., Chernikova, A.G., Kozodaev, M.G., Markeev, A.M.* Resistance Switching Peculiarities in Non-filamentary Self-Rectified TiN/Ta2O5/Ta and TiN/HfO2/Ta2O5/Ta Stacks // 2020 Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science
2. *Kozodaev, M.G., Chernikova, A.G., Khakimov, R.R., Markeev, A.M., Hwang, C.S.* La-doped Hf0.5Zr0.5O2 thin films for high-efficiency electrostatic supercapacitors // 2018 Applied Physics Letters
3. *Mikheev, V., Chouprik, A., Lebedinskii, Y., Zenkevich, A., Negrov, D.* Ferroelectric Second-Order Memristor // 2019 ACS Applied Materials and Interfaces
4. *Jürgen Thomas Rickes aus Neuwied* Advanced Circuit Design of Gigabit-Density Ferroelectric Random-Access Memories Diplom-Ingenieur

УДК 621.383.4

Расчет и исследование зонной структуры и коэффициента поглощения InSb

В.С. Ковшов^{1,2}, А.В. Никонов¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО «НПО «Орион»

Задача определения электронных и оптических свойств полупроводниковых материалов и структур на их основе является одной из передовых в процессе разработки и исследования инфракрасных фотоприемных устройств (ИК ФПУ). Из теории твердого тела известно, что эти свойства могут быть рассчитаны, решая стационарное уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(k, r) = E(k) \psi(k, r) \quad (1)$$

Решение уравнения (1) позволяет определить энергетический спектр электрона (зонную структуру) в кристалле, и, следовательно, получить возможность корректно охарактеризовать исследуемый полупроводниковый материал. Расчет зонной структуры полупроводников представляет собой довольно трудную задачу, прежде всего из-за отсутствия аналитического выражения для периодического потенциального поля кристалла. По этой причине методы расчета зонной структуры основываются на анализе экспериментальных данных. Среди них выделяют метод эмпирического псевдопотенциала (ЕРМ).

Этот метод был разработан в 1960-х [1-3] на основе метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ). ЕРМ основан на разложении периодического потенциала $V(r)$ в ряд Фурье по плоским волнам, при этом коэффициенты Фурье могут быть определены эмпирически путем корректировки расчетных параметров кристалла с учетом полученных результатов измерений. В результате задача сводится к решению следующего уравнения:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} |k + K_l|^2 A_{kl} + \sum_h V_{kl-h} A_{kl} = E(k) A_{kl} \quad (2)$$

Ранее в работе [4] был проведен расчет зонных структур некоторых полупроводниковых материалов со структурой алмаза и цинковой обманки, в том числе и антимонида индия (InSb). В данной работе проведено исследование и расчет зонной структуры InSb по методу EPM. На рис. 1 представлены полученные результаты.

Зонная структура, как было указано выше, позволяет определить оптические и электронные свойства полупроводниковых материалов. Среди них большое внимание уделяют коэффициенту поглощения, поскольку он определяет основные фотоэлектрические и спектральные характеристики ИК ФПУ. Коэффициент поглощения пропорционален матричному элементу перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. В работе [5] модель расчета коэффициента поглощения учитывает только прямые межзонные переходы в точках высокой симметрии в k -пространстве. Модель расчета коэффициента поглощения InSb, разработанная в рамках данной работы, учитывает межзонные переходы для всех значений волнового вектора k .

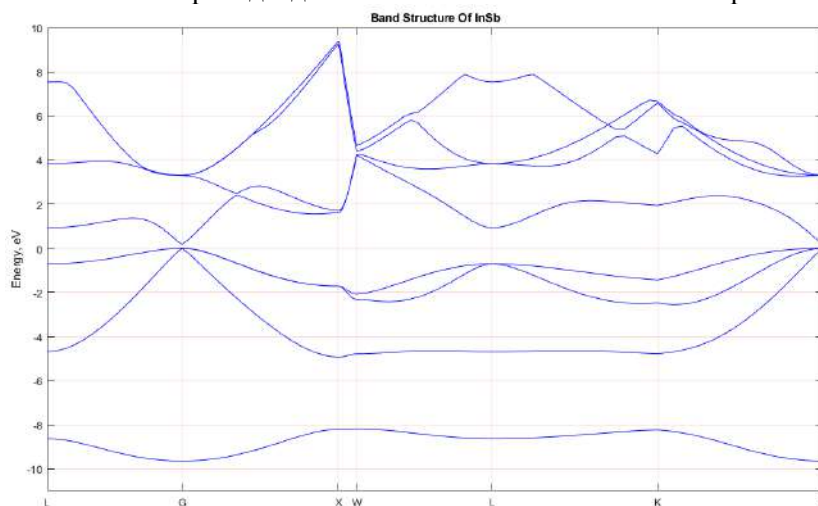


Рис. 1. Зонная структура InSb

Литература

1. Phillips J.C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential // Phys. Rev. 1958, V. 112, №3, P. 685.
2. Phillips J.C., Kleinman L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules // Phys. Rev. 1959, V. 116, № 2, P. 287.
3. Kleinman L., Phillips J.C. Crystal potential and energy bands of semiconductors. III. Self-consistent calculations for silicon // Phys. Rev. 1960, V. 118, № 5, P. 1153.
4. Cohen M.L., Bergstresser T.K. Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures // Phys. Rev. 1966, V. 141, № 2, P. 789.
5. Adachi S. Model dielectric constants of GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb // Phys. Rev. B. 1987, V. 35, № 14, P. 7454.

Секция фотоники

Председатель: О.А. Рябушкин (к.ф.-м.н., эксперт РАН, доцент)

Зам. председателя: А.В. Коняшкин (к.ф.-м.н., с.н.с.)

Секретарь: И.В. Шебаршина

Дата: 25.11.2020 Время: 9:00

УДК 535.341.08

Измерение коэффициента оптического поглощения нелинейно-оптических кристаллов PPLN на длине волны излучения 3 мкм

А.Ю. Остапив¹, И.А. Ларионов¹, А.В. Коняшкин², О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

В течение последних лет бурно развиваются лазерные источники среднего ИК-диапазона (3 ÷ 50) мкм. Излучение в данном диапазоне длин волн находит своё применение в анализе состава газов, медицине, исследовании атмосферы и геодезии. Один из способов получения такого излучения – генерация разностной частоты в нелинейно-оптических (н-о) кристаллах. Однако при высоких мощностях преобразованного лазерного излучения из-за оптического поглощения происходит сильный неоднородный разогрев н-о кристаллов, что может приводить к нарушению условий фазового синхронизма, образованию дефектов и оптическому разрушению.

Стандартизованный метод измерения коэффициентов оптического поглощения – лазерная калориметрия, которая основана на поиске соответствия между экспериментально измеренными кинетиками разогрева образца лазерным излучением и решением нестационарного уравнения теплопроводности. При этом, как правило, температура образца измеряется с помощью внешних датчиков. Основными недостатками такого подхода являются неидеальность теплового контакта датчик-кристалл, а также неконтролируемое поглощение датчиком рассеянного излучения.

Для определения коэффициента оптического поглощения широко используемых кристаллов ниобата лития (LiNbO₃, LN) на длине волны 3 мкм в данной работе использовался метод пьезорезонансной лазерной калориметрии, основанный на понятии эквивалентной температуры [1]. Поскольку все используемые для н-о преобразования кристаллы являются пьезоэлектриками, представляется возможным возбуждать в них механические колебания внешним радиочастотным (РЧ) электрическим полем. При совпадении частоты поля с частотой одной из собственных колебательных мод образца возникает пьезоэлектрический резонанс. Частоты резонансов зависят от температуры. В работе [1] было показано, что в случае однородного разогрева кристалла изменения резонансных частот ΔRf_n в первом приближении линейно зависят от температуры: $\Delta Rf_n(T) = K_{prt} \Delta T$,

где K_{prt} — пьезорезонансный термический коэффициент моды n. В условиях неоднородного разогрева лазерным излучением эквивалентная температура кристалла, определяемая по индуцированному сдвигу резонансных частот, может быть отождествлена с термодинамической температурой кристалла.

Исследуемый кристалл ниобата лития PPLN был периодически полирован (период полирования 30,2 мкм) и имел размеры $2 \times 2 \times 20$ мм³. Источником излучения являлся импульсный линейно поляризованный одномодовый лазер с длиной волны 3,045 мкм (ширина спектра 1,4 нм по уровню –3 дБ) и максимальной средней мощностью 10 Вт. Упрощённая схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.

Торцы PPLN были просветлены на длину волны 3,045 мкм. Кристалл помещался между обкладками конденсатора, которые представляли собой тонкие медные проволоки. На конденсатор,

последовательно соединённый с нагрузочным сопротивлением R, с радиочастотного генератора (РЧГ) подавалось напряжение фиксированной амплитуды. При каждом значении частоты РЧГ синхронным детектором (СД) измерялись фаза φ и амплитуда U_R напряжения на сопротивлении R. Лазерное излучение фокусировалось в центр PPLN, диаметр перетяжки составлял 200 мкм.

Принцип измерения кинетик разогрева исследуемого образца лазерным излучением и определения коэффициентов поглощения α методом пьезорезонансной лазерной калориметрии подробно описан в работе [2]. Были проведены измерения зависимости коэффициента оптического поглощения PPLN от мощности излучения P при различных начальных температурах. Соответствующие зависимости для температур 290 К и 343 К представлены на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** (а) и рис. 2 (б) соответственно.

При измерении полной кинетики разогрева PPLN было установлено, что зависимость температуры кристалла от времени не описывается одной экспонентой, что может быть обусловлено неоднородным разогревом кристалла. На рис. 3 (а) представлена аппроксимация одной и двумя экспонентами измеренной кинетики эквивалентной температуры PPLN при облучении мощностью 9 Вт. Величина перегрева PPLN ~ 3 К. Кроме того, с помощью тепловизора было установлено, что торцы PPLN разогреваются сильнее центральной области на 7–9 К (рис. 3 (б)).

Таким образом, впервые методом пьезорезонансной лазерной калориметрии был определён коэффициент оптического поглощения кристалла PPLN на длине волны излучения 3,045 мкм. Коэффициент оптического поглощения $\alpha = (1,15 \pm 0,15) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ в пределах погрешности не зависит от начальной температуры PPLN в диапазоне 293–343 К и мощности излучения в диапазоне 0.2 – 10 Вт.

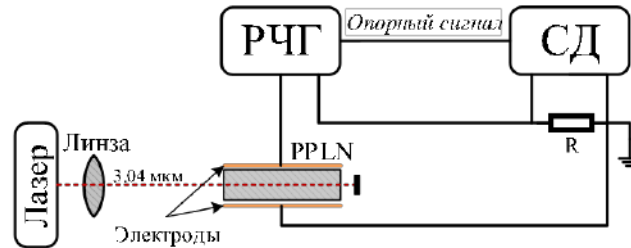


Рис. 3. Упрощённая схема экспериментальной установки

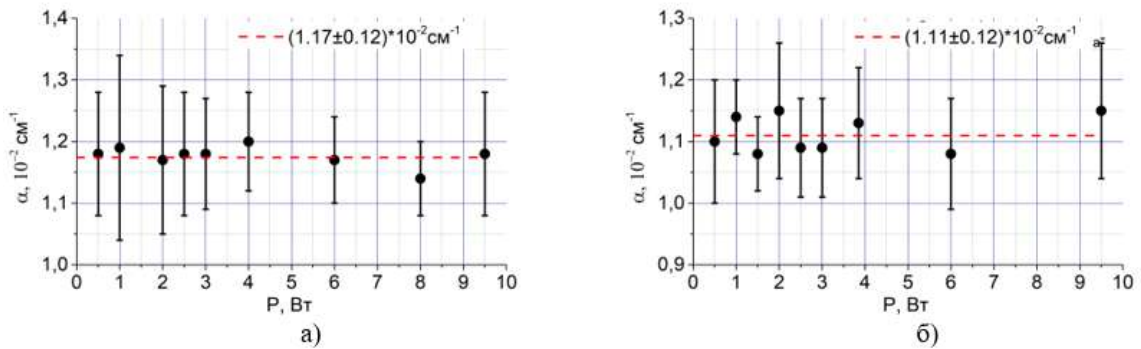


Рис. 4. Зависимости коэффициента оптического поглощения PPLN от мощности излучения на длине волны 3,045 мкм при начальных температурах кристалла 290 К (а) и 343 К (б).

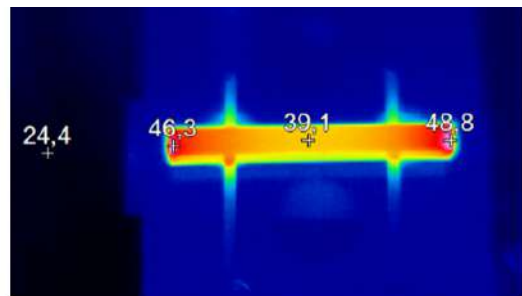
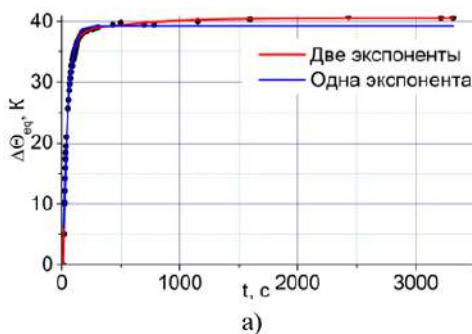


Рис. 3. а) – Кинетика разогрева PPLN излучением мощностью 9 Вт (аппроксимация одной и двумя экспонентами), б) – Термограмма PPLN при мощности излучения 9 Вт с указанием температуры в градусах Цельсия в некоторых точках

Литература

1. *Ryabushkin O.A. [et al.] Equivalent temperature of nonlinear-optical crystals interacting with laser radiation // Journal of the European Optical Society-Rapid publications. 2011. V. 6. P. 11032.*
2. *Pigarev A.V. [et al.] Impedance spectroscopy for measuring low optical absorption coefficients of nonlinear optical crystals // Proc. of SPIE. 2016. V. 9894. P. 98941T.*

УДК 535.361

Измерение коэффициентов рассеяния и поглощения кремнийорганических полимеров, используемых в волоконной оптике

Р.И. Исмаилова^{1,2}, Н.В. Коваленко^{1,2}, И.О. Храмов¹, Р.И. Шайдуллин², О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Одним из основных факторов, ограничивающих оптическую мощность волоконных лазеров, является термическая деградация защитной полимерной оболочки световода. Материалом такой оболочки часто являются кремнийорганические полидиметилсилоксановые эластомеры, температура деградации которых лежит в области 80 °С – 170 °С.

Ранее [1] было обнаружено, что поглощение рассеянного излучения и излучения фотолюминесценции в полимерной оболочке активных волокон приводит к дополнительному разогреву наряду с квантовым дефектом. Кроме того, были проведены измерения спектров пропускания полимеров в ближнем инфракрасном диапазоне. Были обнаружены многочисленные пики поглощения в спектральных областях, соответствующих рабочим диапазонам длин волн излучения распространенных волоконных лазеров.

Для ряда применений в волоконной оптике также используются полимеры с добавлением металлического порошка. Это позволяет повысить теплопроводность таких материалов и, как следствие, усилить теплоотвод. Кроме того, это приводит к значительному росту коэффициента рассеяния оптического излучения, что позволяет достичь равномерного рассеяния излучения в среде и, следовательно, равномерного распределения тепловой нагрузки. Однако, такие полимеры обладают рядом недостатков, одним из которых является рост коэффициента поглощения оптического излучения.

В данной работе мы представляем новый метод измерения коэффициентов рассеяния и поглощения оптического излучения, а также коэффициента анизотропии рассеяния в кремнийорганических полимерах. Данный метод, основанный на использовании интегрирующих сфер, широко используется для определения оптических свойств различных сильно рассеивающих биологических тканей [2]. Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Образец полимера помещался между двух интегрирующих сфер S_R и S_T на пути коллимированного пучка излучения итербиевого волоконного лазера с длиной волны 1064 нм. Прошедшее сквозь образец, а также рассеянное вперед и назад излучение попадало в соответствующие интегрирующие сферы и детектировалось фотоприемниками D_T и D_R . Новизна данного метода заключается в том, что в ходе измерений образец перемещался вдоль вертикальной оси, что позволяло получить зависимость оптической мощности излучения, попавшего в интегрирующие сферы, от расстояний L_T и L_R для более точного определения исследуемых параметров.

Для определения коэффициентов рассеяния и поглощения решалась прямая задача распространения света в мутной среде, которая может быть описана основным уравнением транспортной теории:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I(\vec{r}, \vec{s}, t)}{\partial t} = -(\vec{s}, \nabla I(\vec{r}, \vec{s}, t)) - \mu_t I(\vec{r}, \vec{s}, t) + \mu_s \int_{4\pi} p(\vec{s}, \vec{s}') I(\vec{r}, \vec{s}', t) d\omega' + \varepsilon(\vec{r}, \vec{s}, t) \quad (1),$$

где I – яркость излучения в точке с радиус-вектором \vec{r} , μ_t – коэффициент ослабления, т.е. сумма коэффициентов рассеяния μ_s и поглощения μ_a , p – фазовая функция рассеяния, ε – функция,

описывающая источник излучения, \vec{s} – направление распространения излучения, $d\omega'$ – телесный угол с вектором нормали \vec{s}' . Кроме того, из модели определяется коэффициент анизотропии рассеяния g , численно равный среднему косинусу угла рассеяния.

Задача распространения света в образце решалась численно с использованием метода Монте-Карло, основанного на пошаговой симуляции распространения фотонов. На каждом шаге фотоны перемещались на расстояние, обратно пропорциональное коэффициенту ослабления, при этом их число уменьшалось пропорционально коэффициенту поглощения. Также учитывалось рассеяние фотонов на случайный угол θ в соответствии с фазовой функцией p , в качестве которой была выбрана функция Хенги-Гринштейна.

Мы исследовали два кремнийорганических полимерных образца: относительно прозрачный чистый полимер толщиной 10 мм и полимер с добавлением алюминиевого порошка толщиной 1 мм. Данные полимеры используются в волоконной оптике в качестве покрытия активных волокон и наполнителей волоконных блоков и волоконных сварочных соединений, соответственно. Измеренные зависимости мощности прошедшего излучения от расстояния до образца показаны на рис. 2. Величины рассеянного назад излучения для данных образцов оказались малы и не использовались для расчетов. Экспериментальные данные были аппроксимированы, используя численное решение описанной выше прямой задачи распространения света путем варьирования коэффициентов рассеяния, поглощения и анизотропии рассеяния. Было обнаружено, что добавление алюминиевого порошка привело к росту коэффициента поглощения в 3 раза (с 3 до 9 м^{-1}) и коэффициента рассеяния – на три порядка (с 1 до 4100 м^{-1}). Величина коэффициента поглощения чистого полимера 3 м^{-1} согласуется с данными, полученными методом лазерной калориметрии [1].

Таким образом, предложенный метод был успешно реализован для определения коэффициентов поглощения, рассеяния и анизотропии рассеяния прозрачных и мутных кремнийорганических полимеров. Было обнаружено, что добавление алюминиевого порошка приводит к росту поглощения излучения в 3 раза, а рассеяния – на три порядка величины.

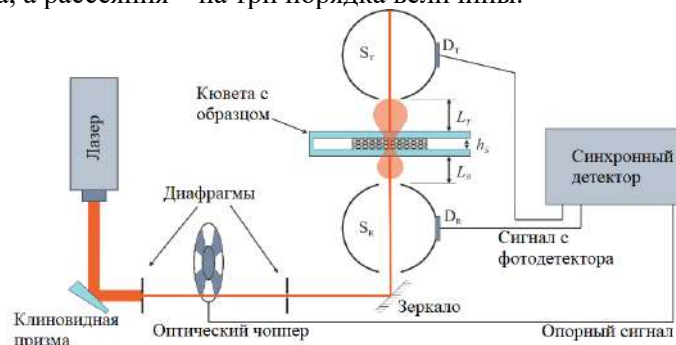


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

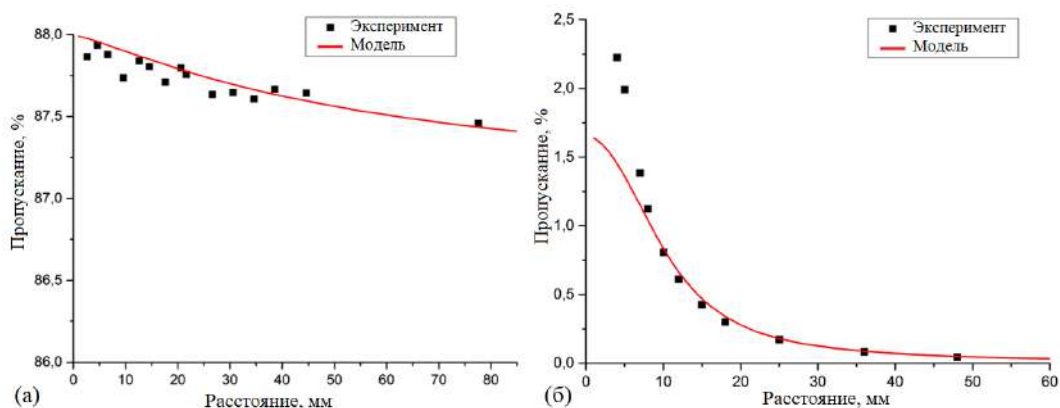


Рис. 2. Зависимость доли излучения, прошедшего через образцы (а) прозрачного полимера и (б) полимера с добавлением алюминиевого порошка, от расстояния до интегрирующей сферы

Литература

1. Shaidullin R.I., Ismagilova R.I., Ryabushkin O.A., Influence of optical absorption of polysiloxane polymers on active fiber heating under lasing conditions // Opt. Mater. Express. 2019. V. 9. P. 1577-1582.

2. Kovalenko N.V., Aloian G.A., Mukhankov D.M., Ryabushkin O.A., Optical properties of biological tissues evaluation with a hybrid goniometer and integrating-sphere technique and Monte Carlo mathematical modelling // Journal of Physics: Conference Series. 2019. V. 1391. № 1. P. 012025.

УДК 535.243

Измерения продольного распределения температуры кристалла PPLN в процессе генерации второй гармоники

Г.Ю.Иванов¹, П.С.Черняк¹, А.В.Коняшкин², О.А.Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

На сегодняшний день нелинейно-оптическое преобразование в кристаллах широко используется для генерации лазерного излучения в ультрафиолетовом, видимом и среднем ИК диапазонах. При распространении и генерации лазерного излучения в нелинейно-оптических кристаллах происходит их неоднородный разогрев, обусловленный как линейным, так и нелинейным поглощением на длинах волн накачки и преобразованного излучения. Неоднородный разогрев приводит к нарушению условий фазового синхронизма и, как следствие, уменьшению эффективности преобразования, деградации кристалла и даже его разрушению. Поэтому корректное измерение и контроль распределения температуры кристалла в процессе нелинейно-оптического преобразования является актуальной задачей. Классические контактные датчики температуры (термопары, терморезисторы) обладают серьезными недостатками, в частности, в случае излучения высокой мощности происходит сильный разогрев таких датчиков за счёт поглощения рассеянного излучения.

В данной работе для измерения градиента температуры исследуемых кристаллов в условиях нелинейно-оптического преобразования предложен новый метод с использованием прозрачных пьезоэлектрических кристаллов малых размеров в качестве датчиков температуры. Их температура измеряется по изменению частоты пьезоэлектрического резонанса ΔRf_i , бесконтактно возбуждаемого внешним радиочастотным (РЧ) электрическим полем. Резонанс наблюдается при совпадении частоты зондирующего поля с какой-либо собственной колебательной модой образца. При неоднородном разогреве исследуемого кристалла и терморезонаторов, находящихся с ним в тепловом контакте лазерным излучением, их термодинамическая температура заменяется на эквивалентную температуру θ_{eq} [1], которая определяется напрямую по измерению частоты пьезоэлектрического резонанса, откалиброванной в условиях однородного разогрева. В первом приближении резонансная частота Rf_i линейно зависит от температуры кристалла: $Rf_i(T) = \Delta Rf_i(T_0) + K_i^{\text{prt}}(T - T_0)$, где K_i^{prt} – пьезорезонансный термический коэффициент, T_0 – начальная температура. Следовательно, изменение эквивалентной температуры кристалла при воздействии мощности излучения P можно записать в виде $\Delta\theta_{\text{eq}}(P) = \Delta Rf_i(P) / K_i^{\text{prt}}$.

Были проведены измерения продольного градиента температуры периодически полированного кристалла ниобата лития PPLN ($1 \times 3 \times 40$ мм³) в условиях генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения накачки на длине волны $\lambda = 1070$ нм. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1(а). В качестве накачки использовалось поляризованное одномодовое излучение импульсного иттербиевого волоконного лазера (ширина линии по уровню FWHM $\Delta\lambda = 0.03$ нм) с длительностью импульсов 1.4 нс и частотой следования 700 кГц. Излучение фокусировалось в центр кристалла (диаметр перетяжки $w_0 = 30$ мкм). Для измерения продольного распределения температуры PPLN на его поверхности были расположены четыре кристалла ниобата лития LN_i ($0,2 \times 1 \times 3$ мм³). Для возбуждения пьезоэлектрических резонансов кристалл PPLN с датчиками LN_i помещался между двумя тонкими медными проволоками, образующими конденсатор. Измеренная при комнатной температуре спектральная зависимость фазы отклика, регистрируемого синхронным детектором, изображена на рис. 1(б).

Температурная калибровка резонансных частот PPLN и LN_i проводилась в условиях однородного разогрева. При фиксированной мощности излучения накачки производилось одновременное измерение мощности второй гармоники и эквивалентных температур PPLN и датчиков LN_i при контролируемом изменении температуры термостата. Измеренные температурные кривые фазового синхронизма изображены на рис. 2(а). Точность измерения температуры составляет ± 0.2 °С. Ис-

пользуя данные зависимости, для заданного значения мощности второй гармоники можно определить продольное распределение температуры в кристалле PPLN. Результат для максимальной мощности второй гармоники (270 мВт) при средней мощности накачки 1 Вт приведен на рис. 2(б).

Была разработана математическая модель, основанная на совместном решении укороченных уравнений ГВГ и уравнения теплопроводности с граничными условиями Ньютона-Рихмана. Результаты моделирования и сравнение с экспериментальными данными приведены на рис. 3

Предложенный метод использования в качестве датчиков температуры пьезоэлектрических кристаллов, прозрачных к рассеянному излучению, позволяет с высокой точностью бесконтактно измерять продольное распределение температуры кристаллов в условиях нелинейного преобразования частоты лазерного излучения.

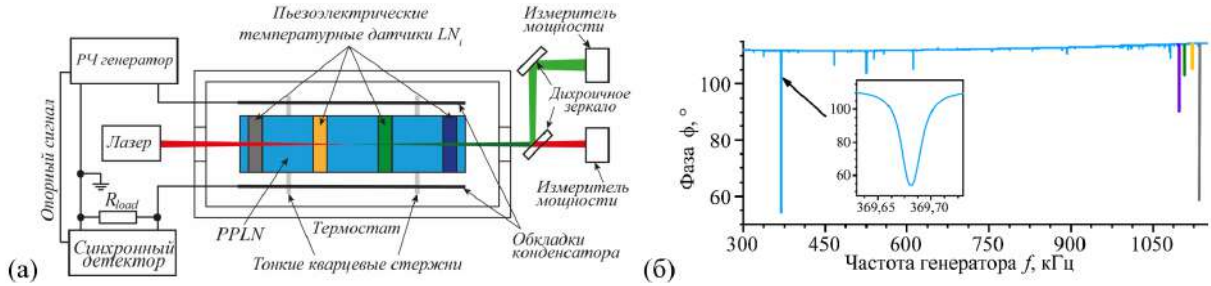


Рис. 1 (а) Упрощённая схема экспериментальной установки для измерения продольного распределения температуры кристалла PPLN в процессе ГВГ (вид на кристалл сверху), (б) спектральная зависимость фазы отклика кристаллов; характерные пики соответствуют резонансам PPLN и LN_i (отмечены соответствующими цветами).

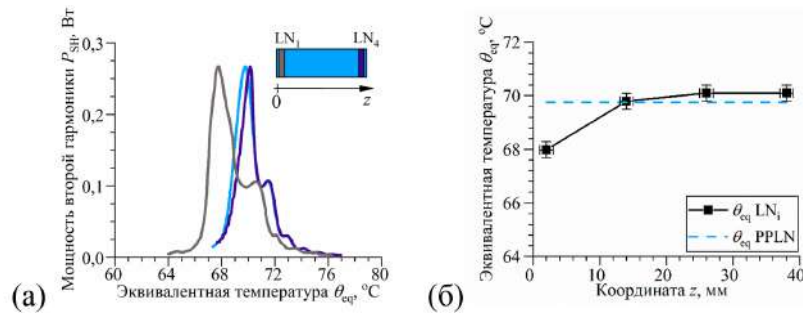


Рис. 2 (а) Кривые температурного синхронизма кристалла PPLN (голубой) и датчиков LN_1 (серый) и LN_4 (фиолетовый) измеренные при средней мощности накачки 1 Вт. (б) Продольное распределение температуры PPLN (мощность гармоники 270 мВт). Квадраты соответствуют значениям температуры, измеренным датчиками LN_i , пунктирная линия обозначает эквивалентную температуру PPLN.

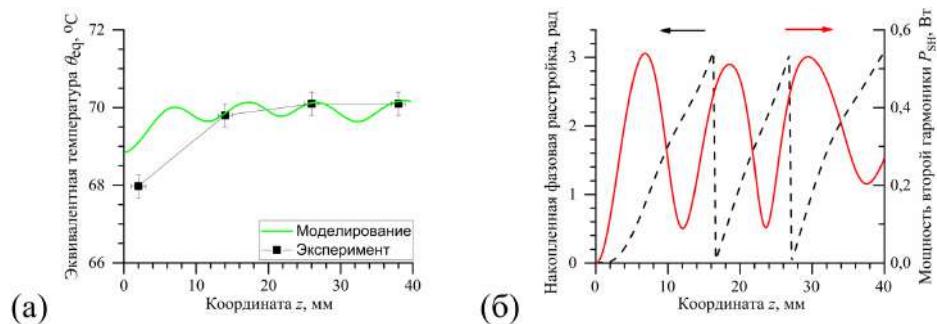


Рис. 3 (а) Рассчитанное и измеренное распределение температуры по длине кристалла PPLN, соответствующее максимальной средней мощности второй гармоники 270 мВт (мощность накачки 1 Вт). (б) Накопленная фазовая расстройка (пунктирная линия) и распределение мощности второй гармоники (сплошная линия) по длине PPLN для средней мощности накачки 1 Вт

Литература

1. Ryabushkin O.A., Myasnikov D.V., Konyashkin A.V., Tyrtshnyy V.A. Equivalent temperature of nonlinear-optical crystals interacting with laser radiation // J. Eur. Opt. Soc.-Rapid 2011. V. 6. P. 11032.

Измерения температурной и дисперсионной характеристик постоянной Верде керамики Tb₂O₃

Г.Ю.Иванов¹, И.А.Ларионов¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Основным элементом оптических изоляторов является вращатель плоскости поляризации излучения – ротатор Фарадея. Принцип его работы основан на продольном магнито-оптическом эффекте Фарадея, который является следствием эффекта Зеемана – расщепления энергетических уровней атомов под воздействием магнитного поля. Различная населенность расщепленных энергетических уровней приводит к возникновению разницы показателей преломления для право- и лево-циркулярно поляризованных волн [1]. Среду, обладающую данными свойствами, принято называть магнито-оптической.

В ближнем инфракрасном диапазоне в качестве магнито-оптических материалов могут использоваться как кристаллические материалы, так и стекла, легированные редкоземельными ионами. Одним из наиболее распространенных представителей кристаллов является тербий галлиевый гранат (TGG), обладающий высокой прозрачностью и высокой по сравнению со стеклами теплопроводностью. Однако максимальная апертура кристаллов может существенно уступать стеклам из-за технологических ограничений. Этот недостаток может быть преодолен путем производства поликристаллов или керамики, представляющей собой спеченный под большим давлением нанопорошок. На текущий момент теплопроводность и оптические потери в поликристаллическом TGG приближаются к значениям для монокристаллических образцов.

Перспективной группой материалов для получения магнито-оптической керамики являются полупроводниковые оксиды редкоземельных элементов (Re₂O₃), обладающие в несколько раз более сильными магнито-оптическими свойствами по сравнению с TGG. Это связано с их более простой химической структурой, позволяющей достичь гораздо большего процентного содержания ионов, обладающих парамагнитными свойствами, на единицу объема [2]. Выращивание этих оксидов в виде кристалла из расплава представляет собой довольно сложную задачу, так как их температура плавления составляет около 2400 °С [3]. Спекание порошков данных оксидов для получения керамики можно произвести при гораздо более низких температурах. Этот метод позволил получить оптически прозрачные поликристаллы оксидов Tb, Dy и Ho.

Исследование магнито-оптических свойств этих оксидов представляет большой интерес для создания новых типов оптических устройств на их основе. Основной характеристикой этих материалов является постоянная Верде, определяемая как коэффициент пропорциональности между углом вращения поляризации и интегральной величиной магнитной индукции в образце. Оптимальная работа оптического изолятора возможна только при определенном значении угла вращения поляризации в ротаторе Фарадея, что достигается только в ограниченном диапазоне температур и длин волн из-за температурной и дисперсионной зависимости постоянной Верде. Измерив эти зависимости, становится возможной оценка предельной входной мощности изолятора. Данная оценка оказывается важной, так как основным ограничивающим фактором при создании изоляторов, рассчитанных на высокую оптическую мощность, является тепловой разогрев образца керамики, вызванный оптическим поглощением излучения в материале.

Схема экспериментальной установки для измерения температурной зависимости угла поворота поляризации изображена на Рис. 1 (а). Образец керамики Tb₂O₃ имел форму прямоугольного параллелепипеда размерами 1.5×1.5×5 мм³. Он помещался в магнитную систему, в которой величина напряженности магнитного поля вдоль оси распространения излучения, усредненная по длине образца, составляла 1.5 Тл. В качестве источника излучения использовался линейно поляризованный суперлюминесцентный источник с длиной волны 1030/1060 нм, мощностью 2 мВт и экстинкцией >26 дБ. Излучение фокусировалось в образец керамики с диаметром перетяжки 200 мкм. Магнитная система вместе с образцом керамики располагалась в термостате, с помощью которого поддерживалась температура образца. Для измерения угла поворота поляризации излучения использовалась поляризующая призма, расположенная на гониометре после измеряемого образца.

Измеренная зависимость угла вращения поляризации от температуры позволила определить температурную зависимость постоянной Верде (Рис. 1(б)), которая в исследуемом температурном диапазоне с хорошей точностью описывается линейным законом:

$$V(T) = V(T_0) + \alpha_T (T - T_0), \quad \text{где } \alpha_T = -0.5 \frac{\text{рад}}{\text{Тл м } ^\circ\text{С}} \quad (1)$$

Для исследования дисперсионной характеристики постоянной Верде использовался волоконный источник суперконтинуума (Рис. 2(а)). Образец керамики оксида тербия являлся частью пигтелированного фарадеевского изолятора. С помощью спектроанализатора измерялась температурная зависимость спектра излучения, прошедшего в обратном направлении изолятора. На Рис. 2 (б) показана зависимость длины волны максимума изоляции от температуры изолятора, т.е. образца керамики. Измеренная зависимость описывается следующим линейным соотношением $\lambda = \lambda_0 + \alpha_\lambda / \alpha_\lambda \cdot (T - T_0)$. Тогда, учитывая (1), получаем:

$$V(\lambda) = V(\lambda_0) + \alpha_\lambda (\lambda - \lambda_0), \quad \text{где } \alpha_\lambda = -0.3 \frac{\text{рад}}{\text{Тл м нм}} \quad (2)$$

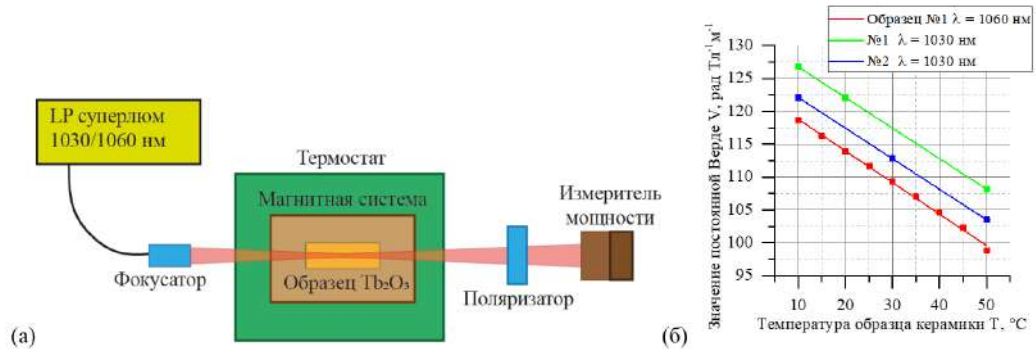


Рис. 1 (слева) Схема экспериментальной установки для измерения температурной зависимости угла поворота фарадеевского вращения поляризации. (справа) Температурная зависимость постоянной Верде для двух образцов керамики и для двух длин волн 1030 и 1060 нм.

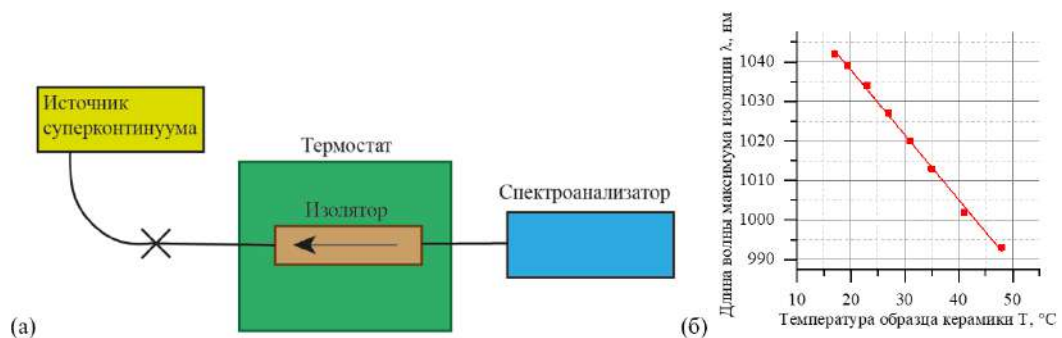


Рис. 2 (а) Схема экспериментальной установки для исследования дисперсионной зависимости постоянной Верде. (б) Температурная зависимость длины волны максимума изоляции изолятора на основе керамики оксида тербия.

Литература

1. Kohli J. T. The Faraday effect in glasses containing rare earths //Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, 1994. V. 94. P. 125-140.
2. Ikesue A. et al. Total Performance of Magneto-Optical Ceramics with a Bixbyite Structure //Materials. 2019. V. 12. №. 3. P. 421.
3. Veber P. et al. Flux growth at 1230° C of cubic Tb 2 O 3 single crystals and characterization of their optical and magnetic properties //CrystEngComm. 2015. V. 17. №. 3. P. 492-497.

Исследование влияния коэффициента отражения слоя алюминия на соотношение сигнал-шум электронно-оптического преобразователя

Д.Д. Зыков¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Объектом исследования в данной работе является электронно-оптический преобразователь (ЭОП) бустерной конструкции, отличительной особенностью которого является отсутствие микроканальной пластины (МКП), что дало возможность увеличить значение соотношения сигнал-шум и использовать данный прибор в условиях, где значение сигнала мало или изображение зашумлено.

Соотношение сигнал-шум является одним из основных показателей качества ЭОП, которое характеризует возможность преобразовывать и усиливать входное изображение без искажений. Для электронно-оптического преобразователя соотношение сигнал-шум рассчитывается по формуле:

$$S/N = \frac{S - S_0}{\sqrt{N^2 - N_0^2}}, \quad (3)$$

где S, S_0 – величины среднего значения яркости элемента изображения при наличии и отсутствии сигнала на входе фотокатода; N, N_0 – величины среднеквадратичного отклонения яркости элемента изображения при наличии и отсутствии сигнала на входе фотокатода [1].

Влияние люминофорного экрана на соотношение сигнал/шум (фактор шума) принято характеризовать коэффициентом шума:

$$F = \frac{\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{вых}}^2}{\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{вх}}^2} = \sum_{i=1}^k F_i \quad (4)$$

Оценка влияния коэффициента отражения на значение коэффициента шума проводилось по формуле [2]:

$$F = \sqrt{\frac{k_{\text{отр}}}{k_{\text{п}}(1 - e^{-\delta_{\text{п}}})}}, \quad (5)$$

где $k_{\text{п}}$ – коэффициент прохождения электронов через слой алюминия на поверхности экранного узла [3]; $\delta_{\text{п}}$ – коэффициент вторичной эмиссии (для первичных электронов); $k_{\text{отр}}$ – коэффициент отражения алюминиевого слоя [3].

В ходе исследования выявлено, что для уменьшения коэффициента шума необходимо снизить значение коэффициента отражения до 0,21 единиц, такое значение возможно обеспечить путем нанесения алюминия с низким коэффициентом отражения. За свои оптические и геометрические свойства слой алюминия получил название «черный алюминий» [4]. На рис. 1 представлены SEM изображения черного алюминия.

В результате экспериментального исследования отработан режим формирования слоя черного алюминия толщиной порядка 100 нм. Нанесение рекомендуется проводить согласно режиму:

- Расстояние от испарителя до поверхности экрана 55 мм;
- Рабочее давление 1×10^{-2} мбар;
- Значение тока накала на испарителе 15-16 единиц;
- Время нанесения 10 сек.

Результаты нанесения черного алюминия на экранный узел представлены на рис. 2.

Для численной оценки измерен коэффициент отражения полученной поверхности на спектрофотометре PHOTON RT на длинах волн от 200 нм до 1000 нм и шаге сканирования 1 нм.

Проведено сравнение полученного значения коэффициента отражения черного алюминия с табличными значениями коэффициента отражения для обычного алюминия (табл.1) [5].

Таким образом, в ходе проведения эксперимента выявлено, что коэффициент отражения поверхности экранного узла при нанесении черного алюминия снизился на 96,4 %, что говорит о том, что значение шума, связанное с коэффициентом отражения возможно снизить на 96,4%.

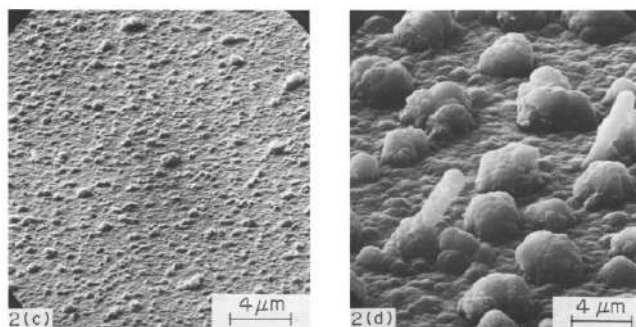


Рис. 1 – SEM изображения поверхности черного алюминия [4]



Рис. 2 – Результаты нанесения черного алюминия на экран

Литература

1. Бутслов М.М., Степанов Б.М., Фанченко С.Д. Электронно-оптические преобразователи и их применение в научных исследованиях. – М.: Наука. 1978. С.407.
2. Кайзан Б. Достижения в технике передачи и воспроизведения изображений. – Т. 1 / Под ред. Б. Кайзана. – М.: Мир, 1978. С.336.
3. Усанов Д.А., Скрипаль Ал.В., Скрипаль Ан.В., Абрамов А.В. У74 Компьютерное моделирование наноструктур: Учеб. пособие для студентов факультета нано- и биомедицинских технологий – Саратов, 2013. –100 с.: ил. Электронное издание.
4. R Riesenberger and G Schmidt, Black aluminium films, Physikalisch-Technisches Institut der Akademie der Wissenschaften der DDR, Helmholtzweg 4, DDR-6900 Jena, DDR. 1987. С.4.
5. Андреев С.В., Губанова Л.А., Путилин Э.С. Оптические покрытия. Учебное пособие по курсу «Оптические покрытия». СПб: СПбГУИТМО, 2006. С.152.

УДК 535.361

Исследование кинетики оптических свойств биологических тканей в процессе разогрева лазерным излучением

Т.К. Карпова¹, Н.В. Коваленко^{1,2}, О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

При воздействии лазерного излучения на биологические ткани их оптические свойства могут изменяться. Для оптимизации методов медицинской диагностики и хирургии, использующих оптическое излучение, необходимо численное описание этих процессов. Например, для создания систем с оптической обратной связью в процедурах лазерной коагуляции необходимо знать, как связан характер структурных изменений ткани с интенсивностью рассеянного ей света [1].

Взаимодействуя с биологическими тканями, оптическое излучение может изменять направление своего распространения (испытывать преломление, отражение, рассеивание), а также поглощаться. Основными параметрами, характеризующими эти взаимодействия и описывающими оптические свойства биологических тканей, являются показатель преломления n , коэффициент поглощения μ_a , коэффициент рассеяния μ_s и анизотропия рассеяния g (средний косинус угла рассеяния).

Традиционно для измерения оптических свойств биологических тканей используется метод интегрирующих сфер, основанный на экспериментальном определении суммарной мощности оптического излучения, рассеянного тканью в прямом и обратном направлениях. Расчёт значений коэффициентов поглощения и рассеяния производится при помощи различных методов математического моделирования [2]. Для определения угловой фазовой функции рассеяния используются гониометрические измерения [3]. Недавно был предложен метод “подвижных сфер”, сочетающий в себе преимущества применения как интегрирующих сфер, так и гониометрического подхода [4].

В данной работе методом подвижных интегрирующих сфер были определены оптические свойства яичного желтка до и после термического воздействия, а также исследованы кинетики оптических свойств желтка в процессе разогрева лазерным излучением.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1(а). Исследуемый образец (фрагмент желтка, извлечённого из куриного яйца) помещался между двумя предметными стёклами, расстояние между которыми составляло 1,024 мм. Образец располагался между двумя интегрирующими сферами IS1 и IS2. С помощью интегрирующей сферы IS1 регистрировалось излучение, отражённое от образца и рассеянное им в обратном направлении; интегрирующая сфера IS2 использовалась для регистрации излучения, проходящего сквозь образец без рассеяния (коллимированного) и излучения, рассеянного образцом в прямом направлении. Расстояния L1 и L2 от поверхности образца до каждой из сфер изменялись, что позволяло измерять мощность излучения, рассеянного образцом в телесные углы с разным раствором, отсчитываемые от оптической оси. Образец облучался модулированным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм. Мощность излучения, попадающего в интегрирующие сферы, измерялась фотодетекторами с использованием синхронного детектора, согласованного с частотой оптической модуляции. Для измерения зависимости рассеянной образцом мощности от телесного угла использовалась лазерное излучение мощностью 250 мВт; для нагрева образца и одновременного измерения кинетики его оптических свойств использовалось излучение мощностью 3,5 Вт.

До и после термической обработки желтка были измерены зависимости интенсивности рассеянного им вперёд и назад лазерного излучения от расстояний L1 и L2. Температура желтка в процессе измерения составляла 24°C. Для восстановления оптических свойств образца по полученным зависимостям было проведено моделирование распространения излучения в образце методом сложения-удвоения, реализованным в соответствии с работой [5] и адаптированным для использования в эксперименте с подвижными интегрирующими сферами. По результатам математического моделирования определены оптические свойства желтка на длине волны 1064 нм до и после термической обработки (показатель преломления желтка измерялся при помощи рефрактометра, его значение равно 1,41) (таб. 1).

При фиксированных расстояниях от входов сфер до поверхности образца (6 мм) были измерены зависимости интенсивности излучения, рассеянного образцом вперёд и назад, от времени воздействия мощного лазерного излучения. При помощи математической модели, используя полученные данные, построены кинетики коэффициентов рассеяния и поглощения яичного желтка (рис. 1(б)). Значение анизотропии рассеяния принималось равным 0,9. При длительном воздействии лазерного излучения на образец наблюдается увеличение коэффициентов рассеяния и поглощения.

Полученные результаты будут использованы в дальнейших исследованиях для физического и математического моделирования процессов, происходящих при воздействии лазерного излучения на яичный желток. Используемый в работе метод определения кинетики оптических свойств образцов может быть применён для исследования других биологических тканей.

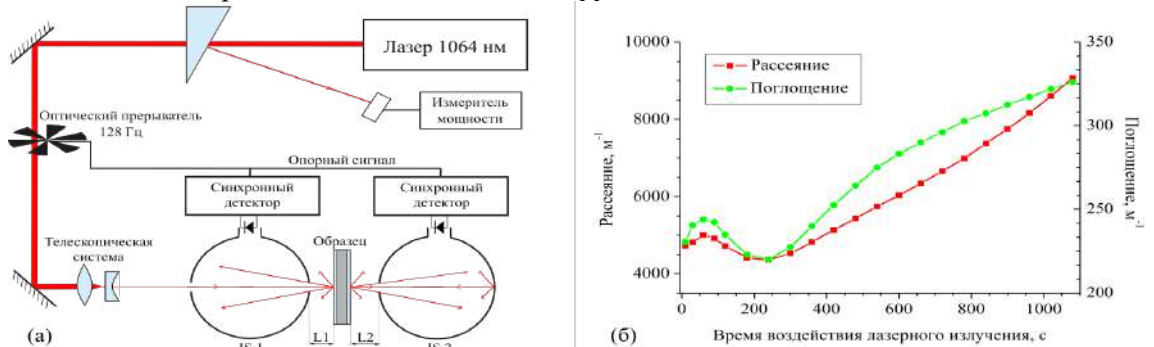


Рис. 1. (а) Блок-схема экспериментальной установки для определения оптических свойств образцов; (б) Кинетика коэффициентов рассеяния и поглощения яичного желтка в условиях лазерного разогрева

	До термического воздействия	После термического воздействия
Коэффициент рассеяния $\mu_s, \text{м}^{-1}$	4600	8470
Коэффициент поглощения $\mu_a, \text{м}^{-1}$	200	340
Анизотропия рассеяния g	0,89	0,91

Таб. 1. Оптические свойства яичного желтка до и после термического воздействия при температуре 24°C

Литература

1. *John W. Pickering*. Optical property changes as a result of protein denature in albumen and yolk // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1992. V. 16. P. 101-111.
2. *Zhang M.* Optical properties of blueberry flesh and skin and Monte Carlo multi-layered simulation of light interaction with fruit tissues // *Postharvest Biology and Technology.* 2019. P. 14.
3. *Jacques S. L.* Monte Carlo Modeling of Light Transport in Tissue (Steady State and Time of Flight) // in *Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue*, A. J. Welch and M. J. C. van Gemert, Eds. Dordrecht, Springer. 2011. P. 109–144.
4. *N V Kovalenko [et al.]* Optical properties of biological tissues evaluation with a hybrid goniometer and integrating-sphere technique and Monte Carlo mathematical modelling // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. 1391 012025.
5. *Prahl S. A.* The Adding-Doubling Method // *Optical-Thermal Response of Laser Irradiated Tissue* / Ed. by A. J. Welch, M. J. C. van Gemert. Plenum Press. 1995. P. 101–129.

УДК 535.016

Исследование отраженного лазерного излучения от поверхностей биологических тканей

А.В. Смирнов¹, Н.В.Коваленко², О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Методы исследования свойств биологических тканей с помощью оптического излучения получают все большее распространение в медицине [1] и в других областях, связанных с биологическими объектами. Изучение рассеянного излучения позволяет определить физическое состояние тканей. Описанный подход, в частности, применяется в методе оптической биопсии для обнаружения онкологии [1]. Оптическое излучение, диффузно отраженное от поверхности ткани, так же является источником информации о состоянии организма. Оно позволяет делать выводы о строении поверхности эпителия. На основе исследования диффузного отражения излучения могут быть сделаны выводы о возможных патологиях, например, в работе [2] продемонстрировано, что строение здоровых и поврежденных эпителиальных тканей существенно отличаются, следовательно, будут различны и отражательные свойства таких тканей. Одни из традиционных методов регистрации рассеянного излучения основаны на использовании кварцевых световодов. Чаще всего применяется несколько волокон для доставки и регистрации излучения, что требует высокой степени согласованности взаимного расположения световодов. Также существуют способы измерений, в которых излучение вводится в ткань и регистрируется с помощью одного волокна, однако такие методы не позволяют разделить рассеянное и отраженное от поверхности ткани излучение.

В данной работе представлен новый метод неинвазивного исследования оптических свойств биологических тканей, в котором применяется одно волокно и позволяющий провести разделение отраженного и рассеянного излучения. На рис. 1а представлена блок-схема экспериментальной установки. Перпендикулярно исследуемой поверхности образца устанавливался одномодовый кварцевый световод (с диаметром сердцевины 6 мкм и оболочки 125 мкм). С помощью микрометрического винта задавалось расстояние между торцом световода и поверхностью образца. Образец облучался одномодовым модулированным по интенсивности лазерным излучением с длиной волны 980 нм и

мощностью 100 мВт. Излучение после взаимодействия с образцом попадало в оболочку световода и высвечивалось на фотоприемник, сигнал с которого регистрировался синхронным детектором. Для отделения вклада рассеянного и диффузно отраженного излучения проводилось два измерения, в одном из которых пространство между торцом световода и поверхностью ткани составлял воздух, а в другом заполнялось буферной жидкостью с показателем преломления как у исследуемой ткани. Это позволяло нивелировать вклад отражения в регистрируемое излучение. На рис. 1б представлены измеренные отношения мощности, попавшей в оболочку волокна, к мощности излучения, падающего на образец, в зависимости от расстояния между образцом и торцом волокна. Данные представлены для эпидермы плода банана с буферной жидкостью и без. Из графика на рис. 1б видно, что в отсутствие буферной жидкости мощность отраженного излучения, достигающей торца световода больше, чем рассеянного.

Для изучения диффузного отражения необходима информация о пространственном строении поверхностей биологических тканей. При этом нахождение профилей и рельефов поверхностей является трудоемким и долгим процессом, который подразумевает использование дорогостоящего лабораторного оборудования. По этой причине становится актуальной задача построения модели, с помощью которой возможно было бы сгенерировать поверхность идентичную реальной. Параметры данной модели будут являться характеристиками рельефа данной поверхности. Для описания профиля поверхностей биологических тканей с учетом клеточного строения в данной работе предлагается использовать реализацию процесса «фрактального Броуновского движения» (ФБД), описанного в [3] и характеризующегося параметром масштаба σ и индексом Херста H .

С помощью оптического микроскопа и цифровой камеры, с пространственным разрешением 1 мкм, были проведены измерения профиля поверхности кожуры банана и рассчитаны параметры модели σ и H , которые составили $\sigma = 0,1$ и $H = 0,804 \pm 0,002$ соответственно. При подстановке в модель этих значений был сгенерирован случайный профиль поверхности. Профили, полученные экспериментально и на основе модели представлены на рис. 2.

В работе показано, что, при облучении ткани оптическим излучением, в распространяющемся в обратном направлении излучение вклад вносит как диффузное отражение, так и рассеяние в объеме. Отражение и рассеяние связаны с разными физическими и физиологическими параметрами исследуемых тканей и могут свидетельствовать о разных заболеваниях по отдельности. Таким образом при исследовании биологической тканей методами лазерной диагностики необходимо разделение описанных составляющих. Так же в работе было предложено использовать реализацию процесса ФБД для описания профиля поверхности биологических тканей. Такое описание может быть использовано в качестве количественной характеристики поверхностей тканей и их состояний.

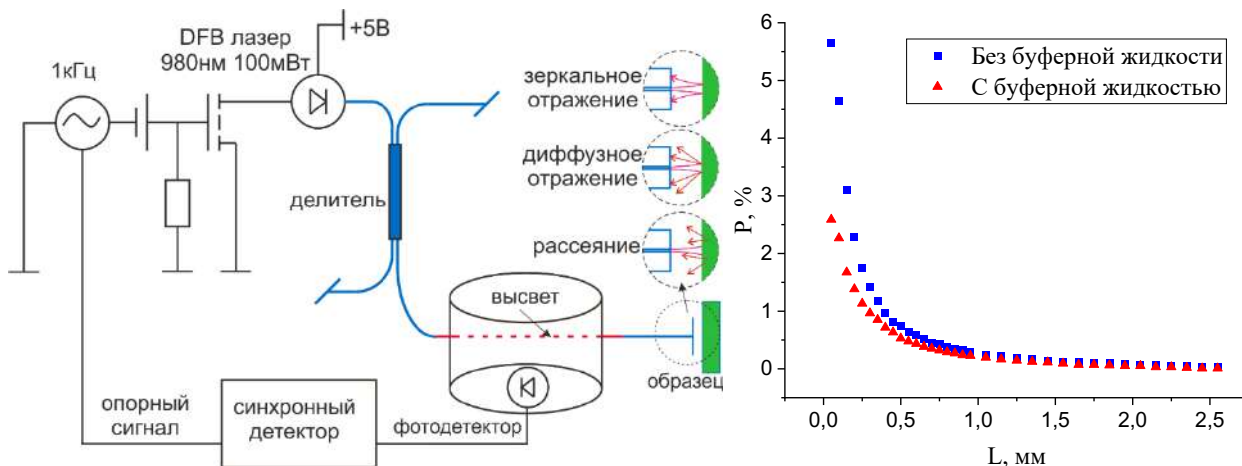


Рис. 1. а) блок-схема экспериментальной установки; б) зависимости доли мощности, попадающей в оболочку волокна к мощности падающей на образец от расстояния между образцом и торцом волокна для эпидермы плода банана с буферной жидкостью и без

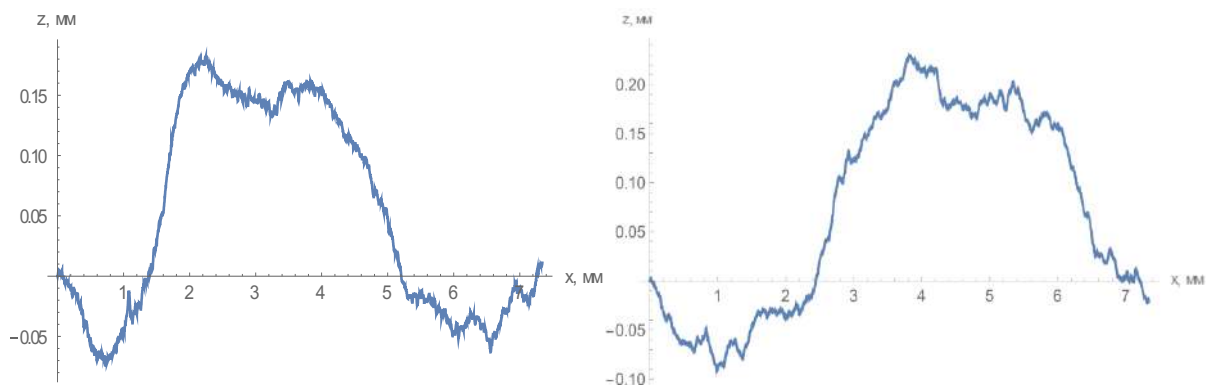


Рис.2. а) Профиль поверхности кожуры банана полученный экспериментально; б) случайный профиль поверхности, построенный на основе ФБД с $H=0.803$ и $\sigma=0.1$.

Литература

1. Wang T.D. Optical biopsy: a new frontier in endoscopic detection and diagnosis //Clinical gastroenterology and hepatology. 2004. V.2. № 9. P. 744-753.
2. Burton H. E., Espino D. M. The Effect of Mechanical Overloading on Surface Roughness of the Coronary Arteries //Applied bionics and biomechanics. 2019. V. 2019.
3. Crownover R. M. Introduction to fractals and chaos. // Jones & Bartlett Pub. 1995.

УДК 535.362

Исследование рассеяния мощного лазерного излучения на длине волны 1070 нм в нелинейно-оптических кристаллах трибората лития

И.В. Грищенко¹, Ю.С. Стирманов², А.В. Коняшкин², О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Прямая генерация лазерного излучения в активных средах возможна в сравнительно узких спектральных диапазонах. Для получения лазерного излучения на новых длинах волн активно используется нелинейно-оптическое (н-о) преобразование. С ростом мощности источников лазерного излучения возрастают требования к оптическому качеству н-о кристаллов, которое характеризуется коэффициентами оптического поглощения и рассеяния. Данная работа посвящена исследованию зависимости коэффициента рассеяния кристаллов трибората лития LiB_3O_5 (LBO) от интенсивности лазерного излучения на длине волны 1070 нм в диапазоне интенсивностей 3 МВт/см² до 60 МВт/см².

Кристаллы LBO широко применяются для н-о преобразования частоты мощного лазерного излучения благодаря низкому коэффициенту поглощения, высокой лучевой прочности и широкому диапазону прозрачности [1]. В настоящее время в кристаллах LBO получены 700 Вт и 160 Вт мощности лазерного излучения на длинах волн второй (532 нм) и третьей гармоник (355 нм) от излучения иттербиевого волоконного лазера (1064 нм) [2] с эффективностями 70% и 30% соответственно.

Ранее был предложен метод измерения коэффициентов оптического рассеяния н-о кристаллов [3] при помощи пьезоэлектрической резонансной спектроскопии, основанной на концепции эквивалентной температуры [4]. В данной работе [3] первом этапе измерялся коэффициент оптического поглощения исследуемого образца. Затем на его боковые грани наносилось поглощающее покрытие и проводилось измерение оптических потерь, обусловленных коэффициентами оптического поглощения и рассеяния. Коэффициент рассеяния определялся по разнице величин оптических потерь и поглощения.

В данной работе представлен усовершенствованный метод измерения коэффициентов оптического рассеяния методом пьезоэлектрической резонансной спектроскопии. Все н-о кристаллы являются пьезоэлектриками, т.к. принадлежат к кристаллографическим группам с отсутствием центра инверсии. При совпадении частоты внешнего электрического радиочастотного (РЧ) поля с частотой одной из собственных акустических мод исследуемого образца, в спектре отклика может наблюдаться пьезоэлектрический резонанс. При однородном разогреве резонансная частота n -ой моды $Rf_n(T)$ в первом приближении линейно зависит от температуры образца:

$Rf_n(T) = Rf_n(T_0) + K_n^{prt} (T - T_0)$, где $K_n^{prt} = dRf_n / dT$ – пьезорезонансный термический коэффициент.

Измеряя величину сдвига резонансной частоты ΔRf при разогреве образца лазерным излучением, можно определить изменение его эквивалентной температуры $\Delta\Theta_{eq}$: $\Delta\Theta_{eq}(P) = \Delta Rf_n(P) / K_n^{prt}$ [4].

Упрощённая блок-схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1(а). Исследуемый кристалл LBO ($3,3 \times 3,0 \times 20,0$ мм³) помещался в конденсатор, обкладками которого являлись тонкие медные пластины, расположенные горизонтально, что существенно снижало их разогрев за счет поглощения рассеянного излучения. В конденсаторе между кристаллом LBO и обкладками на расстоянии 1 мм помещались от исследуемого кристалла были размещены кристаллические терморезонаторы из ниобата лития размерами $0,5 \times 2,0 \times 16,0$ мм³ (см. рис. 1 (а)). Один терморезонатор был прозрачным, поверхность другого терморезонатора была почернена (голубой и чёрный прямоугольники рядом с основным кристаллом). Система из конденсатора и кристаллов была помещена в термостат. Электрическая часть установки состоит из последовательно соединенных конденсатора и нагрузочного сопротивления, на которые подается переменное напряжение от РЧ генератора. Для каждого значения частоты электрического поля синхронным детектором измеряется амплитуда U_R и фаза φ напряжения на нагрузочном сопротивлении R. Иттербиевый волоконный лазер служил источником непрерывного неполяризованного лазерного излучения с длиной волны 1070 нм, которое фокусировалось в центр кристалла LBO, диаметр перетяжки составлял 35 мкм. Мощность излучения изменялась в диапазоне от 15 Вт до 300 Вт, что соответствует максимальной интенсивности в перетяжке – от 3 МВт/см² до 60 МВт/см².

При воздействии лазерного излучения на кристалл LBO почерненный терморезонатор разогревался за счет поглощения рассеянного излучения и теплообмена с окружающим воздухом, прозрачный – только за счет теплообмена. Уравнение теплового баланса для почерненного терморезонатора в предположении, что попавшее на него за время Δt рассеянное излучение мощностью P_{scat} полностью поглощается, имеет вид: $mc\Delta\theta_{eq} = P_{scat}\Delta t + Q$, где m – масса терморезонатора, c – его теплоемкость, Q – количество тепла, полученное терморезонатором в результате теплообмена, которое можно определить по величине разогрева прозрачного терморезонатора. Тогда, на основе измерения кинетик разогрева почерненного (black) и прозрачного (clear) терморезонаторов по сдвигу частот их пьезоэлектрических резонансов, можно вычислить мощность рассеянного излучения P_{scat} , распространяющуюся в соответствующем телесном угле:

$P_{scat}\Delta t = mc \left(\Delta Rf_{black} / K_{black}^{prt} - \Delta Rf_{clear} / K_{clear}^{prt} \right)$. По результатам определения рассеянной мощности был рассчитан коэффициент рассеяния кристалла LBO в предположении, что рассеяние изотропно.

Зависимость коэффициента оптического рассеяния μ_{scat} в диапазоне интенсивностей от 3 МВт/см² до 60 МВт/см² лазерного излучения на длине волны 1070 нм представлена на рисунке 1(б). В указанном диапазоне интенсивностей величина коэффициента рассеяния возрастает от $1,5 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ до $5 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹. Возможным объяснением полученной зависимости коэффициента оптического рассеяния от интенсивности лазерного излучения могут служить флуктуации температуры из-за разогрева лазерным излучением. Флуктуации температуры приводят к локальному неоднородному изменению показателя преломления, что может оказывать влияние на рассеяние. Кроме этого, с ростом температуры может усиливаться влияние ионной проводимости, характерной для исследуемого кристалла LBO, на его оптические свойства.

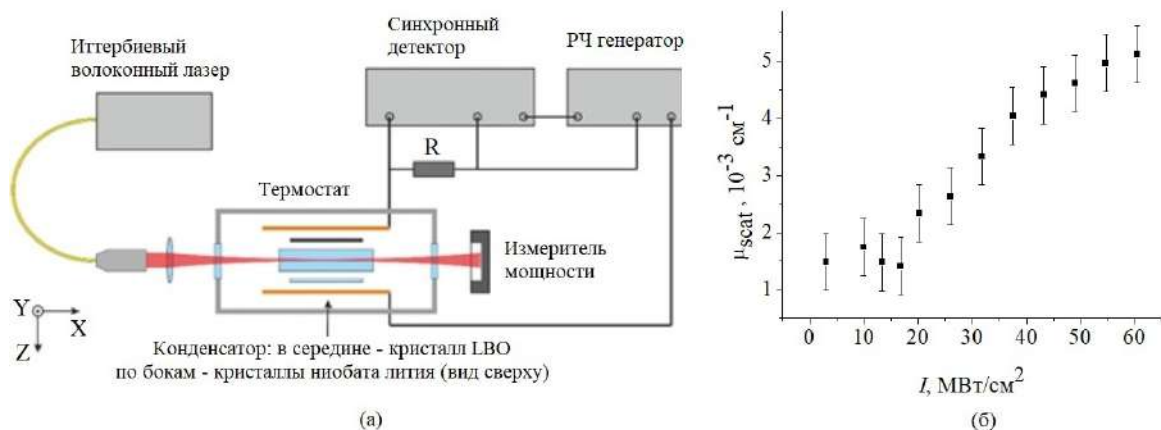


Рис.12. Упрощённая блок-схема экспериментальной установки (а). Зависимость коэффициента оптического рассеяния LBO от интенсивности лазерного излучения с длиной волны 1070 нм (б).

Литература

1. *Nikogosyan D.N.* Nonlinear optical crystals: a complete survey. Springer Science & Business Media, 2006.
2. *Avdokhin A. et al.* High average power quasi-CW single-mode green and UV fiber lasers // Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications XIV. International Society for Optics and Photonics. 2015. V. 9347, P. 934704.
3. *Demkin A.S. et al.* Changing of optical absorption and scattering coefficients in nonlinear-optical crystal lithium triborate before and after interaction with UV-radiation // Nonlinear Optics and its Applications IV. 2016. V. 9894. P. 98941U.
4. *Ryabushkin O.A. et al.* Equivalent temperature of nonlinear-optical crystals interacting with laser radiation // Journal of the European Optical Society-Rapid publications. 2011. V. 6, P. 11032.

УДК 536.331

Исследование систем охлаждения кварцевых световодов, легированных редкоземельными металлами, в условиях генерации лазерного излучения

В.П. Цыпкин¹, Р.И. Шайдуллин², О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал института радиотехники и электроники РАН им. В.А. Котельникова

Генерация лазерного излучения невозможна без выделения тепла, так как существует разница энергий между квантами излучения накачки и квантами генерации. Следовательно, возникает разогрев активной среды, который может приводить к различным эффектам, негативно влияющим на процесс лазерной генерации, например, к изменению сечений поглощения и излучения активной среды, ухудшению эффективности преобразования излучения и термической деградации волокна. Для волоконных лазеров одним из основных параметров, ограничивающих максимальную выходную мощность, является температура деградации полимерного покрытия. В работе [1] было продемонстрировано, что при температурах от 120 °С до 170 °С может произойти термическое разрушение защитного полимера. Поэтому для борьбы с разогревом активного волокна разрабатываются различные системы отвода тепла. Одной из наиболее эффективных теплоотводящих систем, предложенных в мировой литературе, является медная пластина с прорезными канавками для активного волокна, которые заполняются различными теплоотводящими материалами (термопаста, термоклей и другие thermal interface material). В работе [2] в качестве теплоотводящих материалов использовались вода (теплоемкость 4200 Дж/(кг · К), теплопроводность 0,6 Вт/(м · К)) и сплав Розе (теплоемкость 167 Дж/(кг · К), теплопроводность 16 Вт/(м · К)). В работе [2] указано, что при работе со сплавом Розе основную сложность составляет заполнение канавок без образования воздушных пузырей, ухудшающих теплопроводность всей системы в целом.

В данной работе в качестве системы теплоотвода исследуется стандартный алюминиевый коммерческий волоконный лазерный блок, заполненный различными теплоотводящими материалами. Обычно такие блоки заливаются силиконовыми полимерами для механической стабильности и улучшения теплоотвода, однако теплопроводность полимера очень низкая (0,15–0,25 Вт/(м · К)). Поэтому для улучшения теплового контакта волокна с корпусом пластины были исследованы альтернативные теплопроводящие наполнители. В частности, продемонстрировано применение воды и жидкометаллического эвтектического сплава (галлестана) на основе галлия, индия и олова (теплопроводность 16,5 Вт/(м · К), теплоемкость 298 Дж/(кг · К), температура плавления 15 °С) и проведено сравнение со стандартным волоконным блоком, заполненным полимером.

Основным показателем сравнения эффективности системы охлаждения является температура разогрева поверхности волокна. Для измерения температуры использовался метод, предложенный в работе [3], основанный на зависимости сопротивления медной проволоки, намотанной на волокно, от температуры.

Схема экспериментальной установки приведена на Рис. 5. В работе был исследован Yb-Er волоконный лазер. Этот лазер был выбран, так как квантовый дефект при длинах волн накачки и генерации 960 нм и 1550 нм, составляет 40%, что вызывает сильный разогрев активного волокна. Максимальная выходная мощность составила 35 Вт при мощности накачки 120 Вт. В работе измерялись зависимости изменения температуры поверхности волокна относительно комнатной (ΔT , К)

от мощности накачки на расстоянии 20 см от места ввода накачки в различных условиях теплоотвода. Данные приведены на Рис. 6 и в Зависимость разогрева поверхности волокна от мощности накачки волоконного лазера ($P_{нак}$).

В результате проведено сравнение эффективности отвода тепла от активной части волоконного лазера, уложенной в стандартный волоконный блок. В итоге получено, что заливка волоконного блока полимером в 3.3 раза эффективнее, чем конвективное охлаждение на воздухе. Заполнение блока водой уменьшает разогрев в 7 раз по сравнению с воздушным охлаждением, а использование жидкого металла в качестве заполнителя уменьшило разогрев в 23 раза. Оказалось, что использование галинстана настолько эффективно отводит тепло от поверхности волокна, что задача охлаждения активной среды волоконного лазера переходит к задаче по отводу тепла от волоконного блока в целом. Так же получено, что при температуре поверхности волокна около 180 °С произошло возгорание полимера, что совпадает с результатами работы [1]. Полученные результаты позволяют в несколько раз улучшить эффективность теплоотвода от мощных волоконных лазеров и, соответственно, повысить их выходную мощность.

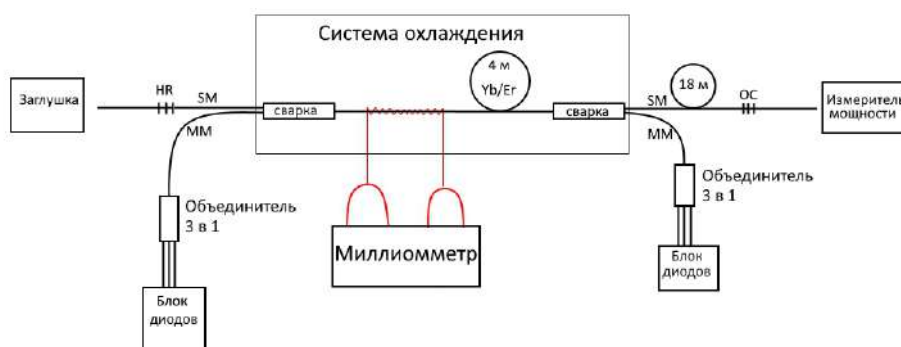


Рис. 5. Схема экспериментальной установки

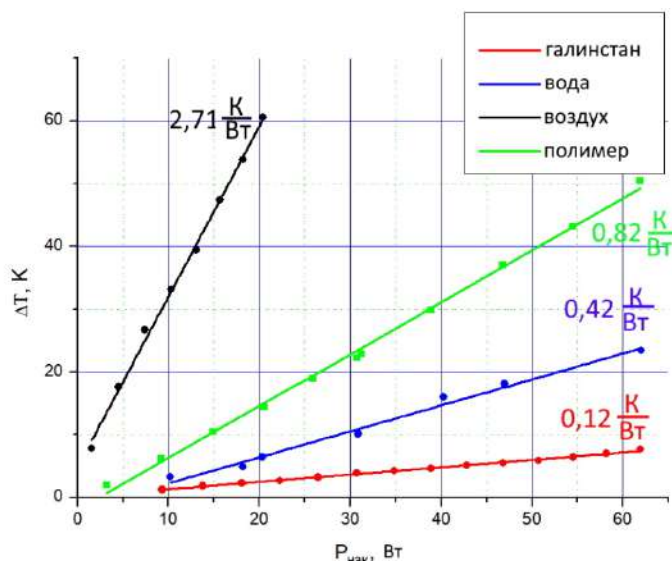


Рис. 6. Зависимость разогрева поверхности волокна от мощности накачки волоконного лазера ($P_{нак}$).

Условие охлаждения	Тепловое сопротивление контакта волокно - охлаждающая система, $10^5 (m^2 \cdot K)/Вт$.
Воздушное конвективное охлаждение	1740
Волоконный блок, заполненный полимером	527
Волоконный блок, заполненный водой	270
Волоконный блок, заполненный галинстаном	77

Таб.3. Отношение величины разогрева активного волокна к тепловой мощности, выделяемой в волокне при различных условиях охлаждения

Литература

1. Lapointe M.A. Thermal effects in high-power CW fiber lasers //Proc. SPIE. 2009. V. 7195. P. 71951U.
2. Tereshchenko N.V. Kostrov A.S. Vanyushkin N.A. Shaidullin R.I. Ryabushkin O.A. Cooling of Active Fibers in Lasing Conditions using Different Passive Heat Dissipation Systems. //The European Conference on Lasers and Electro-Optics. 2019. P. 1-1.
3. Sypin V.E. Prusakov K.Y. Ryabushkin O.A. Active fiber polymer cladding temperature measurement under conditions of laser generation and amplification // Proc. SPIE. 2016. V. 9886. P. 98861J.

УДК 537.311.324

Исследование формы линии пьезоэлектрического резонанса в кристаллах трибората лития

Е. В. Козут¹, А. В. Коняшкин^{1,2}, О. А. Рябушкин^{1,2}, К. В. Зотов¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН

Данная работа предлагает новый метод идентификации собственных мод акустических колебаний пьезоэлектрических кристаллов, обладающих ярко выраженной комплексной частью диэлектрической проницаемости, в том числе и кристаллов с ионной проводимостью. Для исследования был выбран кристалл трибората лития (LiB_3O_5 , LBO). Как известно, кристаллы LBO широко применяются в задачах преобразования излучения, так как обладают большими нелинейно-оптическими коэффициентами. Также, отличительным свойством LBO является наличие ионной проводимости вдоль кристаллической оси c . Кристалл исследовался с помощью метода радиочастотной импедансной спектроскопии [1]: измерялась зависимость импеданса кристалла LBO в конденсаторе от частоты поля. При приближении частоты зондирующего электрического поля к одной из собственных частот кристалла амплитуда и фаза регистрируемого сигнала претерпевают существенные немонотонные изменения, то есть наблюдается резонанс [2], форма линии которого и исследовалась в данной работе. Главным нововведением данной работы является исследование зависимости формы линии резонанса от ориентации внешнего электрического поля относительно кристаллических осей a и b , для изменения ориентации кристалл вращался вокруг оси c . Для описания эффекта изменения формы линии была разработана математическая модель, основанная на решении системы уравнений Максвелла наряду с уравнениями пьезоэлектрического эффекта, с использованием комплексных тензоров свойств материала. На данном этапе совпадение экспериментальных результатов и результатов моделирования лишь качественное, для количественного соответствия необходимо включить в модель влияние ионной проводимости, а также индивидуальное уточнение значений материальных констант для каждого измеряемого кристалла. Учет всех эффектов, влияющих на форму линии радиочастотного резонанса, может дать модельный результат, хорошо описывающий поведение формы линии резонанса при изменении ориентации возбуждающего электрического поля, на чем и основывается новый способ идентификации мод акустических колебаний кристалла.

На рис. 1(а) представлены графики фазы пьезоэлектрического резонанса для разных углов поворота кристалла φ относительно внешнего электрического поля. На рис. 1(б) показаны зависимости ширины резонансных кривых от угла поворота кристалла φ относительно внешнего электрического поля для четырех пьезорезонансов, измеренные на половине высоты при их аппроксимации функцией Лоренца.

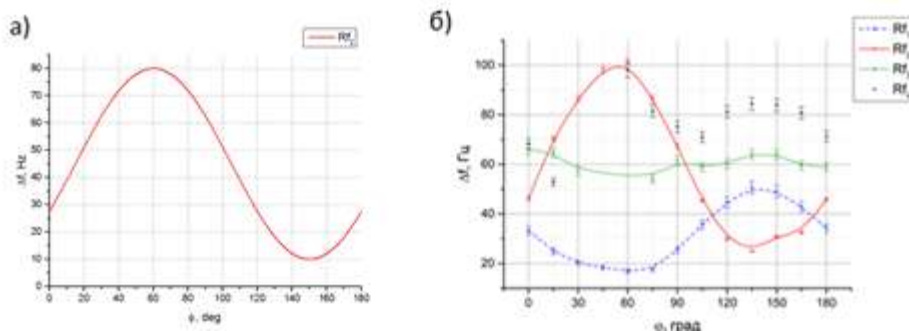


Рис. 1. Изменение ширины графика фазы пьезорезонанса на полувывоте при повороте поля на угол φ (а) (модель), изменение ширины графика фазы пьезорезонанса на полувывоте при повороте поля на угол φ (б) (эксперимент).

Литература

1. *Raistrick I.D.* Application of impedance spectroscopy to materials science // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1986. V. 16, P. 343–370.
2. *Зеленка И.* Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах // М.: «Мир». 1990.

УДК 533.922

Линейная частотная модуляция излучения лазерного диода в режиме затягивания

О.В. Бендеров¹, А.Е. Шитиков², И.А.Биленко²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Российский квантовый центр

Явление затягивания много лет используется в радиофизике и микроволновой электронике. В течение последних десятилетий затягивание также активно изучалось и применялось в оптике и лазерной физике. Наиболее интересные результаты были продемонстрированы с микрорезонаторами с модами шепчущей галереи (МШГ), сочетающие в себе высокий уровень добротности в широком спектральном диапазоне, компактные размеры, и низкую чувствительностью к флуктуациям окружающей среды. В настоящее время эффект затягивания лазерных диодов на микрорезонаторы с МШГ является ключевым компонентом различных современных фотонных приложений. Обратное рассеяние Рэлея в оптических микрорезонаторах обеспечивает пассивную частотно-селективную оптическую обратную связь с лазерным диодом, что приводит к значительному подавлению фазового шума лазерного излучения и уменьшению ширины линии [1,2]. Недавние исследования продемонстрировали пассивную стабилизацию одночастотного или даже многочастотного полупроводникового лазера до субкилогерцового уровня ширины линии в режиме затягивания на высокособротный МШГ резонатор в различных спектральных диапазонах [3].

Как известно, одночастотные лазерные диоды (DFB, DBR, ECDL) могут линейно перестраиваться по частоте при модуляции тока накачки. Однако, линейная частотная перестройка по току затянутого лазерного диода к настоящему времени не была исследована.

Мы продемонстрировали линейную перестройку частоты лазерного источника в режиме затягивания на резонатор с модами шепчущей галереи с помощью модуляции управляющего тока. Данный режим работы расширяет возможности применения затянутых лазерных диодов в задачах лазерной локации, сенсинга, телекоммуникаций. Для возбуждения мод шепчущей галереи (МШГ) использовался термостабилизированный лазер с распределенной обратной связью. МШГ возбуждались с помощью призмного элемента связи. Расстояние между резонатором и элементом связи контролировалось с помощью пьезоэлемента с точностью 27 нм. После элемента связи излучение коллимируется и выводится на светоделительный куб 50:50. Пространственный детектор с полосой 400 кГц используется для контроля уровня связи и фазы затягивания, в него заводится вся часть пучка, отведенная на светоделителе. Вторая часть пучка заводится в одномодовое оптическое волокно. Часть сигнала с помощью волоконного разветвителя отводилась в реперный канал, для контроля ширины линии лазера в режиме затягивания. Контроль ширины линии измерялась путем гетеродинного смещения сигнала затянутого лазера с излучением перестраиваемого референсного лазера *Koheras ADJUSTIK*, мгновенная ширина линии которого менее 100 Гц. Основная часть сигнала повторно делилась на два канала: первый шел по оптическому пути около 1 м, а второй через катушку волокна длиной 10 км. На выходе излучение смешивалось в равных пропорциях и подавалось на высокочастотный детектор.

На рисунке 1А изображен сигнал с фотодетектора на выходе из системы лазер – микрорезонатор. При сканировании тока лазерного диода изменяется частота генерации. При совпадении частоты излучения и с одной из собственных частот микрорезонатора возбуждается МШГ. Рассеяние Рэлея формирует обратную волну, которая обеспечивает связь лазера с резонатором, и приводит к значительному сужению линии генерации.

На рисунке 1Б изображена спектрограмма для фазы обратной волны около 0. На спектрограмме видно V-образное изменение частоты незатянутого лазера с горизонтальными участками затягивания при изменении тока. В рамках затягивания частота лазерного излучения меняется существенно меньше, чем менялась бы при том же изменении тока без затягивания. Величина изменения определяется коэффициентом стабилизации, зависящим в первую очередь от добротности МШГ. Согласно линейной теории затягивания существует диапазон токов, где частота меняется линейно с линейным изменением тока питания [1]. На рисунке 1В изображена спектрограмма лазерного излучения в режиме затягивания при модуляции тока в рамках линейного участка. Период модуляции составляет 2 мс, а частотный размах 5 МГц. На рисунке 1Г изображен спектр смещения сигнала частотно модулированного затянутого лазера самим с собой при использовании линии задержки

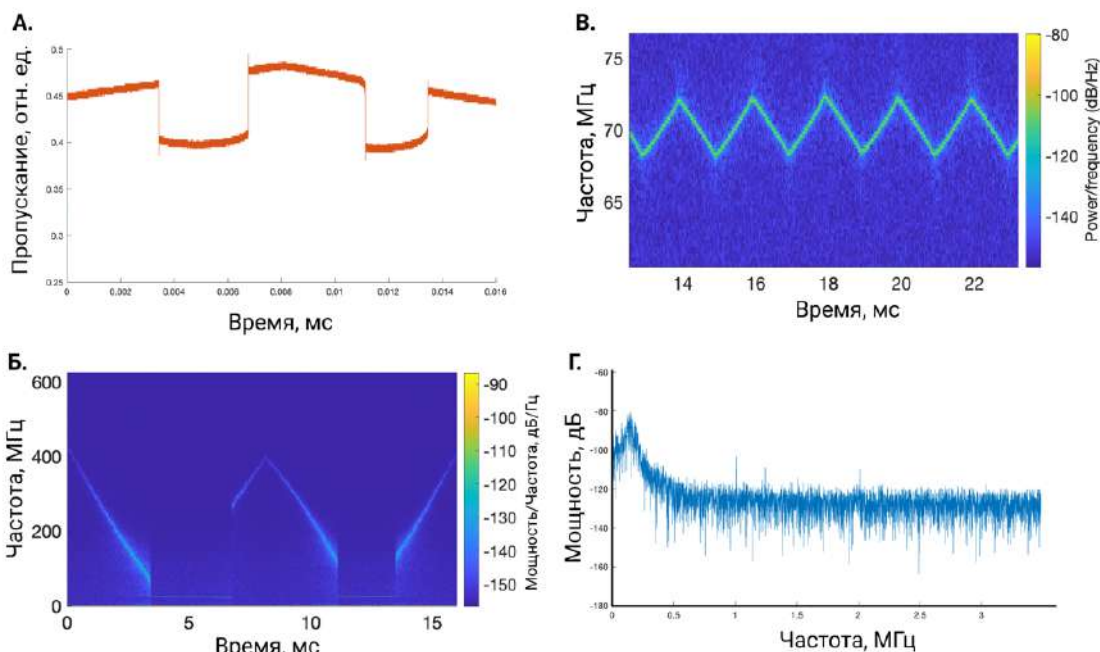


Рис. 1. А. – Сигнал на выходе из системы лазер-микрорезонатор. Прямоугольные участки соответствуют возбуждению МШГ. Б. – Спектрограмма сигнала пропускания системы лазер-микрорезонатор. Спектрограмма получена с помощью оконного преобразования фурье сигнала биений прошедшего излучения и узкого референсного лазерного источника в качестве гетеродина. Плоские участки соответствуют режиму затягивания лазерного диода на МШГ микрорезонатор. В. – Спектрограмма ЛЧМ лазерного излучения в режиме затягивания с помощью тока питания. Спектрограмма также получена гетеродинированием с узким лазером. Г. – Спектр прошедшего лазерного излучения при самогетеродинировании через линию задержки 10 км.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-29-06104).

Литература

1. Kondratiev N.M. et al. Self-injection locking of a laser diode to a high-Q WGM microresonator // Opt. Express. 2017. V. 25, no. 23. pp. 28167–28178.
2. Liang W. et al. Whispering-gallery-mode-resonator-based ultranarrow linewidth external-cavity semiconductor laser // Opt. Lett. 2010. V. 35, no. 16. pp. 2822–2824.
3. Galiev R.R et al. Spectrum collapse, narrow linewidth, and Bogatov effect in diode lasers locked to high-Q optical microresonators // Opt. Express. 2018. V. 26, no. 23. pp. 30509–30522.

Локализация ударного воздействия методом обращения времени с применением волоконно-оптической системы регистрации

Д. А. Семиков, П. В. Волков, А. В. Горюнов, А. Ю. Лукьянов, А. Д. Тертышник, Е. А. Вopilкин

Институт физики микроструктур РАН

В настоящее время наблюдается активное развитие волоконно-оптических систем мониторинга поскольку они обладают высокой чувствительностью, малым весом, высокой защищенностью датчиков и передающего тракта к электромагнитным помехам, а также возможностью удаленных измерений. Одной из областей применения волоконно-оптических систем является мониторинг состояния конструкций, изготовленных из композитных материалов. Широкое распространение композитные материалы получили благодаря отличным прочностным характеристикам и малому весу. Они применяются во многих отраслях, таких как авиастроение, кораблестроение и других. Задача мониторинга композитных материалов в ответственных узлах является актуальной, поскольку ввиду их низкой пластичности ударные воздействия могут приводить к расслоениям и повреждениям, почти невидимым снаружи, но существенно снижающим прочностные характеристики материала. Детектирование удара и определение места удара позволяет принять своевременные меры по устранению повреждений.

В данной работе для определения координат ударного воздействия использовался метод обращения времени [1, 2], который основан на пространственной взаимности и инвариантности относительно времени распространяющихся волн. Обращение распространяющихся волн создает максимальную амплитуду колебаний в точке удара. Данная процедура осуществляется в вириальном эксперименте, с использованием предварительно полученных функций Грина.

Обычно метод обращения времени разделяют на два этапа: прямой и обратный. На первом этапе выбирается M точек на поверхности образца, называемых калибровочными точками, по которым совершаются ударные воздействия. В данной работе калибровочные точки были выбраны по квадратной сетке с шагом 2 см. Регистрируемый датчиком сигнал равен

$$u(t) = \sum_i^M G_m(t) \otimes f_m(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_m(t) \otimes f_m(t - \tau) d\tau, \quad (6)$$

где $G_m(t)$ – функция Грина m -ной калибровочной точки, $f_m(t)$ – ударное воздействие в калибровочной точке с индексом m , \otimes – операция свертки по времени. Если длительность удара мала по сравнению с характерными временами системы регистрации и периодами возбуждаемых колебательных мод, то его можно аппроксимировать дельта-функцией Дирака. В этом случае регистрируемый сигнал равен функции Грина и является импульсной характеристикой тракта «точка удара» - «приемник». Таким образом, произведя измерения удара в каждой калибровочной точке, можно получить набор импульсных характеристик.

Второй этап обратного распространения заключается в соотнесении сигнала регистрируемой датчиком волны от точки m_0 (положение которой необходимо определить) с импульсными характеристиками, полученными на первом этапе. Поскольку удар был совершен в точке m_0 , тогда $f_1 = 0, \dots, f_{m_0} = \delta(t), \dots, f_M = 0$, регистрируемый сигнал является функцией Грина калибровочной точки m_0 :

$$u(t) = \sum_i^M G_m(t) \otimes f_m(t) = G_{m_0}(t) \otimes \delta(t) = G_{m_0}(t) \quad (7)$$

Функции Грина волн, распространяющийся от источника к датчику и от датчика к источнику, в силу пространственной взаимности равны $\overline{G_m(t)} = G_m(t)$. Таким образом волна, обращенная во времени и распространяющаяся от датчика к калибровочной точке m равна

$$f_m = G_m(t) \otimes u(-t). \quad (8)$$

Если подставим выражение (2) в (3), то получим

$$f_m^{TR}(t) = G_m(t) \otimes G_{m_0}(-t) \quad (9)$$

Оператор f_m^{TR} называют оператором обращения времени. Он имеет наибольший максимум когда t совпадает с t_0 , то есть тогда, когда производится свертка во времени исследуемого сигнала с импульсной характеристикой, полученной для той же точки на первом этапе.

Данный алгоритм локализации ударного воздействия был опробован с волоконно-оптическими датчиками на базе резонатора Фабри-Перо. Использовалась оригинальная низкогерентная схема регистрации с подстройкой рабочей точки для регистрации высокочастотных сигналов.

В данной работе использовалась две плиты: композитная (43,5 см x 32 см x 5 мм) и алюминиевая (48,5 см x 26,5 см x 2,8 мм), на которые были приклеены волоконно-оптические датчики. Волоконно-оптическая система и метод обращения времени показал работоспособность определения места удара на плитах с одним датчиком и несколькими датчиками. На рис. 1 представлено распределение максимума оператора f_m^{TR} по калибровочным точкам при регистрации удара одним датчиком. Было исследовано влияние длины сигнала, используемого в вычислениях, на параметр сигнал/шум, поскольку для онлайн мониторинга важно уменьшить вычислительные операции. Также было исследовано пространственное разрешение метода на данных плитах.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания ИФМ РАН (тема № 0035-2014-0205) с использованием оборудования ЦКП ИФМ РАН.

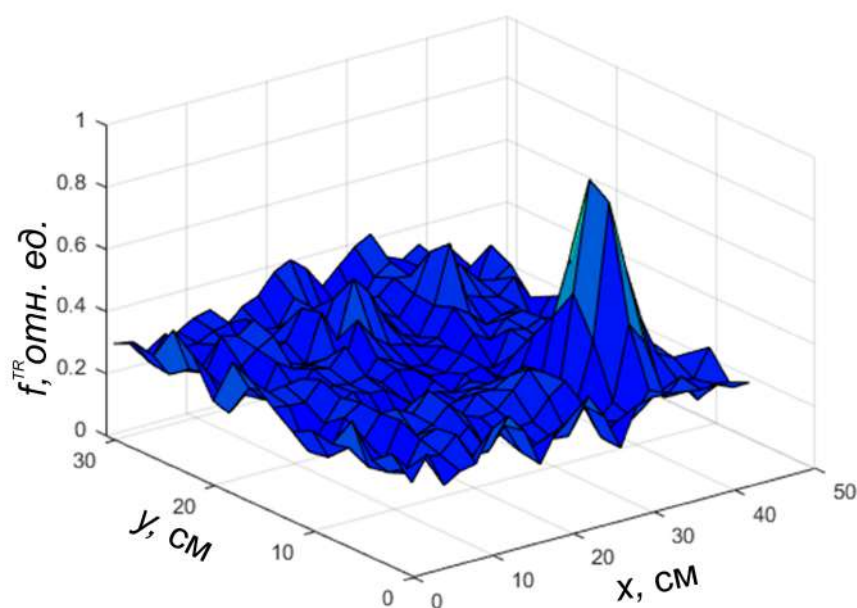


Рис.1. Локализация удара методом обращения времени с использованием одного датчика.

Литература

1. Ciampa F., Meo M. Impact detection in anisotropic materials using a time reversal approach // Struct. Health Monit. 2011. V. 11(1). P. 43-49.
2. Dorme C. Fink M. Focusing in transmit-receive mode through inhomogeneous media: the TR matched filter approach // J. Acoust. Soc. Am. 1995. V. 98(2). P. 1155–1162.

УДК 535.015

Математическое моделирование электрической проводимости биологических тканей на основе уравнений электродиффузии ионов

Н.В. Коваленко^{1,2}, К.В. Совин¹, О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Процессы жизнедеятельности биологических тканей тесно связаны с их электрическими свойствами. Измерения электропроводности применяются в исследованиях животных и растительных тканей [1]. Особого внимания заслуживают процессы, происходящие в организмах растений и

животных под действием оптического излучения. Свет является основой фотосинтеза и фоторегуляции, лазерное излучение нашло широкое применение в медицине [2].

Поглощение света биологическими тканями может приводить к различным фотохимическим реакциям с образованием ионов, а также к выделению энергии излучения в виде тепла, что существенно влияет на электрические свойства тканей.

В данной работе предлагается модель электрических свойств биологических тканей на основе уравнений электродиффузии ионов Нернста-Планка (1) и Лапласа (2), которая может быть использована для описания процессов, происходящих в тканях под действием оптического излучения.

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\nabla j_k$$

$$j_k = -u_k RT \nabla c_k - u_k F c_k Z_k \nabla \varphi \quad (1)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_k Z_k c_k \quad (2)$$

где c_k, j_k, Z_k, u_k – концентрация, поток, заряд и подвижность носителя заряда k -го типа; φ – электрический потенциал, ε – действительная часть диэлектрической проницаемости среды, F, ε_0, R – число Фарадея, электрическая и газовая постоянные.

В работе рассматривалась одномерная модель, с неоднородным распределением потенциала и концентрации ионов только вдоль одной оси. В основе подхода лежит разбиение биологической ткани на слои, соответствующие живым клеткам, разделенным мембранами. Каждая «клетка» в качестве переменных величин содержит концентрации ионов различных типов c_{ok} , электрический потенциал φ_0 и его первую φ'_0 , и вторую φ''_0 пространственные производные в центре ячейки, а также концентрации ионов на границах ячейки $c_{\Gamma k}$. В модели рассчитываются кинетики описанных переменных.

Алгоритм моделирования шага по времени может быть представлен в виде двух этапов. На первом этапе (Рис. 1а) рассчитываются значения электрических потенциалов и их пространственных производных на основе уравнения Лапласа (2) внутри клеток и условий непрерывности потенциала и граничных условий Максвелла на границах клетка-мембрана и мембрана-мембрана. На втором шаге (Рис. 1б) на основе уравнений электродиффузии (1) рассчитываются потоки ионов между каждой парой взаимодействующих клеток j_{mem} , а также между границами и центром клетки j_{cell} . С помощью рассчитанных потоков вычисляются концентрации ионов в центрах c_{ok} и на границах $c_{\Gamma k}$ ячеек на новом временном шаге.

Представленная модель позволяет описывать кинетику электрического отклика биологических тканей в процессах разогрева, изменения геометрии клеток, реакций с образованиями ионов внутри ткани и пр.

Разогрев биологической ткани лазерным излучением может приводить к частичному разрушению клеточной мембраны. Такой процесс может быть смоделирован как изменение проницаемости мембраны. Было произведено моделирование ткани, состоящей из 20 клеток, при приложении постоянной разности потенциалов между граничными клетками. Параметры модельных клеток соответствовали усредненным животным клеткам (Таб. 1).

На рис. 1в представлены кинетики плотности тока, проходящей через ткань, в случаях не поврежденной ткани и «повреждения» 6 центральных клеток. Видно, что электрические свойства значительно изменились.

Таким образом на основе представленной модели изменения в экспериментально измеренных электрических свойствах биологических тканей может быть интерпретировано в терминах процессов, проходящих на клеточном уровне.

Параметр	Значение
Концентрация ионов [3]	150 ммоль/л
Диэлектрическая проницаемость внутри клетки	80
Диэлектрическая проницаемость внутри мембраны	2
Коэффициент диффузии K^+ внутри клетки [подвижность в КИ 0,1]	10^{-5} см ² /с
Проницаемость мембраны для K^+ (не поврежденная клетка [4])	10^{-6} см/с
(поврежденная клетка)	10^{-3} см/с

Размер клетки	10^{-5} м
Толщина мембраны [4]	10^{-8} м
Температура	300 К
Количество «клеток»	20
Временной шаг модели	10^{-9} с

Таб. 1. Параметры моделирования.

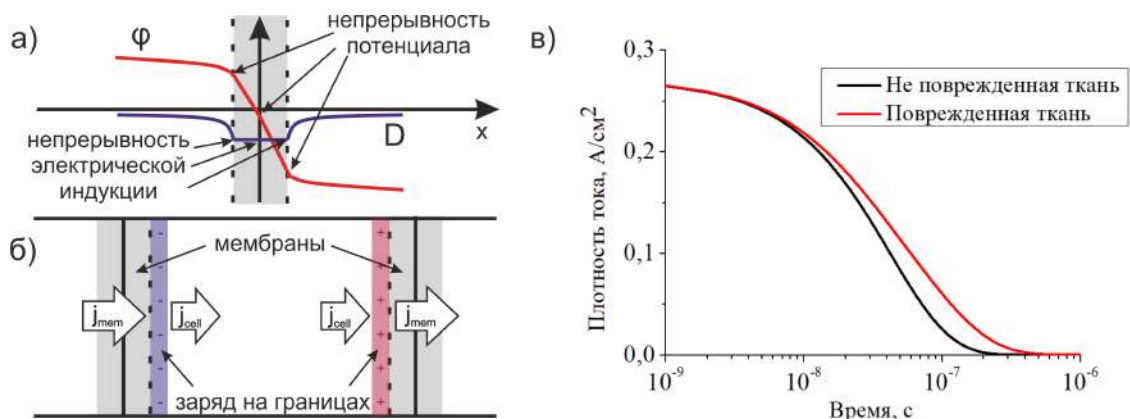


Рис. 1. а) Характерное распределение потенциала и электрической индукции на границе «клеток» б) Иллюстрация потоков ионов в) Кинетики плотности тока, полученные в результате моделирования

Литература

1. Freeborn T. J. A survey of fractional-order circuit models for biology and biomedicine // IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst. 2013. V. 3. P. 416–424
2. Тучин В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях // Litres. 2018.
3. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Д., Рэфф М., Робертс К. и Уотсон Д. Молекулярная биология клетки: в трех томах // М.: Мир. 2012
4. Рубин А. Б. Биофизика. В 2 т. // Издательство Московского университета. 2004.

УДК 535.565

Модель спектральной зависимости изменений состояния поляризации лазерного излучения в магнитооптическом кристалле с учетом переотражения излучения от граней кристалла

А.В. Селезнев¹, Р.И. Шайдуллин², О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал ИПЭ им. В.А. Котельникова РАН

Ротаторы Фарадея широко используются для подавления обратного отражения лазерного излучения, что необходимо в некоторых применениях. Принцип действия ротатора Фарадея основан на вращении плоскости поляризации оптического излучения, проходящего через магнитооптический материал, помещенный в магнитное поле. В данной работе рассматривается аналитическая модель влияния многократных переотражений от граней магнитооптического кристалла на поляризационные характеристики лазерного излучения, проходящего через ротатор Фарадея. Этот эффект приводит к тому, что часть излучения может проходить по магнитооптическому элементу более одного раза. Таким образом, в силу невзаимности эффекта Фарадея, эллипс поляризации части излучения, испытавшего k отражений от граней магнитооптического кристалла, будет повернут на угол $(k+1)\theta$, кратный углу поворота Фарадея за один проход θ . В силу изложенного, на выходе из магнитооптического элемента излучение будет состоять из множества пар ортогональных компонент электрического поля, повернутых относительно друг друга на углы, кратные 2θ , а также ослабленные относительно друг друга в r^2 раз (где r – коэффициент отражения) с одинаковой раз-

ницей фаз $2\varphi = 2nL$, где L – длина магнитооптического кристалла, n – его показатель преломления. Этот эффект может привести к значительному ухудшению поляризационных характеристик излучения на выходе из ротатора Фарадея, особенно при больших значениях g .

Каждую m -ую пару компонент \overline{E}_m электрического поля можно представить (1)-(2) при помощи математического аппарата векторов Джонса [1], как m -ый вектор Джонса, повернутый на угол $2m\theta$, с фазовой задержкой $2m\varphi$ и ослабленный в r^{2m} раз относительно исходного.

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \cos(\Theta)\cos(\varepsilon) - i\sin(\Theta)\sin(\varepsilon) \\ \sin(\Theta)\cos(\varepsilon) + i\cos(\Theta)\sin(\varepsilon) \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\overline{E}_m = \widehat{T}_m \overline{E}_0 = r^{2m} e^{-i2m\varphi} \begin{pmatrix} \cos(2m\theta) & \sin(2m\theta) \\ -\sin(2m\theta) & \cos(2m\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Где $\tan(\varepsilon)$ – отношение малой и большой полуосей эллипса (эллиптичность) поляризации излучения, Θ – азимут большой оси эллипса, A – амплитуда поля. Поскольку $r^{2m} < 1$, то представляется возможным просуммировать все элементы как сумму бесконечно убывающей геометрической прогрессии. Таким образом, мы получаем выражение (3) для вектора Джонса \overline{E}_Σ , которое может описывать итоговое состояние поляризации излучения на выходе из ротатора Фарадея в условиях многократного отражения от граней при любых значениях θ, φ, r .

$$\overline{E}_\Sigma = \sum_{n=0}^{\infty} r^{2n} e^{-i2n\varphi} \widehat{T}(2n\theta) \overline{E}_0 = \begin{pmatrix} \frac{1 - r^2 e^{-i2\varphi} \cos(2\theta)}{1 - 2r^2 e^{-i2\varphi} \cos(2\theta) + r^4 e^{-i4\varphi}} & \frac{r^2 e^{-i2\varphi} \sin(2\theta)}{1 - 2r^2 e^{-i2\varphi} \cos(2\theta) + r^4 e^{-i4\varphi}} \\ -\frac{r^2 e^{-i2\varphi} \sin(2\theta)}{1 - 2r^2 e^{-i2\varphi} \cos(2\theta) + r^4 e^{-i4\varphi}} & \frac{1 - r^2 e^{-i2\varphi} \cos(2\theta)}{1 - 2r^2 e^{-i2\varphi} \cos(2\theta) + r^4 e^{-i4\varphi}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Как было показано нами в [2], поляризационные характеристики такого излучения могут иметь сильную зависимость от величины фазовой задержки, особенно при большом коэффициенте отражения, например, при отсутствии просветляющего покрытия. Это может приводить к тому, что для реальных фарадеевских элементов, имеющих размеры порядка сантиметров, отдельные спектральные компоненты лазерного излучения на выходе могут иметь различное поляризационное состояние. На рис.1 приводятся рассчитанные по формуле (3) зависимости поляризационной экстинкции (E_{xt}) и отклонения (α) угла поворота эллипса поляризации от угла фарадеевского поворота за один проход θ в кристалле TGG от длины волны, излучения, проходящего магнитооптический элемент при фиксированных прочих параметрах ($r = \sqrt{0.1}$, $\theta = \pi/4$, $\varepsilon = \text{ArcTan}(0.01)$, $L = 2$ см). Для расчета использовалась спектральная зависимость показателя преломления TGG из [3].

Из этого следует, что даже для такой спектрально узкой линии при указанных параметрах системы, нельзя описывать ее итоговое поляризационное состояние с помощью одних только векторов Джонса. Для этого мы рассчитали параметры Стокса для системы с указанными выше характеристиками. На основе выражений (4)-(5) была получена зависимость степени поляризации от r , представленная на рис.2. Как можно видеть, для коэффициента отражения $r = \sqrt{0.1}$, степень поляризации выходного излучения $P = 0.98$, что означает, что при измерении на экстиннометре такого излучения, мы не сможем получить величину экстинкции выше 20 дБ.

$$J = \begin{pmatrix} \langle E_x(t) E_x^*(t) \rangle & \langle E_x(t) E_y^*(t) \rangle \\ \langle E_y(t) E_x^*(t) \rangle & \langle E_y(t) E_y^*(t) \rangle \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$P = \sqrt{1 - \frac{4 \det(J)}{(\text{Sp}(J))^2}} \quad (5)$$

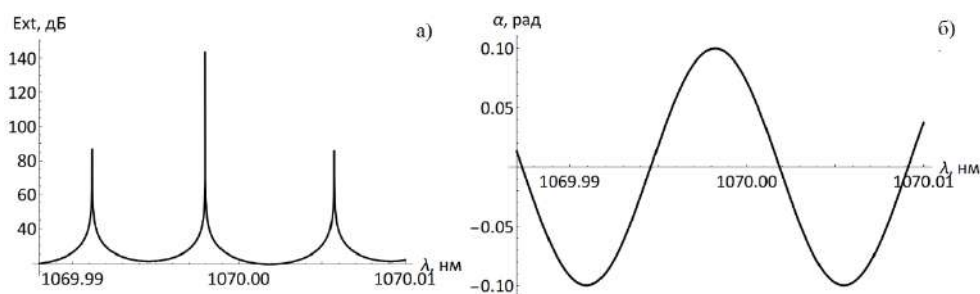


Рис. 1. Спектральные зависимости поляризационной экстинкции (а) и отклонения угла поворота эллипса поляризации от θ (б)

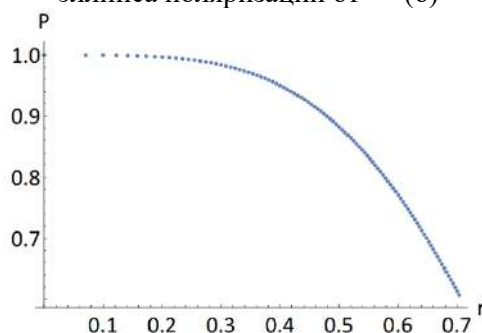


Рис. 2. Зависимость степени поляризации от величины коэффициента отражения

Литература

1. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.*, Ellipsometry and polarized light // North-Holland publishing company (1977)
2. *Seleznev A.V. et al*, Model of the polarization extinction ratio change due to multiple reflection of laser radiation from the faces of the terbium-gallium garnet crystal in Faraday rotator // J. Phys.: Conf. Ser. 1391 012142 (2019)
3. *Yasuhara R., Kawanaka J. et al*, Temperature dependence of thermo-optic effects of single crystal and ceramic TGG // Opt. Express. 21 (2013)

УДК 53.081.7

Определение оптических свойств силиконовых полимеров по изменению числовой апертуры кварц-полимерного оптического волокна

П.С. Черняк¹, Г.Ю. Иванов¹, И.А. Ларионов¹, В.А. Тыртышный¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский институт)

Для защиты оптических волокон от химических и механических воздействий окружающей среды широко применяются полимерные покрытия различных составов. Подходящими для этого свойствами обладают полимеры на основе силиконов. Изучение оптических свойств этих полимеров представляет большой интерес при разработке лазерных систем на основе оптического волокна. Это вызвано тем, что силиконы характеризуются существенным поглощением излучения в области длин волн накачки и генерации волоконных лазеров [1]. Тепловое воздействие мощного лазерного излучения на защитные полимеры может приводить к ухудшению их характеристик вплоть до полной термической деградации, что в некоторых случаях ограничивает максимальную выходную мощность волоконных лазеров. Чаще всего, деградация защитного полимера происходит в местах выхода рассеянной оптической мощности через боковую поверхность волокна. Обычно это наблюдается на сварных стыках разнородных волокон, в области высвечивания оболочечных мод и в местах терминации излучения. Кроме того, разогрев оказывает сильное влияние на одну из основных характеристик полимера – показатель преломления. Целью данной работы является оценка коэффициентов поглощения и преломления силиконового полимера на разных длинах волн оптического излучения, а также определение температурной зависимости показателя преломления.

Силиконовые полимеры, в зависимости от химического состава и примесей, после отверждения представляют собой упругий, прозрачный материал, характеризующийся сильным оптическим рассеянием. Одним из подходящих методов для измерения показателя преломления среды с

подобными характеристиками является оптическая волоконная рефрактометрия. Данный метод основан на определении числовой апертуры волновода, боковая поверхность которого находится в оптическом контакте с исследуемой средой. Схема экспериментальной установки, изображена на рис. 1(а). Волоконный источник суперконтинуума соединен с отрезком многомодового оптического волокна с кварцевой сердцевиной и полимерной оболочкой, показатель преломления которой значительно меньше, чем у плавленого кварца (далее волокно кварц-полимер). Выходной участок этого волокна длиной около 4 см защищен от оболочки и помещен в кювету с исследуемым силиконовым полимером, расположенную в термостате. Показатель преломления исследуемого полимера близок к показанию преломления плавленого кварца. При разогреве полимера в термостате, на данном участке волокна существенно уменьшается числовая апертура волновода, что приводит к сокращению числа поддерживаемых мод и выходу излучения через боковую поверхность в объем полимера. С помощью оптического спектроанализатора определялись зависимость потерь сигнала в полимере от длины волны и температуры. Характерный вид полученных спектров приведен на рис. 1(б). Можно заметить, что при увеличении температуры полимера амплитуда сигнала сначала падает, а после достижения некоторой температуры начинает резко расти. Количественное значение показателя преломления, а также его температурных и дисперсионных характеристик, может быть вычислено на основании этих данных с помощью методов математического моделирования.

Используя схожую оптическую схему и источники излучения гораздо большей мощности, можно определить величину оптического поглощения полимера. Предлагаемая схема экспериментальной установки приведена на рис. 2(а). В качестве источников излучения, вызывающих разогрев исследуемого полимера, используются волоконные лазеры с различными длинами волн: иттербиевый лазер ($\lambda_{\text{center_Yb}} = 1062$ нм, $P_{\text{max_Yb}} = 50$ Вт), эрбиевый ($\lambda_{\text{center_Er}} = 1550$ нм, $P_{\text{max_Er}} = 20$ Вт) и туллийевый ($\lambda_{\text{center_Tm}} = 1940$ нм, $P_{\text{max_Tm}} = 10$ Вт); также применялись полупроводниковые лазерные диоды с длинами волн выходного излучения 800 нм и 962 нм с мощностями 20 Вт и 130 Вт соответственно. При высвечивании излучения из волокна в полимер происходит увеличение температуры полимера на величину порядка 100-200 °С из-за оптического поглощения. Для определения температурного распределения на поверхности полимера использовался тепловизор, а температура в объеме полимера измерялась с помощью волоконной брэгговской решетки (ВБР), записанной в оптическом волокне.

Принцип измерения температуры с помощью ВБР основан на явлении температурной зависимости показателя преломления. Согласно закону Брэгга-Вульфа, длина волны отражения ВБР прямо пропорциональна показателю преломления среды. Таким образом, изменение температуры решетки можно регистрировать по сдвигу длины волны отражения, падающего на нее излучения. Для использования ВБР в качестве датчика температуры, она должна быть предварительно откалибрована в условиях однородного разогрева. В экспериментах использовалась ВБР с центральной длиной волны около 1059,5 нм при 25 °С, записанная в сердцеvine пассивного одномодового волокна. Данное одномодовое волокно было соединено с многомодовым кварц-полимерным волокном с помощью сварки, при этом место соединения с решеткой располагалось непосредственно в области максимального разогрева (рис. 2а).

Для измерения центральной длины волны отражения ВБР, свободный конец одномодового волокна с решеткой соединяется через волоконный ответвитель с суперлюминесцентным источником и оптическим спектроанализатором. Зондирующее суперлюминесцентное излучение отражается от ВБР, проходит через ответвитель и подается на вход спектроанализатора. При нагреве решетки центральная длина волны отражения смещается, что регистрируется с помощью спектроанализатора.

Полученные экспериментальные данные о температурном градиенте на поверхности и в объеме полимера использовались для калибровки результатов численного моделирования. В ходе моделирования решалось уравнение теплопроводности методом конечных элементов в специальном программном пакете. Это позволило напрямую связать температуру разогрева полимера с величиной оптического поглощения в нем. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения приведена на рис. 2(б). Заметим, что коэффициенты оптического поглощения на длинах волн 1940 нм и 800 нм отличаются больше чем в 10 раз.

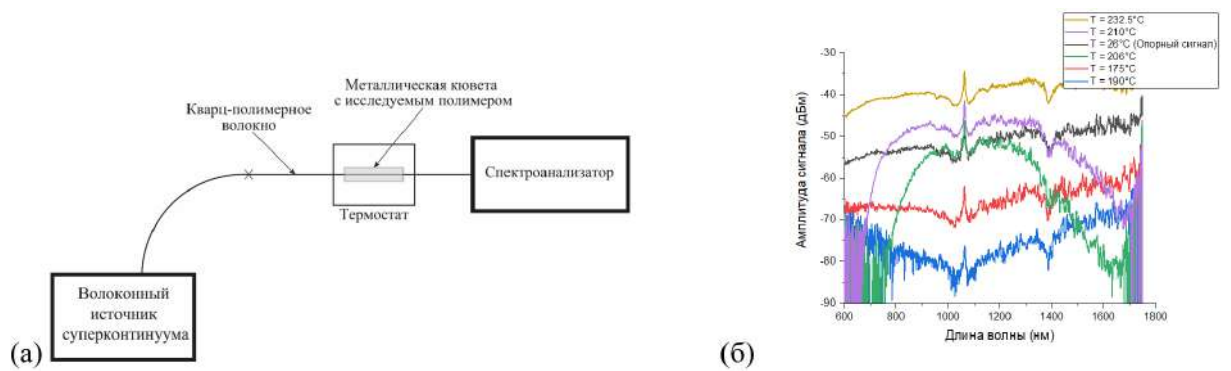


Рис. 1. (а) Схема экспериментальной установки по определению показателя преломления полимера. (б) Измеренные спектры суперконтинуума при прохождении через волокно, помещенное в исследуемый полимер при различных температурах

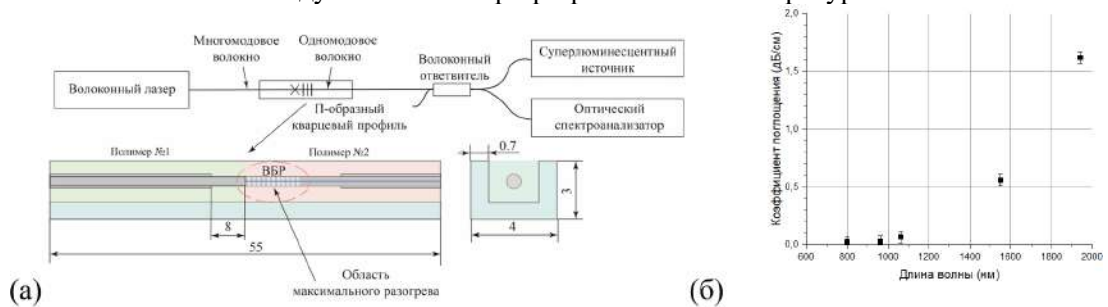


Рис. 2. (а) Схема экспериментальной установки для определения коэффициента поглощения полимера и схематичное изображение П-образного кварцевого профиля с волокном. (б) Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения в исследуемом полимере.

Литература

1. Ryabushkin O.A., Shaidullin R.I., Zaytsev I.A. Radio-frequency spectroscopy of the active fiber heating under condition of high-power lasing generation // Opt. Lett. 2015. N 40. P. 1972-1975

УДК 53.082.534

Оптические потери излучения в волокнах с медной оболочкой на разных длинах волн

П.С. Чернак¹, Р.И. Шайдуллин^{1,2}, О.А. Рябушкин^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН

В настоящее время кварцевые волокна с металлическим покрытием широко используются в качестве специальных оптических волокон. На основе таких волокон разработан ряд датчиков, используемых для измерения мощности лазерного излучения [1] или для измерения профиля оптической интенсивности [2]. Также был создан уникальный мощный волоконный лазер на основе световодов с металлическим покрытием, что позволило получить почти 2 кВт выходной лазерной мощности без дополнительного внешнего охлаждения [3]. Несмотря на свои преимущества, металлизированные волокна имеют значительно более высокие оптические потери по сравнению с оптическими волокнами с полимерным покрытием. Во-первых, атомы меди, диффундировавшие в кварцевую оболочку в процессе производства металлизированного волокна, приводят к дополнительному рассеянию и поглощению излучения. Во-вторых, существенная разница механических постоянных меди и кварцевого стекла приводит к увеличению микроизгибных потерь по сравнению с волокнами с полимерным покрытием. Кроме того, оптические потери сильно зависят от длины волны излучения и геометрии волокна. Однако в литературе отсутствует информация о спектральных особенностях оптических потерь в волокнах с металлическим покрытием с различной геометрией волновода. При этом точное определение оптических потерь на разных длинах волн необходимо для оптимизации различных устройств на основе металлизированных оптических волокон.

В данной работе определение коэффициентов оптических потерь металлизированных волокон основано на температурной зависимости электрического сопротивления металлического покрытия [1]. При распространении лазерного излучения по сердцевине металлизированного оптического волокна, некоторая его часть (прямо пропорциональная полной оптической мощности) рассеивается и, в конце концов, поглощается в слоях углерода (промежуточный слой, улучшающий адгезию меди к плавленому кварцу) или меди, приводя к нагреву волокна. Поглощение излучения в кварцевой сердцевине и оболочке волокна также приводит к его разогреву. Изменение сопротивления металлического покрытия измеряют с помощью высокоточного омметра.

Экспериментальное измерение спектральной зависимости оптических потерь в волокнах с металлической оболочкой производилось с использованием нескольких источников излучения с различными длинами волн λ : тулиевый волоконный лазер ($\lambda = 1910$ нм, $P_{\max} \approx 40$ Вт), эрбиевый волоконный лазер ($\lambda = 1550$ нм, $P_{\max} \approx 40$ Вт), иттербиевый волоконный лазер ($\lambda = 1070$ нм, $P_{\max} \approx 70$ Вт), полупроводниковый лазерный диод накачки ($\lambda = 962$ нм, $P_{\max} \approx 30$ Вт), генератор второй гармоники рамановского волоконного лазера ($\lambda = 589$ нм, $P_{\max} \approx 10$ Вт), полупроводниковый лазерный ($\lambda = 442$ нм, $P_{\max} \approx 2,5$ Вт). Были исследованы следующие кварцевые волокна, покрытые медной оболочкой: толстое многомодовое волокно Тип-А ($d_{\text{core}} = 600$ мкм, $d_{\text{silica}} = 660$ мкм, $d_{\text{metal}} = 780$ мкм), тонкое многомодовое волокно Тип-Б ($d_{\text{core}} = 113$ мкм, $d_{\text{silica}} = 125$ мкм, $d_{\text{metal}} = 160$ мкм), одномодовое волокно Тип-В ($d_{\text{core}} = 9$ мкм, $d_{\text{silica}} = 125$ мкм, $d_{\text{metal}} = 164$ мкм), где d_{core} , d_{silica} и d_{metal} – диаметры сердцевины, кварцевой оболочки и металлической оболочки, соответственно. Излучение заводилось в волокно Тип-А, используя линзу, в то время как, более тонкие волокна Тип-Б и Тип-В были соединены с источником излучения с помощью сварочного соединения. Упрощенная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1(а).

На основе полученных экспериментальных данных о зависимости разогрева исследуемых волокон от мощности проходящего в них излучения и решения задачи теплопроводности с учетом закона конвективного охлаждения Ньютона-Рихмана рассчитаны коэффициенты оптических потерь для этих волокон. Спектральная зависимость оптических потерь для исследуемых световодов представлена на рис. 1(б). Пунктирными линиями показана эмпирическая аппроксимация зависимостей оптических потерь от длины волны. Видно, что самые низкие оптические потери были получены для одномодового (SM) волокна Тип-В. Это можно объяснить малым диаметром сердцевины этого волокна. Поскольку диффундировавшие атомы меди имеют тенденцию концентрироваться вблизи границы раздела плавленый кварц-металл, излучение, распространяющееся в сердцевине SM-волокна, испытывает меньшее рассеяние на атомах меди по сравнению с многомодовыми (ММ) волокнами. Толстое ММ-волокно Тип-А продемонстрировало более низкие коэффициенты затухания по сравнению с тонким ММ-волокном Тип-Б. Это может быть связано с более низким отношением толщины медного покрытия к диаметру оптического волокна Тип-А. Очевидно, что меньшая толщина покрытия соответствует меньшему механическому напряжению, создаваемому слоем меди на плавленом кварце, и, следовательно, меньшим микроизгибным потерям. Независимо от типа волокна самые высокие потери наблюдались на длине волны 1910 нм (до 630 дБ / км), а самые низкие – на длине волны 1070 нм (до 1,2 дБ / км). Увеличение оптических потерь на более длинных волнах можно объяснить ростом микроизгибных потерь [4], а также потерями на полосах поглощения молекулярного водорода, который имеет тенденцию к накоплению в кварцевой сердцевине и оболочке волокон с медной оболочкой. Для излучения на коротких длинах волн также играет роль рэлеевское рассеяние, пропорциональное λ^{-4} . Следует отметить, что оптические потери в волокнах с металлическим покрытием в коротковолновой области имеют тот же порядок, что и в волокнах с полимерным покрытием, но рост потерь излучения в области 1,5-1,9 мкм намного сильнее.

Исследование спектральной зависимости оптических потерь может помочь в оптимизации различного рода устройств, основанных на металлизированных оптических волокнах, путем варьирования используемых длин волн, а также геометрических параметров волокон, таких как толщина металлического покрытия и диаметр кварцевой сердцевины.

Работа выполнена в рамках государственного заказа.

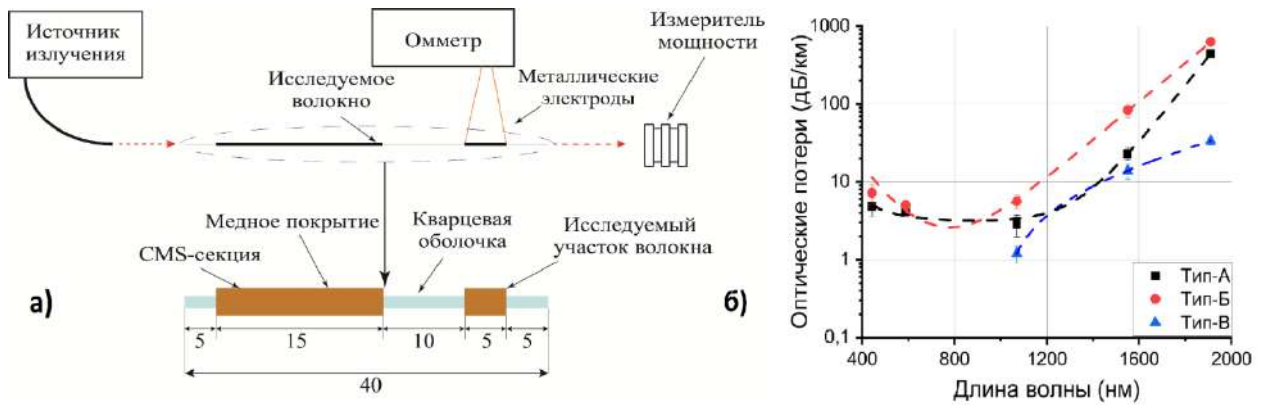


Рис. 1. Упрощенная схема экспериментальной установки (а); спектральные зависимости оптических потерь в многомодовых волокнах Тип-А, Тип-Б и в одномодовом волокне Тип-В (б).

Литература

1. *Khramov I., Shaidullin R., Ryabushkin O.* Metal-coated fiber sensor for laser radiation power measurements // *Opt. Eng.* 2019. V. 58, N 1.
2. *Vanyushkin N., Tereshchenko N., Kostrov A., Cherpak P., Mukhankov D., Shaidullin R., Ryabushkin O.* Measurement of the intensity profile of the high-power laser radiation using the matrix of the copper-coated optical fibers // *Proc. SPIE* 2019. V. 11199. P. 116.
3. *Jae M.O.D., Simakov N., Hemming A., Clarkson W.A., Haub J.* Metal clad active fibres for power scaling and thermal management at kW power levels // *Opt. Express*. 2016. V. 24. P. 18592.
4. *Hornung S., Doran N.J., Allen R.* Monomode fibre microbending loss measurements and their interpretation // *Opt. Quant. Electron.* 1982. N 14(4) P. 359-362.

УДК 535.015

Преобразование фемтосекундных импульсов в фотонно-кристаллических световодах для целей многофотонной микроскопии

Ф.Р. Якупов¹, А.А. Ланин^{1,2}, А.С. Чеботарев¹, А.М. Желтиков^{1,2}

¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

²Российский квантовый центр

Для проведения исследований в живых тканях зачастую используют биосенсоры, позволяющие по их спектру поглощения и излучения судить о многих параметрах окружающей среды. Недавние разработки в этой области привели к появлению флуоресцентного белка-сенсора *SyrHer3s* [1], дающего возможность исследовать кислотность среды ратиометрическим способом.

Основой метода является следующее [2]: при увеличении рН возбуждаемой среды сечение двухфотонного поглощения на длинах волн накачки $\lambda < 840$ нм уменьшается, что соответствует возбуждению протонированной формы хромофора, а при $\lambda > 840$ нм, напротив, увеличивается, что обусловлено возбуждением депротонированной формы (рис. 1). Следовательно, отношение I_0/I_+ монотонно растет с увеличением рН среды, где I_0 - интенсивность поглощения на длинах волн больших 840 нм, I_+ - интенсивность поглощения на длинах волн меньших 840 нм. То есть для проведения исследований кислотности среды необходимо возбуждение одного и того же объема изучаемого образца фемтосекундными лазерными импульсами в двух спектральных диапазонах, лежащих по обе стороны от точки $\lambda = 840$ нм.

Сформировать излучение, соответствующее этим требованиям, крайне трудно. К примеру, в предыдущих экспериментах использовался параметрический генератор света и лазер на кристалле *Ti:Sapphire* [2]. Однако в таком методе возникает ряд проблем, одной из наиболее значимых является совмещение излучения двух источников. Альтернативным и относительно простым способом, который лежит в фокусе данной работы, является генерация континуума в фотонно-кристаллическом световоде. В качестве источника используется лазер на кристалле *Ti:Sapphire*, что обусловлено

подходящим диапазоном длин волн выходного излучения. С целью уширения спектра за счет эффекта фазовой самомодуляции, излучение лазера распространяется в режиме нормальной дисперсии групповых скоростей в оптическом волокне. Среди нескольких тестовых образцов световодов, с использованием которых проводились эксперименты, наиболее подходящий обладал специальным профилем оболочки, длиной 13 мм и диаметром сердцевины 2.5 мкм, достаточной нелинейностью $\gamma = 59 \text{ км}^{-1}\text{Вт}^{-1}$ и низкой дисперсией $\beta_2 \approx 8 \text{ фс}^2/\text{мм}$ для обеспечения эффективного преобразования.

Низко- и высокочастотная части сформированного излучения континуума на длинах волн 770 и 950 нм имеют длительности до 70 фс с возможностью последующего сжатия до 20 фс. В световоде они распространяются в одномодовом режиме и характеризуются высоким качеством профилей пучков $M_{770}^2 = 1.2$, $M_{950}^2 = 1.6$. Это позволяет сфокусировать их в одну плоскость с использованием ахроматической оптики.

Ключевым этапом являлось проведение тестовых измерений зависимости I_0/I_+ от кислотности среды с использованием разработанной системы генерации излучения и белка SypHer3s. Экспериментальные данные (рис. 2) демонстрирует типичную динамику, полученную в предыдущих экспериментах с использованием сложной, трудноустойчивой системы на основе параметрического генератора излучения и лазера на кристалле Ti:Sapphire [2].

Таким образом, генерация континуума в фотонно-кристаллическом световоде может успешно применяться для измерений кислотности среды с использованием белка-сенсора SypHer3s.

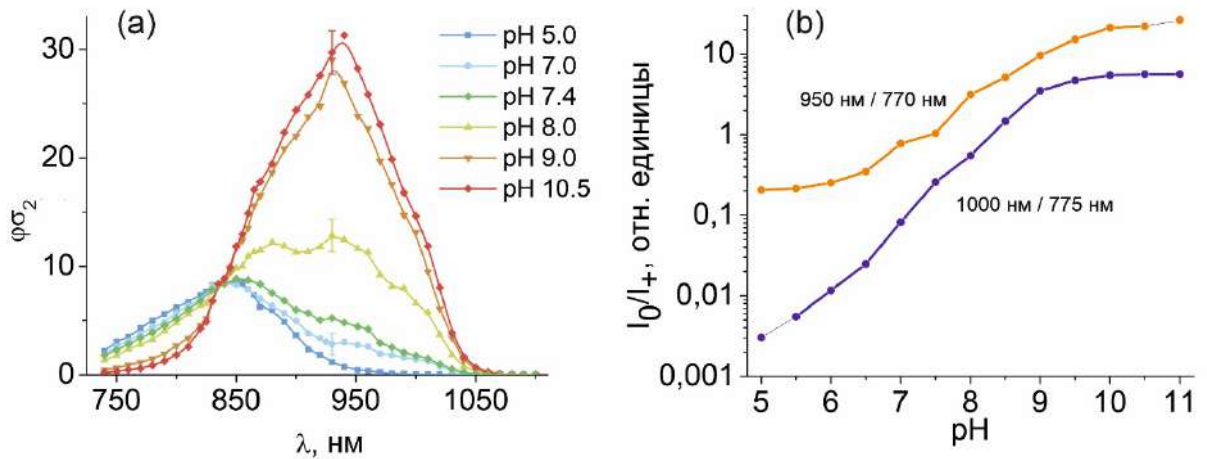


Рис. 1. (а) Спектры двухфотонного поглощения белка SypHer3s при различных pH возбуждаемой среды, лежащем в диапазоне от 5.0 до 10.5, $\varphi\sigma_2$ - сечение поглощения, φ - квантовый выход флуоресценции [2]. (б) Отношение поглощения при двухфотонном возбуждении в спектральной области $> 850 \text{ нм}$ (950 нм) и $< 850 \text{ нм}$ (770 нм), и возбуждении на 775 и 1000 нм (результаты предыдущих экспериментов [2]).

Литература

1. Ermakova Y.G. et al. SypHer3s: a genetically encoded fluorescent ratiometric probe with enhanced brightness and an improved dynamic range // Chem. Commun. 2018. V. 54 P. 2898.
2. Lanin A.A. et al. Two- and three-photon absorption cross-section characterization for high-brightness, cell-specific multiphoton fluorescence brain imaging // J. Biophotonics. 2020. V. 13.

УДК 535.421

Применение двухкоординатного акустооптического дефлектора в качестве сканера фокуса

Э.В. Колотушин¹, А.И. Баранов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²ООО НТО «ИРЭ-Полус»

Сканирование лазерного луча является актуальной задачей, в том числе сканирование фокуса. Оно применяется в таких задачах, как получение изображений, обработка материалов, космические полёты, лазерные шоу [1]. Высокоскоростные сканеры необходимы в таких задачах, как, например, высокоточная обработка материалов, где используются импульсные лазерные источники с высокими частотами следования импульсов. В таких задачах важно, чтобы в одну точку попадало как можно меньше импульсов лазерного излучения. Этого можно добиться, если быстро менять направление лазерного луча [1].

В данной работе рассмотрено акустооптическое взаимодействие коллимированного лазерного пучка на длине волны 1030 нм с звуковой волной на центральной частоте 65 – 69 МГц. В эксперименте использовался акустооптический двухкоординатный дефлектор (АОД) на основе двух кристаллов парателлурита (TeO_2). Скорость звука в данных кристаллах составляет 710 м/с. Схема оптической части экспериментальной установки изображена на рисунке 1. Получена перестройка расположения плоскости фокусировки дифрагированного пучка за счет использования линейно chirпированного сигнала, подаваемого на кристаллы дефлектора. Уже предпринимались попытки сделать сканнер фокуса на дефлекторах [1], однако в упомянутой работе авторы использовали 4 кристалла, по сравнению с 2 кристаллами, используемым в нашей работе.

Моделирование работы акустооптического дефлектора в качестве сканера фокуса проводилось из следующих соображений. В момент, когда оптический импульс приходит в кристалл, в кристалле существует звуковая волна. В случае линейно chirпированного сигнала, индуцирующей звуковую волну, в области существования светового пучка звук имеет разные частоты. Это означает, что разные части светового пучка дифрагируют в разные стороны (рис. 2).

Используя модель плоских волн, зафиксировав угол падения света на кристалл, рассчитывается зависимость угла Брэгга от частоты звука. Изменение угла Брэгга от центра пучка к его краям определяет расходимость излучения, приобретённую пучком в результате взаимодействия со звуком переменной частоты. В зависимости от знака chirп-фактора, дифрагированный пучок может либо сходиться, либо расходиться.

На одном кристалле взаимодействие света с chirпированным звуком приведёт к линзированию только в одном направлении, то есть один кристалл будет действовать на пучок как цилиндрическая линза. Фокусное расстояние этой линзы от параметров излучения и звука зависит следующим образом: $F = \frac{v^2}{\lambda\chi}$, где v – скорость звука в кристалле, λ – длина волны излучения, χ – chirп-фактор звука [2].

В дефлекторе два кристалла, второй действует также, как цилиндрическая линза, но в ортогональном направлении. В результате весь дефлектор действует как линза с астигматизмом. После дефлектора в экспериментальной установке располагается линза с фокусным расстоянием порядка 10 см. Пучок, дифрагированный на сигнале постоянной частоты, фокусируется в фокальной плоскости этой линзы. Пучки, дифрагированные на chirпированном сигнале, фокусируются в плоскости, отличные от фокальной плоскости линзы. Это происходит за счет того, что пучок, падающий на линзу, становится либо расходящимся, либо сходящимся вследствие описанного выше взаимодействия с chirпированным звуком.

Результаты численного расчёта зависимости глубины перестройки плоскости фокусировки от chirп-фактора звуковой волны предсказывают диапазон сканирования порядка ± 10 мм. На рис. 3 представлены каустики дифрагированного пучка в крайних положениях диапазона сканирования. Видно, что перестройка фокуса составила длину порядка 20 мм, что согласуется с теоретическим расчетом.

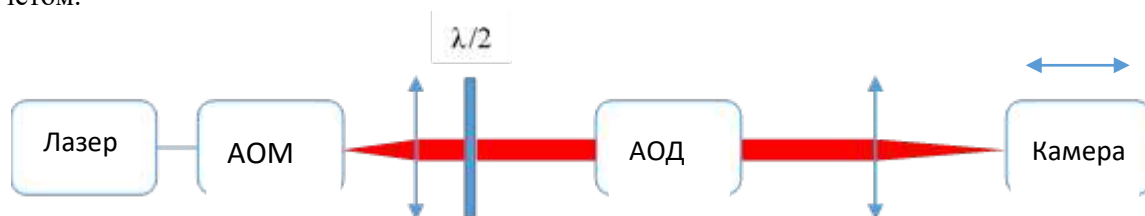


Рис.13. Оптическая часть схемы экспериментальной установки.

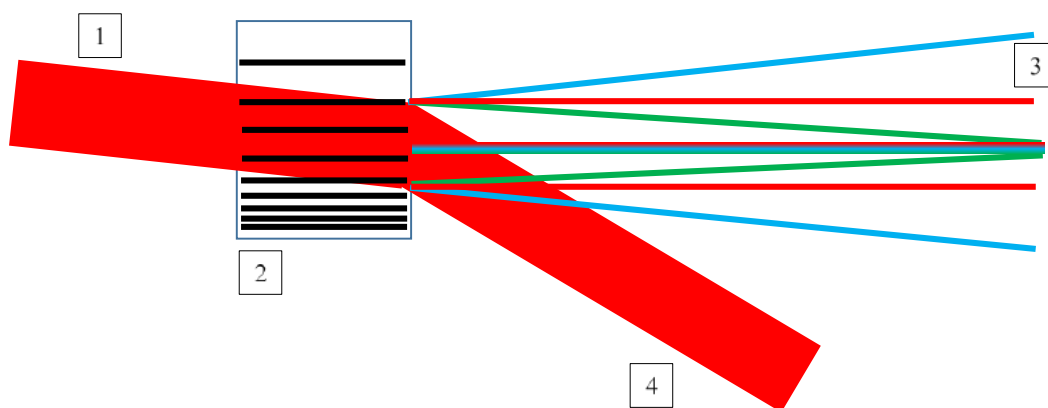


Рис.1. Линзирование в АОД. 1 – падающий пучок, 2 – кристалл с chirпированной звуковой волной, 3 – ход выходных лучей, красным – при постоянной частоте, зелёным – с отрицательным chirп-фактором, синим – с положительным chirп-фактором, 4 – побочный недифрагированный пучок.

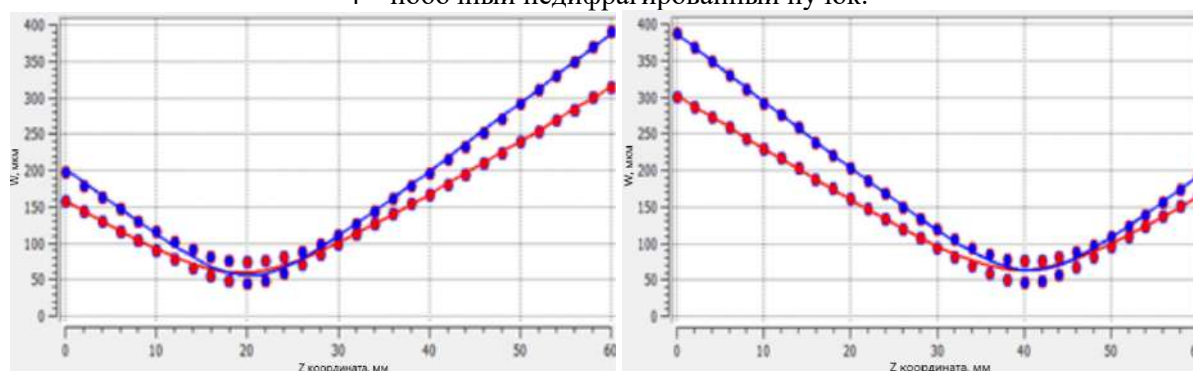


Рис.2. Измеренный диапазон сканирования фокуса.

Литература

1. Kaplan, A., Friedman, N., & Davidson, N. (2001). Acousto-optic lens with very fast focus scanning. *Optic Letters*, 26(14), 1078.
2. Балакиев В. И., Парыгин В. Н., Чирков Л. Е. *Физические основы акустооптики*, 1985.

УДК 535.015

Радиочастотная импедансная спектроскопия тканей высших растений в процессе лазерного облучения

К.В. Совин¹, Н.В. Коваленко^{1,2}, О.А. Рябушкин²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Регистрация изменений, происходящих в организме в процессе жизнедеятельности, является важной задачей биологии. Измерения должны иметь количественное описание и не оказывать влияние на биологическую систему. Измерения, отвечающие таким требованиям, позволяет осуществить метод импедансной спектроскопии (ИС) [1]. Отдельного рассмотрения заслуживают процессы, происходящие под воздействием падающего излучения. Свет играет важнейшую роль в процессе жизнедеятельности растений, являясь основным источником энергии и регуляции. Кроме того, оптическое излучение активно применяется в медицине для диагностики и лечения заболеваний [2].

В данной работе с помощью импедансной спектроскопии были исследованы процессы, происходящие в алоэ древовидном (*Alóe arboréscens*) под воздействием лазерного излучения.

Измерения проводились с использованием четырехэлектродной схемы (Рис.1а). Электроды из нержавеющей стали располагались на одной прямой на расстоянии 10 мм друг от друга. Внешние

электроды были подключены к источнику зондирующего тока, реализованного на основе дифференциального операционного усилителя AD8130. Внутренние электроды подключались через повторители к синхронному детектору (СД), с помощью которого измерялось комплексное напряжение $\hat{U} = X + iY$ в диапазоне частот 100Гц-1МГц. На основе измерения \hat{U} рассчитывалась величина модуля комплексной диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ по формуле:

$$|\hat{\epsilon}| = \left| \frac{I_S \gamma}{\hat{U} i \omega} \right| \quad (1)$$

Здесь γ – геометрический фактор образца, $I_S = 5$ мкА – ток через образец, ω – угловая частота.

На рисунке 2 представлены зависимости модуля комплексной диэлектрической проницаемости образца от частоты до и после облучения ($\lambda = 1064$ нм). В случае неповрежденного образца можно наблюдать зависимость, характерную для биологических тканей, связанную с их клеточной структурой и накоплением зарядов на границе клеточных мембран (межфазовая поляризация Максвелла-Вагнера [3]). Лазерный разогрев приводит к «выполаживанию» АЧХ образца, что может быть вызвано разрушением клеточных мембран. Разрушение клеточных мембран также визуально заметно при сравнении фотографий образца до и после облучения (Рис. 1б и 1в).

Для количественного описания процессов, происходящих в ходе взаимодействия лазерного излучения с тканью была построена модель биологической ткани на основе теории Максвелла-Вагнера[3] для двух случаев: слоистой системы (2) и системы шаровых включений в однородной безграничной среде (также известной как оболочечная модель) (3).

$$\hat{\epsilon}_{CellLayer} = \frac{(d_{CellMem} + d_{Cell}) \epsilon_{CellMem} \epsilon_{CellInt}}{d_{CellMem} \epsilon_{CellInt} + d_{Cell} \epsilon_{CellMem}} \quad (2)$$

$$\hat{\epsilon}_{CellLayerwithBubble} = \frac{\hat{\epsilon}_{CellLayer} (2(1 - v_B) \hat{\epsilon}_{CellLayer} + (1 + 2v_B) \hat{\epsilon}_{Bubble})}{(2 + v_B) \hat{\epsilon}_{CellLayer} + (1 - v_B) \hat{\epsilon}_{Bubble}} \quad (3)$$

Здесь $d_{CellMem}$ – усреднённая суммарная толщина клеточной стенки и мембраны клетки, d_{Cell} – усреднённый диаметр клетки; на основе измерений размеров по изображениям из работы [4] были взяты значения $d_{CellMem} = 0,3 \pm 0,2$ мкм и $d_{Cell} = 600 \pm 0,2$ мкм. $\hat{\epsilon}_{CellMem} = \epsilon_{CM} + \sigma_{CM}/i\omega$, $\hat{\epsilon}_{CellInt} = \epsilon_{CI} + \sigma_{CI}/i\omega$, $\hat{\epsilon}_{Bubble} = \epsilon_B + \sigma_B/i\omega$ – комплексные диэлектрические проницаемости клеточной стенки и мембраны, внутренности клетки и пузырька соответственно; $v_{Bubble} = 0,023 \pm 0,008$ – удельный объем шаровых включений (пузырьков).

Комплексные диэлектрические проницаемости алоэ были аппроксимированы с использованием формул (2) и (3) соответственно. Величины проводимостей, полученные из аппроксимации, составили $\sigma_{CellInt} \approx 10$ мСм/м, $\sigma_{CellMem} \approx 0,003$ мСм/м до облучения и $\sigma_{CellInt} \approx 15$ мСм/м, $\sigma_{CellMem} \approx 0,47$ мСм/м после облучения. Проводимость предположительно увеличивается за счет разрыва не только мембран клеток, но и мембран органелл с последующим высвобождением ионов в цитоплазму.

Таким образом, в данной работе развивается подход по исследованию биологических процессов с помощью импедансной спектроскопии, закладываются основы для новой методики изучения повреждения биологической ткани лазерным излучением, предлагая альтернативный подход к традиционным морфологическим методам. В частности, данный подход может быть применен в лазерной хирургии и дерматологии.

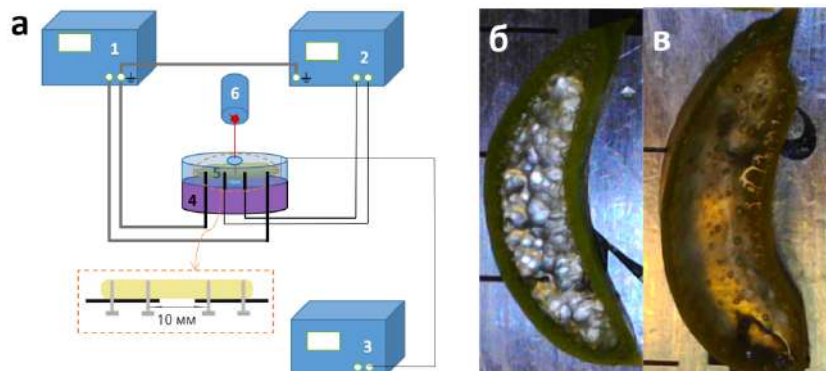


Рис. 1. (а) Блок-схема установки с выносом конфигурации электродов. 1 - источник тока, 2 – синхронный детектор, 3 – термоконтроллер, 4 - термостат, 5 –образец, 6 – лазер. (б) Поперечное сечение образца до воздействия излучения, (в) Поперечное сечение образца после воздействия излучения

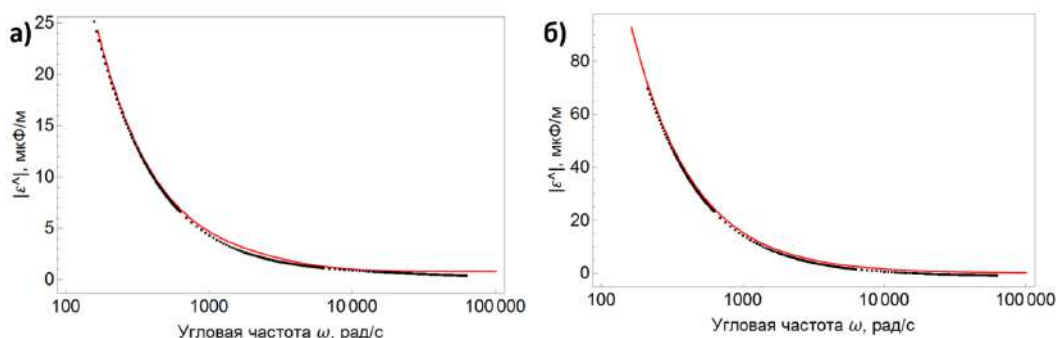


Рис. 2. Зависимости модуля $\hat{\epsilon}''$ водянистой паренхимы алоэ от частоты: (а) до воздействия излучением, (б) после воздействия. Синим - экспериментальные данные, красным - аппроксимация.

Литература

1. Ando, Y., Mizutani, K., & Wakatsuki, N. Electrical impedance analysis of potato tissues during drying. // J. Food Eng. 2014. V. 121 P. 24–31.
2. Тучин В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. М.: Литрес, 2018.
3. Raicu, V., and Y. Feldman. Dielectric relaxation in biological systems: Physical principles, methods, and applications. Oxford, Oxford University Press, 2015.
4. Ahl, L. I., Mravec, J., Jørgensen, B., Rudall, P. J., Rønsted, N., & Grace, O. M. Dynamics of intracellular mannan and cell wall folding in the drought responses of succulent Aloe species // Plant Cell Environ. 2019. V. 42(8). P. 2458–2471.

УДК 535.015

Экситонные свойства монокристаллов галогенидного перовскита CsPbBr₃

Р.С. Назаров, В.И. Юдин, А.В. Шурухина, Ю.В. Капитонов

Санкт-Петербургский государственный университет

Среди множества полупроводников обращают на себя внимание вещества, проявляющие экситонные свойства. Экситон – это водородоподобное связанное состояние электрона и дырки. Экситонные свойства проявляют, в частности, галогенидные перовскиты. Они находят применение в создании электронных и оптических устройств. Типичный представитель класса галогенидных перовскитов MAPbBr₃ может быть использован при создании лазера [1]. Известно, что энергия связи основного состояния экситонов в MAPbBr₃ относительно велика: 15,3 мэВ [2], когда kT при 300 К составляет 25,8 мэВ. Это позволяет создавать на основе этого монокристалла устройства, работающие при относительно высоких температурах. Ограничением применимости MAPbBr₃ является неустойчивость метиламмония к нагреву, поэтому более предпочтительно использование полностью неорганического CsPbBr₃.

Настоящая работа посвящена исследованию экситонных свойств монокристалла галогенидного перовскита CsPbBr₃, а также их сравнению со свойствами MAPbBr₃. Известно, что спектр экситона – водородоподобная серия, значения энергий в которой можно определить по формуле:

$$E_n = E_g - \frac{E_b}{n^2} \quad (1)$$

При фотолюминесценции наблюдается состояние с минимальной энергией, т.е. при n=1.

Исследуемый образец CsPbBr₃ изображён на рис. 1. Исследование спектров фотолюминесценции производилось с помощью схемы, изображённой на рис. 2а). Монохроматический пучок света с длиной волны 405 нм, проходит через светоделительный куб, фокусируясь линзой на образце в криостате замкнутого цикла. Диаметр пятна света на образце приблизительно 0,5 мм. Образованное в результате фотолюминесценции излучение попадает вновь на светоделительный куб и делится

на две части, одна из которых проходит через фильтр ЖС-17, необходимый для поглощения рассеянного и отражённого лазерных лучей. Прошедшее через фильтр излучение фокусируется линзой на щели спектрометра шириной 40 мкм, попадая далее в охлаждаемую матрицу.

Были получены спектры фотолюминесценции образца CsPbBr_3 при охлаждении от 110К до 4К – рис. 2б). В результате эксперимента был зафиксирован экситонный резонанс – в спектрах фотолюминесценции видны характерные резонансы на энергии основного экситонного состояния, которая может быть вычислена по формуле (1). С уменьшением температуры интенсивность фотолюминесценции растёт, а ширина спектральных линий уменьшается. При этом наблюдается «синий сдвиг» – изменение спектрального положения резонанса с ростом температуры – рис. 3а). Из графика, представленного на рис. 3а), были определены положение резонанса при 0К и скорость изменения положения от температуры. Было получено, что интегральная интенсивность фотолюминесценции экспоненциально падает с ростом температуры – рис. 3б). Аппроксимация полученной зависимости формулой Аррениуса позволяет получить значение энергии активации монокристаллов.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что исследуемый образец имеет свойства, близкие к MAPbBr_3 . Сравнение параметров CsPbBr_3 и MAPbBr_3 представлено в таблице 1. CsPbBr_3 имеет лучшую технологичность, что делает его использование в электронных и оптических устройствах предпочтительным.

	CsPbBr_3	MAPbBr_3
Положение резонанса при 0К	2,316 эВ (Эта работа)	2,250 эВ (Работа [2])
Скорость изменения спектрального положения резонанса от температуры	0,028 мэВ/К (Эта работа)	0,043 мэВ/К (Работа [2])
Энергия активации	17,0 мэВ (Эта работа)	11,3 мэВ (Работа [2])

Таб.1. Сравнение параметров CsPbBr_3 и MAPbBr_3

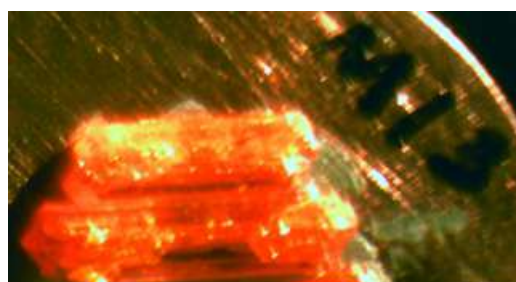


Рис.14. Фотография образца

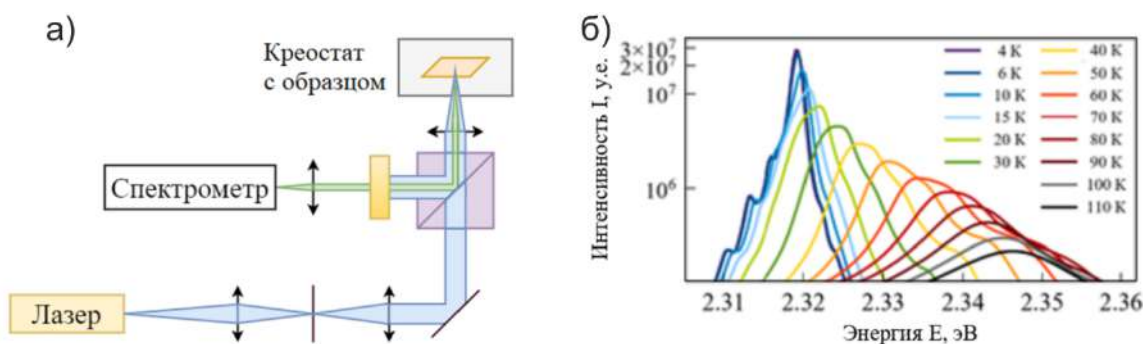


Рис.15. а) Оптическая схема установки; б) Спектры фотолюминесценции монокристалла CsPbBr_3 при различных температурах

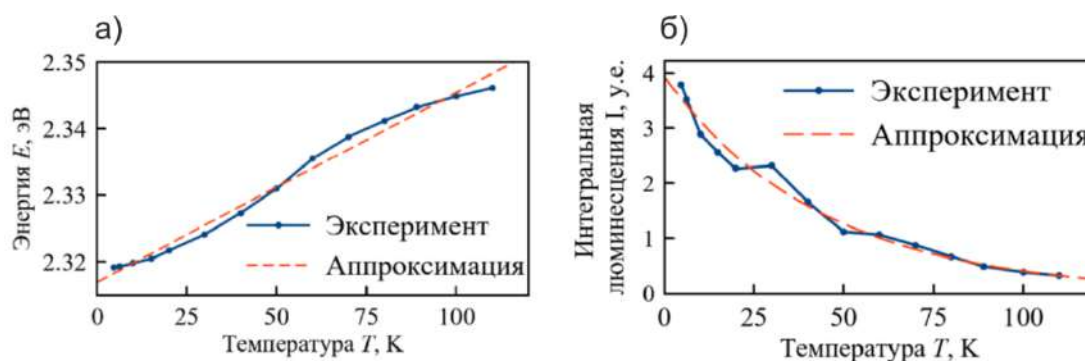


Рис.16. а) Зависимость положения резонанса от температуры; б) Зависимость интегральной интенсивности фотолуминесценции от температуры

Работа выполнена на оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Нанопотоника» при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-10034).

Литература

1. Murzin A.O., Stroganov B.V., Günnemann C., Hammouda S., Shurukhina A.V., Lozhkin M.S., Emeline A.V., Kapitonov Y.V. Amplified Spontaneous Emission and Random Lasing in MAPbBr₃ Halide Perovskite Single Crystals // *Advanced Optical Material* 2020. V. 8 P. 17
2. Tilchin J. et al. Hydrogen-like Wannier–Mott Excitons in Single Crystal of Methylammonium Lead Bromide Perovskite // *ACS Nano* 2016. V. 10 P. 6363.

УДК 533.922

Экситон-поляритоны в плоском волноводе полного внутреннего отражения с квантовой ямой

В.Н. Митряхин¹, П. Ю. Шапочкин^{1,2}, Ю.В. Капитонов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет

²Ресурсный центр «Нанопотоника»

Поляритоны образуют перспективную среду для фундаментальных исследований и базу для создания оптических вычислительных устройств [1]. В основном, исследования поляритонов были сфокусированы на экситон-поляритонах в микрорезонаторах с квантовыми ямами [2], являющихся системой наподобие резонатора Фабри-Перо. Также, их возникновение возможно и в плоских волноводах полного внутреннего отражения [3], в волноведущем слое которых располагают квантовую яму. В микрорезонаторах экситоны многократно взаимодействуют со светом, что приводит к сильной экситон-фотонной связи и, следовательно, образованию поляритонов, однако э/м волна является стоячей. В волноводе, напротив, свет распространяется, что определяет возможность использования таких структур в интегрированной оптике.

В данной работе исследовано пропускание AlGaAs/GaAs плоского волновода, выращенного с помощью технологии молекулярно-пучковой эпитаксии. Исследуемая структура состоит из: верхнего слоя Al_{0.03}GaAs толщиной 930 нм, в центр которого помещен слой GaAs квантовой ямы 14 нм, нижнего слоя Al_{0.3}GaAs толщиной 960 нм и подложки GaAs. На поверхности образца ионным пучком вытравлена дифракционная решётка связи размером 300x300 мкм и периодом 245 нм (рис. 1а), через которую при температуре 10 К вводилось излучение титан-сапфирового лазера в импульсном режиме, при этом размер пятна излучения был порядка 250 мкм в диаметре. Режим, когда происходит распространение света внутри волновода с полным внутренним отражением, определен размерами волновода и описывается трансцендентным уравнением. В нашем случае исследуемая структура является ассиметричным волноводом (рис. 1б) с 3 возможными модами распространения света для каждой поляризации. Свет, распространяясь в волноведущем слое с квантовой ямой, порождает экситоны и взаимодействует с ними, после чего выходит с торца волновода, собирается и регистрируется.

Для исследования экситон-фотонной связи была выбрана одна из мод волновода, для которой распределение электрического поля таково, что квантовая яма находится в окрестности его

узла. С помощью спектроскопии люминесценции определено положение экситонных резонансов, в частности, легкодырочного экситона (≈ 1.53 эВ), с которым изучалось взаимодействие света. Данное взаимодействие проявляется в изменении дисперсионной зависимости длин волн распространения света внутри волновода в окрестности экситонных резонансов и может быть описано моделью двух связанных осцилляторов, где в роли одного осциллятора выступает фотон (c), а второго – экситон (X) [4]:

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\omega_X + \omega_c - i(\gamma_X + \gamma_c) \pm \sqrt{4V^2 + (\omega_X + \omega_c)^2 - 4\gamma_X\gamma_c + i(\omega_X - \omega_c)(\gamma_X - \gamma_c)} \right] \quad (10)$$

Где ω_X – частота экситонного резонанса, ω_c – частота фотона, γ_X – нерadiационное затухание, γ_c – величина, отражающая потери фотона-осциллятора, V – сила связи осцилляторов. Экситон-фотонное взаимодействие возможно в двух режимах: слабой и сильной связи. В первом случае, когда $V \leq \frac{1}{2}(\gamma_X - \gamma_c)$, формула (1) принимает вид зависимости несвязанных осцилляторов,

тогда как в режиме сильной связи, $V > \frac{1}{2}(\gamma_X - \gamma_c)$, проявляется антипересечение, указывающее на формирование экситон-поляритонов. Антипересечение характеризуется величиной расщепления Раби Ω :

$$\Omega = \sqrt{4V^2 - (\gamma_X - \gamma_c)^2} \quad (11)$$

Экспериментально величина Ω определяется расщеплением в точке пересечения дисперсионных зависимостей несвязанных осцилляторов.

В ходе эксперимента были получены серии спектров пропускания волновода при разных углах падения для разных положений длины волны лазера, так как, в свою очередь, каждый из таких спектров ограничен спектральной шириной лазера. Спектральные пики экситон-поляритонных резонансов для разных углов падения на структуру были аппроксимированы функциями Гаусса, определены их спектральные положения и получена экспериментальная дисперсионная зависимость (рис. 2а). При этом ширина на полувысоте (FWHM) пиков имеет порядок 0.3 эВ, что указывает на малость величины неоднородного уширения (нерadiационного затухания). Также, вследствие расположения квантовой ямы относительно распределения электрического поля величина расщепления антипересечения оказывается малой, экспериментально определенное расщепление Раби ≈ 1.4 мэВ, что позволяет регистрировать антипересечение в одном спектре без перестройки лазера по длинам волн (рис. 2б).

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 20-32-70163 «Стабильность» на оборудовании РЦ «Нанofотоника» СПбГУ.

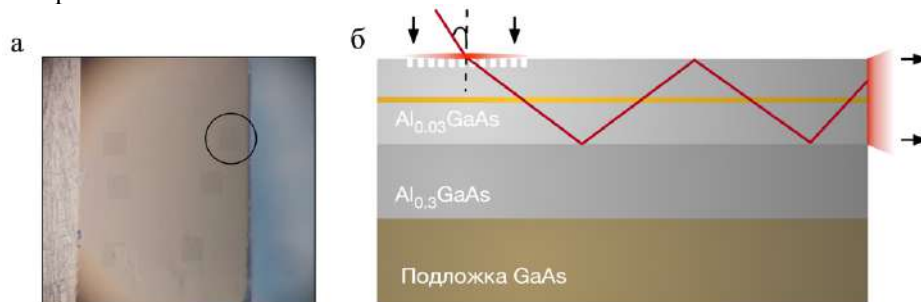


Рис. 1. (а) Снимок в оптический микроскоп поверхности волновода. Кругом выделена диф. решётка, расстояние от решётки до грани волновода – 80 мкм. (б) Сечение исследуемой слоистой полупроводниковой структуры и схема распространения света. Оранжевый – слой GaAs квантовой ямы.

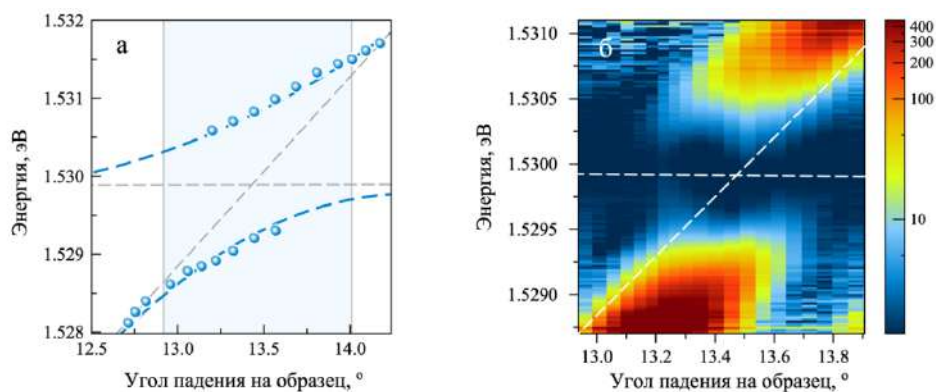


Рис. 2. (а) Экспериментальная (синий) дисперсионная зависимость длины волны распространения света внутри волноведущего слоя для ТМ1 моды; серые пунктирные линии – зависимости при отсутствии экситон-фотонной связи, выделенная область – диапазон для рисунка б. (б) Цветовая карта зависимости вблизи резонанса легкодырочного экситона. По оси z (яркости) – интенсивность пропускания волновода.

Литература

1. *Sanvitto D., Kena-Cohen S.* The road towards polaritonic devices // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. P. 1061–1073.
2. *Savona V.* The Physics of Semiconductor Microcavities: From Fundamentals to Nanoscale Devices // Weinheim: Wiley. 2007. P. 1-30.
3. *Shapochkin P. Yu., et. al.* Polarization-resolved strong light–matter coupling in planar GaAs/AlGaAs waveguides // *Opt. Lett.* 2018. V.43(18). P. 4526.
4. *Kavokin A. V., Malpuech G.* Cavity Polaritons // *Thin Films and Nanostructures.* Elsevier Inc. 2003. P. 43

Секция химии

Председатель: А.В. Митин (д.ф.-м.н.)
Зам. председателя: П.В. Бондаренко (к.б.н., доцент)
Секретарь: О.Г. Карманова

Дата: 24.11.2020 и 25.11.2020 Время: 14:00

УДК 547.83 + 547.85

Антирадикальная активность 2-арил-8,8-диметил-5-(*n*-хлорфенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов

*Е.А. Лыцова*¹, *С.С. Зыкова*², *Т.В. Шаврина*¹, *С.Н. Шуров*¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет

²Пермский военный институт войск национальной гвардии Российской Федерации

Современная практическая фармакотерапия использует антиоксиданты для профилактики развития окислительного стресса. Известно, что 8,8-диметил-5-(*n*-толил)-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-он проявляет гепатопротекторную [1], 8,8-диметил-2-тозил-5-фенил-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-он (В) - антирадикальную [2] и антигипоксическую активности [3]. 2H- и 2-замещенные 5-арил-8,8-диметил-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-оны представляют интерес в качестве объектов фармакологического скрининга.

В продолжение начатых ранее исследований [4-6] взаимодействием 7,7-диметил-5-оксо-5-(*n*-хлорфенил)-5,6,7,8-тетрагидрохинолин-4-карбоновой кислоты (I) с арилгидразинами (II), содержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители, нами получены соответствующие 2-арил-8,8-диметил-5-(*n*-хлорфенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-оны (III).

Строение соединений III подтверждено данными ИК-, ¹H- и ¹³C ЯМР спектроскопии.

Антирадикальная активность определялась методом связывания исследуемыми соединениями стабильного радикала 1-пикрил-2,2-дифенилгидразина (DPPH). Оценка антирадикальной активности Q проводилась спектрофотометрически [7] по формуле:

$$Q = 100(D_0 - D_x) / D_0$$

где D₀ - оптическая плотность контрольного раствора DPPH при длине волны 460 нм

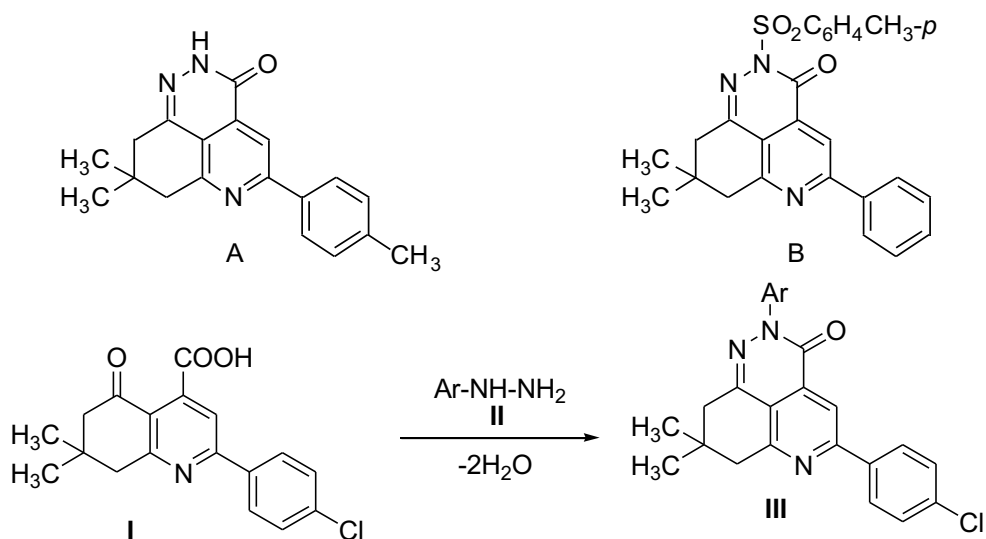
D_x - оптическая плотность раствора DPPH в присутствии исследуемого вещества при длине волны 460 нм.

Результаты исследований приведены в таблице.

Ar	Убыль радикалов, %
2-CH ₃ C ₆ H ₄	30.75 ± 2.33
4-CH ₃ C ₆ H ₄	30.08 ± 1.34
4-NO ₂ C ₆ H ₄	36.49 ± 1.09
2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂	24.12 ± 3.17
2-пиридил	38.76 ± 2.94
тролокс	85.70 ± 1.19

Таб.1. Антирадикальная активность 2-арил-8,8-диметил-(5-*n*-хлорфенил)-3,7,8,9-тетрагидро-2H-пиридо[4,3,2-*de*]циннолин-3-онов

Согласно проведенным исследованиям наибольшую антирадикальную активность проявляют пиридоциннолины, содержащие электроноакцепторные заместители в положении 2. Пиридоциннолины с толильными заместителями в положении 2 проявляют сопоставимую антирадикальную активность.



II, III Ar = 2-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 2,4,6-Cl₃C₆H₂, 2-пиридил

Литература

1. Зыкова С.С., Шууров С.Н., Данчук М.С. // Журнал научных статей Здоровье и образование в XXI веке. 2016. Т.18. № 7. С.128-131.
2. Руденко Д.А., Шаврина Т.В., Шууров С.Н., Зыкова С.С. // Руденко Д. А., Шаврина Т.В., Шууров С.Н., Зыкова С.С. Синтез и антиоксидантная активность трициклических соединений, содержащих 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый фрагмент // Химико-фармацевтический журнал. 2014. Т. 48. № 2. С. 32–37.
3. Зыкова С.С., Одегова Т.Ф., Руденко Д.А. Синтез и антигипоксическая активность трициклических соединений, содержащих 5,6,7,8-тетрагидрохинолиновый фрагмент // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2014. № 9. С. 14–17.
4. Зыкова С.С., Шууров С.Н. Антигипоксическая активность трициклических гетероциклов, содержащих фрагмент 3-замещенных 5,6,7,8-тетрагидрохинолина // Современные достижения химических наук: материалы Всероссийской юбилейной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Пермского государственного университета. Пермь: ПГНИУ, 2016. 236 с.
5. Зыкова С.С., Шууров С.Н. Квантово-химическое прогнозирование антирадикальной активности гетероциклов: материалы 59-й Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 70-летию Московского физико-технического института. г. Долгопрудный, 2016. 376 с.
6. Руденко Д.А., Шууров С.Н., Вахрин М.И., Карманов В.И., Шууров Ю.А. // Химия гетероциклических соединений. 2012, С.1634.
7. Волков В.А., Дорофеева Н.А., Пахомов П.Н. // Химико-фармацевтический журнал. 2009. 43. №6. 27.

УДК 546.06

ИК-излучающие OLED на основе комплексов иттербия с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-галогенбензоил)-гидразоами

Л.О. Целых

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Из-за попадания в окно прозрачности живых тканей и кварцевого оптоволокна, ИК-излучающие органические светодиоды становятся востребованными в медицине, в области телекоммуникаций и в обороне. В то же время в отличие от OLED, излучающих в видимом диапазоне, диоды, излучающие в ближнем инфракрасном диапазоне (700-1000 нм), находятся только на стадии разработок. Материалы на основе соединений лантанидов, в частности иттербия, которые известны своими уникальными оптическими свойствами, являются наиболее перспективными люминесцентными материалами для этих приложений: узкие полосы люминесценции с постоянным положением в спектре идеально подходят для детектирования. В то же время для создания на их основе OLED требуется повысить как квантовый выход комплексов, так и подвижность носителей заряда, и растворимость. Комплексы иттербия с основаниями Шиффа на основе 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-бензоил)-гидразонов уже зарекомендовали себя как эффективные материалы для эмиссионных

слоев OLED [1], однако отдельной задачей является повышение растворимости таких комплексов в органических растворителях для применения растворного метода нанесения слоёв. Для этого мы предложили галогенировать выбранные основания Шиффа.

Целью данной работы является исследование влияния галогенирования на растворимость комплексов иттербия с этими лигандами, а также на подвижность носителей заряда и квантовый выход люминесценции. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы иттербия с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-галогенбензоил)-гидразоном (L^{Hal} , где Hal = F, Cl, Br, I).

В ходе работы была получена серия комплексов иттербия ($Yb(L^{Hal})(HL^{Hal})$ и $KYb(L^{Hal})_2$), которые обладают практически одинаковыми квантовыми выходами (~0.9%), энергиями граничных орбиталей (НОМО ~5,8 эВ) и энергиями триплетных уровней (~18 000 cm^{-1}). Для всех КС характерна растворимость, достаточная для растворного метода нанесения слоя (> 5 г/л в ТГФ).

Несмотря на равенство физико-химических характеристик, эффективности электролюминесценции OLED существенно зависят от введенного галогена и падают в ряду $F > Cl > Br > I$. Максимальную эффективность электролюминесценции в OLED – 113 мкВт/Вт – продемонстрировал $Yb(L^F)(HL^F)$; это является вторым по величине результатом среди КС иттербия и первым – среди КС иттербия, нанесенных из раствора.

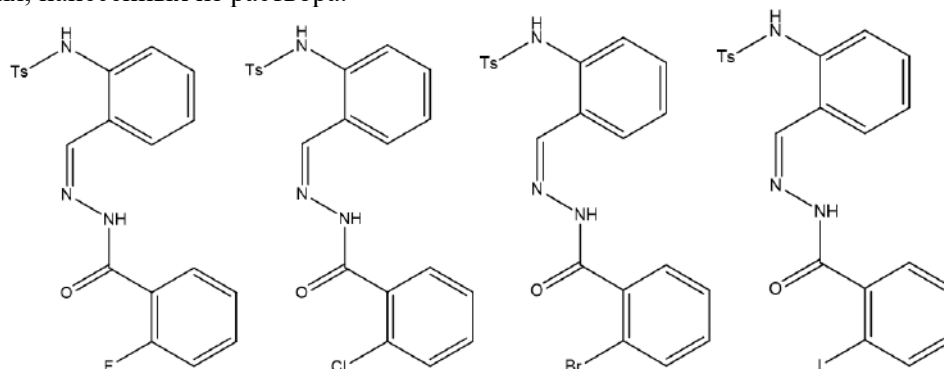


Рис.1. Формулы 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-галогенбензоил)-гидразонов (H_2L^F , H_2L^{Cl} , H_2L^{Br} , H_2L^I).

Литература

1. Kovalenko A.D., Rublev P.O., Tcelykh L.O., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Burlov A.S., Utochnikova V.V. Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)hydrazones - universal luminescent materials // Chem. Mat. 2019, V. 31. P. 759-773.

УДК 542.9

Изменение энергии активации в процессе восстановления наночастиц серебра в растворе хитозан-серебро в зависимости от молекулярной массы полимера

Д.А. Волков

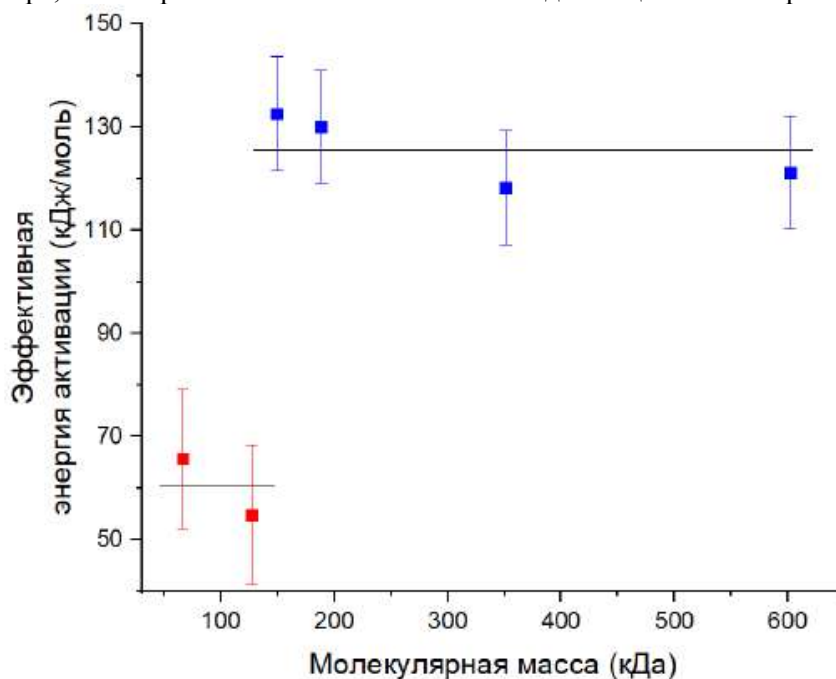
НИЦ «Курчатовский институт»

Хитозановые материалы давно нашли применение в медицине, так как хитозан — это биосовместимый, нетоксичный и обладающий антибактериальной активностью полимер. Помимо этого, немалый интерес для исследователей представляет синтез, исследование и применение наночастиц серебра, обладающих огромной антибактериальной активностью и отличительными оптическими свойствами. Исследование фундаментальных аспектов структурообразования в металлополимерных системах, содержащих природные полисахаридные макромолекулы и ионы или наночастицы металлов (в том числе и серебра) представляется актуальным, так как важность такого исследования композита серебро-хитозан заключается в разработке метода получения в биосовместимой полимерной матрице стабилизированных наночастиц серебра. [1]

В данной работе было проведено исследование влияния молекулярной массы хитозана на процесс формирования серебряных наночастиц в растворе хитозан-серебро. В том числе была определена и энергия активации этого процесса. С применением методики перекисного гидролиза [2] из исходного хитозана были получены хитозаны с молекулярной массой от 66 до 602 кДа с одинаковой

степенью деацетилирования. На базе полученных хитозанов с разной молекулярной массой были получены и исследованы образцы с восстановленными и стабилизированными наночастицами серебра.

Было показано, что скорость восстановления наночастиц серебра ожидаемо обратно пропорциональна молекулярной массе хитозана. Это может указывать на то, что в восстановлении ионов серебра макромолекулами хитозана участвуют концевые группы, концентрация которых растет с уменьшением молекулярной массы. Также в ходе работы обнаружено ступенчатое изменение энергии активации в зависимости от молекулярной массы хитозана: существует некоторое значение молекулярной массы хитозана, при котором происходит изменение эффективной энергии активации, что может говорить об изменении преобладающих полуреакций в процессе восстановления наночастиц серебра, на которые может оказывать влияние длина цепи полимера.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00205).

Литература:

1. *Hoang Vinh Trana, Lam Dai Tranb, Cham Thi Bac, Hoang Dinh Vua, Thinh Ngoc Nguyena, Dien Gia Phamc, Phuc Xuan Nguyemb.* Synthesis, characterization, antibacterial and antiproliferative activities of monodisperse chitosan- based silver nanoparticles. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2010. 360. P. 32–40.
2. *Tian F.* Study of the depolymerization behavior of chitosan by hydrogen peroxide. // *Carbohydr. Polym.* 2004. Vol. 57 № 1. P. 31–37.

УДК 54.057

Инфракрасные красители на основе аза-BODIPY: получение и анализ спектральных свойств

Д.А. Меркушев¹, Д.А. Халабудин¹, Ю.С. Марфин¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

Развитие современной медицины напрямую связано с усовершенствованием методов диагностики. Методы молекулярной сенсорики, в том числе с использованием люминофоров различной природы занимают лидирующее положение в сравнении с другими методами физико-химического анализа. Флуоресцентные сенсоры обладают намного большей точностью [1], выигрывают в скорости проведения анализа [2], позволяют проводить исследования в живых организмах без повреждения последнего [3].

На данный момент одними из наиболее востребованных флуоресцентных сенсоров являются комплексы на основе дипиринов бора, более известных под аббревиатурой BODIPY. Данные

вещества обладают уникальным сочетанием высоких фотофизических характеристик, яркой флуоресценцией, но лишены распространённых недостатков, таких как низкая фото- и химическая устойчивость [4]. Помимо этого, данные соединения могут быть подвергнуты глубокой химической модификации, и путём введения заместителей различной природы можно коренным образом менять физические, фотофизические и функциональные свойства получаемых сенсоров. Но, широко исследованные, алкилированные комплексы BODIPY, несмотря на все их преимущества, обладают одним недостатком – пиком флуоресценции в коротковолновой части видимого спектра. Это ограничивает применение данных соединений в сфере задач молекулярной сенсорики биологических систем, а в особенности, в живых системах, где биологические ткани поглощают возбуждающее излучение, ослабляют флуоресценцию молекулярных сенсоров, а также сами флуоресцируют, создавая дополнительные сигналы, затрудняющие аналитическую обработку данных [5].

Перспективным способом обхода этого ограничения является синтез аза-BODIPY – комплексов, атом углерода в 8- положении которых заменён на атом азота [6]. Такие комплексы, не теряя высоких значений квантовых выходов флуоресценции, проявляют эмиссию в красной области видимого спектра, что делает их применимыми для биологического применения.

Данные соединения представляют большой интерес, так как на их основе могут быть созданы сенсоры для живых систем, но остро стоит вопрос оптимизации и расширения пула эффективных синтетических методик. Для решения данной проблемы нами было решено провести ряд синтезов (рис. 1) и оптимизировать методику получения комплексов.

В результате работы было установлено, что время синтеза можно уменьшить в несколько десятков раз за счет методик механохимической активации компонентов реакционной смеси. Так, проведение реакций в отсутствие растворителя позволило сократить время получения халкона и присоединения по Михаэлю с 12 часов до 10 минут. Последующая реакция получения дипирролилметенов, проведённая в расплаве ацетата аммония, проходит за 15 минут, что значительно быстрее классического подхода синтеза в растворе в течение нескольких суток. Уменьшение содержания растворителя на стадии комплексообразования с $VF_3 \cdot OEt_2$ даёт пропорциональное увеличение скорости реакции, но ограничивается растворимостью используемого дипирролилметена. Полученные комплексы обладают красной-инфракрасной флуоресценцией, что делает их перспективными веществами для применения в биологических системах. Спектральные свойства полученных соединений будут подробно обсуждены на докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для поддержки молодых ученых – кандидатов наук (МК-1098.2019.3).

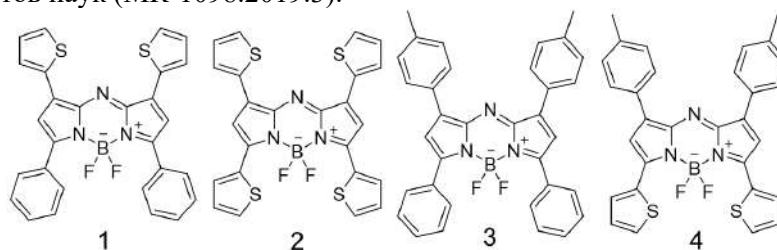


Рис. 1. Структуры исследованных соединений

Литература

1. *Huang Q. et al.* High quantum yield nitrogen-doped carbon dots: green synthesis and application as “off-on” fluorescent sensors for the determination of Fe^{3+} and adenosine triphosphate in biological samples // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – Т. 276. – С. 82-88.
2. *Fan J. et al.* Recognition of $HClO$ in live cells with separate signals using a ratiometric fluorescent sensor with fast response // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Т. 54. – №. 36. – С. 8842-8846.
3. *Lu J., Rosenzweig Z.* Nanoscale fluorescent sensors for intracellular analysis // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Т. 366. – №. 6-7. – С. 569-575.
4. *Li Z. et al.* Unadulterated BODIPY-dimer nanoparticles with high stability and good biocompatibility for cellular imaging // *Nanoscale*. – 2014. – Т. 6. – №. 11. – С. 5662-5665.
5. *Diao S. et al.* Biological imaging without autofluorescence in the second near-infrared region // *Nano Research*. – 2015. – Т. 8. – №. 9. – С. 3027-3034.
6. *Zhao W., Carreira E. M.* Conformationally restricted aza-bodipy: a highly fluorescent, stable, near-infrared-absorbing dye // *Angewandte Chemie*. – 2005. – Т. 117. – №. 11. – С. 1705-1707.

Исследование люминесцентных свойств витлокито-подобных люминофоров $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$, $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er}$

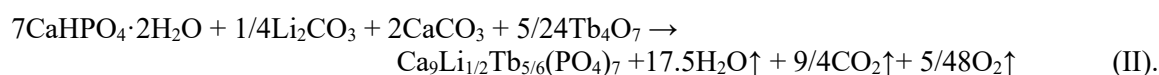
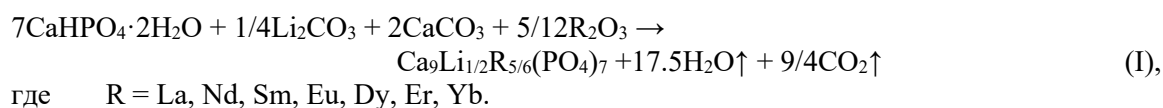
И.В. Кондаков¹, Е.В. Латипов^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Институт нанотехнологий и микроэлектроники РАН

Соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), являются перспективными материалами для источников освещения, лазеров, дисплеев [1]. В виду, особенностей f – f-переходов РЗЭ, их спектр эмиссии люминесценции содержит узкие полосы. Для практического применения помимо высоких люминесцентных характеристик, как правило необходимы высокая термическая и химическая стабильности. В качестве матрицы для РЗЭ, способной обеспечить приведенные свойства, интересными объектами выступают соединения витлокитного типа на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_7$ [2]. Показано, что введение лития в структуру витлокито-подобных соединений приводит к интенсификации люминесценции.

Целью данной работы является получение витлокито-подобных соединений состава $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$ и изучение их люминесцентных свойств. Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получено 8 однофазных соединений $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$, $\text{R} = \text{La}$ (1), Nd (2), Sm (3), Eu (4), Tb (5), Dy (6), Er (7), Yb (8), согласно реакциям (I-II):



Для всех образцов параметры кристаллических решеток уточнены методом Ле Бейля. Для соединений 2 - 6 и 8 получены спектры эмиссии и возбуждения люминесценции. Соединения обладают характерной ионной люминесценцией R^{3+} , относящийся к соответствующим лантанидам. Из кинетики затухания люминесценции рассчитаны времена жизни возбужденного состояния для соответствующих лантанидов. Для соединения 4 из спектра эмиссии рассчитано внутреннее время жизни люминесценции (рис.1.), согласно формуле (III):

$$1/\tau_{rad} = 14,65 \cdot n^3 \cdot I_{tot}/I_1 \quad (\text{III}),$$

где τ_{rad} — излучательное время жизни люминесценции, n — показатель преломления, I_{tot} — интегральная интенсивность переходов $5D_0 \rightarrow 7F_j$, $j = 0 - 7$, I_1 — интегральная интенсивность переходов $5D_0 \rightarrow 7F_1$ [3].

Полученные результаты позволяют рассматривать серию $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{R}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$ в качестве перспективных люминофоров видимого и ик-диапазонов.

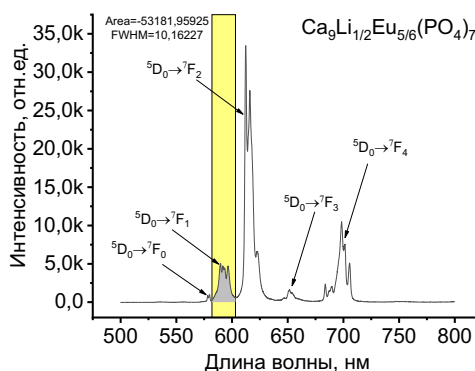


Рис.1. Спектр эмиссии $\text{Ca}_9\text{Li}_{1/2}\text{Eu}_{5/6}(\text{PO}_4)_7$.

Литература

1. *Bünzli J.C.G.* Rising Stars in Science and Technology: Luminescent Lanthanide Materials // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 5058-5063.
2. *Лазорьяк Б.И.* Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. С. 307-325.
3. *Binnemans K.* Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews.* 2015. V. 295. P. 1-45.

577.352.27

Исследование стереоселективности взаимодействия нестероидного противовоспалительного препарата кетопрофена с L- и D-триптофаном

А.В. Маслова^{1,2}, *О.Ю. Селютина*^{1,3}, *Н.Э. Поляков*^{1,3}

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского

²Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Кетопрофен (КП) - нестероидный противовоспалительный препарат из группы производных пропионовой кислоты. Он обладает выраженным анальгезирующим, умеренным противовоспалительным и жаропонижающим действиями. Несмотря на энантио-дифференцируемую противовоспалительную и обезболивающую активность [1], в клинической практике препарат вводят в виде рацемической смеси, так как присутствие двух стереоизомеров обеспечивает большую эффективность препарата [2].

Целью работы является рассмотрение стереоселективности взаимодействия КП с хиральными молекулами, так как действие препарата обусловлено подавлением активности циклооксигеназы (ЦОГ) – ключевого фермента синтеза простагландинов. Для этого, в качестве модели, исследуются элементарные процессы взаимодействия лекарственных молекул с аминокислотами, входящими в активные сайты клеточных рецепторов и ферментов [3]. Хотя оптические изомеры хиральных молекул в растворах не различаются по химическим свойствам, стереоселективность реакционной способности наблюдается при взаимодействии двух ковалентно связанных хиральных молекул, например, в процессах переноса электрона [3]. Поэтому в качестве модели взаимодействия КП с активными сайтами клеточных рецепторов и ферментов, в настоящей работе было изучено взаимодействие КП со стереоизомерами аминокислоты триптофана. Особый интерес представляет исследование стереоселективности указанных процессов в модельных липидных мембранах.

Процесс взаимодействия изучался в водной среде и в бицеллах, состоящих из фосфолипидов ДНРС/DMPC, моделирующих липидный бислои. В работе была исследована стереоселективность связывания S-кетопрофена с L- и D-триптофаном методами 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, а также стереоселективность элементарного химического процесса – переноса электрона между акцептором электрона КП и донором электрона триптофаном методом химической поляризации ядер.

Было обнаружено, что кетопрофен способен образовывать ассоциаты с L и D изомерами триптофана как в водной среде, так и внутри липидного бислоя. Также были зарегистрированы эффекты химической поляризации ядер в фотоиндуцированных процессах взаимодействия КП с L- и D-триптофаном в липидном бислое.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 18-13-00047.

Литература

1. *G. Marconi, et al.*, Stereoselective interaction of ketoprofen enantiomers with β -cyclodextrin: ground state binding and photochemistry. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2011, **10**, 48
2. *P. Ghezzi, et al.*, Differential Contribution of R and S isomers in Ketoprofen Anti-inflammatory Activity: Role of Cytokine Modulation. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* December 1998, 287 (3) 969-974.
3. *Ageeva, et al.*, Stereoselectivity of Electron and Energy Transfer in the Quenching of (S/R)-Ketoprofen-(S)-Tryptophan Dyad Excited State. *International Journal of Molecular Sciences.* 2020, 21, 5370; doi:10.3390/ijms21155370.

Исследование термических и спектроскопических свойств фторидных стекол, активированных катионами Er³⁺

Л.А. Ваймугин^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

Функциональные оптические материалы на основе фторцирконатных стекол системы ZBLAN (ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF), активированных редкоземельными катионами, имеют значительные перспективы применения в лазерной технике [1,2], в частности, в качестве активных сред, люминесцирующих в инфракрасном диапазоне [3].

Проведен высокотемпературный синтез в атмосфере аргона группы образцов с общей формулой: 58ZrF₄-(20-x)BaF₂-xBaHal₂-2LaF₃-3AlF₃-17NaF+yErF₃, где x = 0, 5, 10, 20; Hal = Cl, Br; y = 0, 0,3, 1, 4.

Полученные стекла охарактеризованы при помощи ДТА, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

При замещении во фторцирконатном стекле фторида бария на хлорид или бромид бария произошло смещение ИК-края пропускания в длинноволновую область. Стекло с x=0, y=4 обладает ИК-краем пропускания в области 7,1 мкм, в то время как стекла с x=20, Hal=Cl, y=4 и x=10, Hal=Br, y=4 - 7,7 мкм и 7,9 мкм соответственно.

На основании результатов исследований сделаны следующие выводы:

- Наибольшей устойчивостью к кристаллизации обладает образец с x=0.
- Наибольшее смещение ИК-края пропускания в длинноволновую область характерно для образцов с x=10, Hal=Br.
- Интенсивность излучательного перехода ⁴I_{13/2} -> ⁴I_{15/2} уменьшается с увеличением x в случае Hal=Cl и уменьшается в случае увеличения y.

Состав шихты	T _g , °C	T _x , °C	T _{x1} , °C	T _m , °C
58ZrF ₄ •20BaF ₂ • 2LaF ₃ •3AlF ₃ •17NaF	278	346	-	465
58ZrF ₄ •20BaCl ₂ • 2LaF ₃ •3AlF ₃ •17NaF	258	355	295	426
58ZrF ₄ •10BaF ₂ •10BaBr ₂ •2LaF ₃ •3AlF ₃ •17NaF	244	346	296	439

Таб.1. Результаты измерений ДТА.

(T_g - температура стеклования, T_x - температура начала кристаллизации, T_{x1} - температура начала кристаллизации первого экзотермического пика для хлоридных и бромидных фаз выделения, T_m - температура начала плавления)

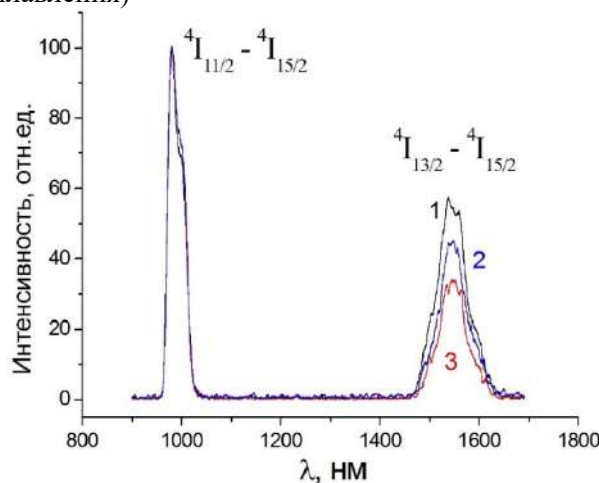


Рис.1. Спектры люминесценции хлор-фторцирконатных стекол с 4% ErF₃: 1 – фторидное стекло, 2 -14,4 % BaCl₂, 3 – 20% BaCl₂

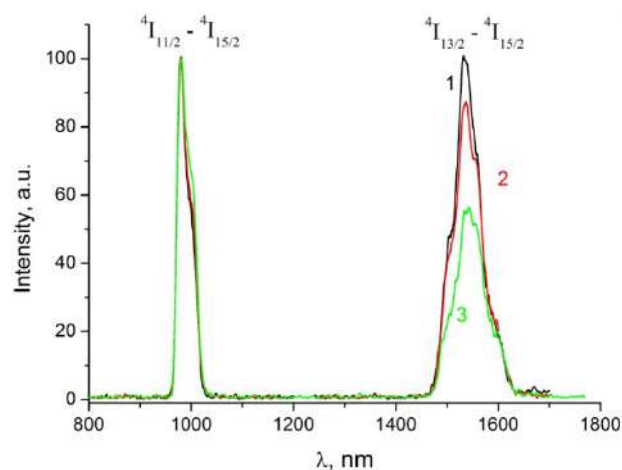


Рис.2. Спектры люминесценции Er^{3+} во фторцирконатном стекле:
1 - 0,3% ErF_3 , 2 – 1% ErF_3 , 3 - 4% ErF_3

Литература

1. Бреховских М.Н., Галаган Б.И., Дмитрук Л.Н., Мусеева Л.В., Фёдоров В.А. Синтез и люминесценция фторидхлоридных стекол, активированных Er^{3+} // Неорганические материалы. 2009. № 5. Т. 45. с. 638-640.
2. Adam J., Smektala F., Lucas J. Active fluoride glass optical waveguides for laser sources // Optical Materials. 1994. V. 4. P. 85-90.
3. Kwasny M., Mierczyk Z., Stepien R., Jedrzejewski K. Nd^{3+} -, Er^{3+} - and Pr^{3+} -doped fluoride glasses for laser applications // Journal of Alloys and Compounds. 2000. V. 300. P. 341–347.

УДК 661.961.621

Катализаторы конверсии монооксида углерода

А.А. Качайлов

Томский государственный университет (национальный исследовательский университет)

Процесс приготовления катализатора можно разделить на три этапа: на первом этапе образуются гидроксосоединений, состав и структура которых определяется соотношением компонентов и условиями приготовления. На втором этапе осуществляется термообработка гидроксосоединений, в процессе которой в случае гидроксокарбонатов происходит поэтапное их превращение в оксиды, в случае гидроксосиликатов происходит их дегидратация. На третьем этапе в результате термообработки в восстановительной или реакционной среде катализаторы восстанавливаются с образованием наночастиц металлической меди на поверхности оксида, устойчивого в восстановительной среде.

Получали катализатор на основе оксидов меди, цинка и алюминия в соотношениях, указанных в табл.1 тремя разными способами. Один из способов – это механохимическая активация оксидов, и два способа совместного соосаждения из раствора, содержащего одинаковое количество мольных компонентов. В качестве осадителей использовались 10% растворы Na_2CO_3 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В зависимости от используемого осадителя были даны соответствующие названия способам получения. После приготовления методами совместного соосаждения, катализаторы промывались дистиллированной водой, просушивались при температуре, сначала 60°C , потом 100°C , затем прокаливались при температуре 300°C в течение трех часов. После механохимической активации, катализаторы прокаливались при температуре 300°C в течение трех часов. Затем катализаторы восстанавливались в реакторе до рабочего состояния.

В результате анализа полученных данных можно сказать, что используя метод осаждения с предварительно сформированным прекурсором, возможно сформировать многофазную систему с набором фаз $(\text{Cu,Zn})_6(\text{Al})_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – гидроталькита, гидроцинкита - аурихальцита нестехеометрического состава и $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ - малахита. Данный фазовый состав при последующем формировании катализатора (прокаливание, таблетирование, восстановление) позволяет получить поверхность металлической меди

65 м²/г, с максимальной константой скорости и производительностью по СО 10.94 см³/г_{кат}·с значительно превосходящей промышленный катализатор К-СО.

№	Способ получения	CuO, гр	ZnO, гр	Al ₂ O ₃ , гр	H ₂ C ₂ O ₄ , гр	T _{прокал.} , °C
1	Механохимический	5	3	2,32	-	300
2		5	3	2,32	2,52	300
3		5	3	2,32	5,04	300
4		5	3	2,32	7,56	300
5		5	3	2,32	10,08	300
6		4	2,4	1,856	10,08	300

Таб.1. Массовое соотношение компонентов и условия приготовления

Литература

1. Zhang L. Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction //Applied Catalysis A: General. – 2008. – Т. 351. – №. 1. – С. 1-8.
2. Fujitani T., Nakamura J. The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity //Catalysis letters. – 1998. – Т. 56. – №. 2-3. – С. 119-124.

УДК 004.94

Компьютерное моделирование в химии

Р.И. Хайбуллин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Изучены тенденции и проблемы применения компьютерного моделирования в химии.

Роль теоретического моделирования в развитии химической науки особенно значима, так как атомы и молекулы скрыты от наблюдения исследователя.

Моделирование широко используется в химии для познания и изучения строения веществ, особенностей протекания химических реакций, для выявления оптимальных условий химико-технологических процессов. Математическое моделирование – метод исследования процессов или явлений на математических моделях. Поскольку математические модели в химии могут быть представлены уравнениями и их системами, необходимо знать и уметь применять численные методы для их решения [3]. Наука компьютерная химия, основана на теории графов, где молекулы вещества моделируются молекулярными графами, а химические реакции — формальными операциями с графами [1]. Моделирование химических реакторов применяется для предсказания результатов химико-технологических процессов при заданных условиях в аппаратах. Для исследования процессов, в которых протекают фазовые и химические превращения, применяются методы термодинамического моделирования. Анализ показывает эффективность совместного привлечения современных методов физико-химического, математического моделирования и расчета с использованием термодинамических представлений.

Развитие компьютерного моделирования особенно актуально для химии, т.к. потребность мира в материалах с заданными физико-химическими свойствами сдерживается трудоемкостью и многостадийностью синтеза и последующего экспериментального изучения многих классов химических соединений.

В 2013 году Нобелевский комитет, определяя лауреатов премии за исследования в области химии, выбрал ученых, занимающихся компьютерным моделированием сложных химических систем. Главной заслугой Мартина Карплуса, Майкла Левитта и Арье Варшеля стало то, что они нашли способ совместить классическую и квантовую физику в компьютерном моделировании молекул и их химических реакций [5]. В этом исследовании химия пересекается с физикой, биологией, медициной и информационными технологиями.

Компьютерное моделирование позволяет:

- визуализировать объекты любой природы, в том числе абстрактные;
- исследовать явления и процессы в динамике, управлять временем (ускорять,

замедлять);

- многократно испытывать модели;
- получать разные характеристики объекта в числовом, графическом виде, находить оптимальную конструкцию объекта без пробных экземпляров;
- проводить эксперименты без негативных последствий для здоровья человека и окружающей среды.

Например, с помощью него возможно узнать, что происходит на промежуточных этапах мгновенной химической реакции с применением катализаторов.

Существует множество программ для расчетов и моделирования в области химии, например, таких как ChemOffice, HyperChem, Gaussian, GAMESS, Spartan, ADF [1]. При использовании вычислительной техники встает проблема реализации необходимых алгоритмов в виде программ. Поэтому, широкую известность приобрели математические пакеты. MATLAB, Mathcad – мощные математические системы, предназначенные для решения широкого круга химических и инженерных задач. Мы ознакомились также с COMSOL Multiphysics – универсальной средой для моделирования сложных процессов. Программа позволяет моделировать химические реакторы. На рис.1 изображена пространственная модель реактора при изготовлении пива.

Вместе с тем, по мнению ведущего специалиста ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр» Дмитрия Решетникова, такой профессии, как специалист по компьютерному моделированию химических процессов, нет, специалисты приходят из смежных областей. Есть обучение методикам, но выгоднее заказывать аутсорсинг подобных задач, чем пытаться решить их самостоятельно [4]. Очевидно, что для решения задач выбора численного метода могут быть привлечены математики, для создания программы с удобным интерфейсом – программисты, но саму математическую модель должны создавать специалисты предметной области, т. е. компетентные в области химической технологии.

Таким образом, наше исследование показало, что компьютерное моделирование в химии достаточно обеспечено информационными технологиями, его будущее предполагает межнаучный подход, цифровизация экономики требует специалистов, обладающих междисциплинарными навыками, в том числе, работы с прикладным программным обеспечением. Однако, в связи с тем, что рынок испытывает недостаток таких специалистов, возможности компьютерного моделирования в химической науке и отрасли не используются в полной мере. Более активное внедрение в процесс обучения в учебных заведениях курсов и задач, использующих технологии компьютерного моделирования в химии, позволит решить данную проблему.

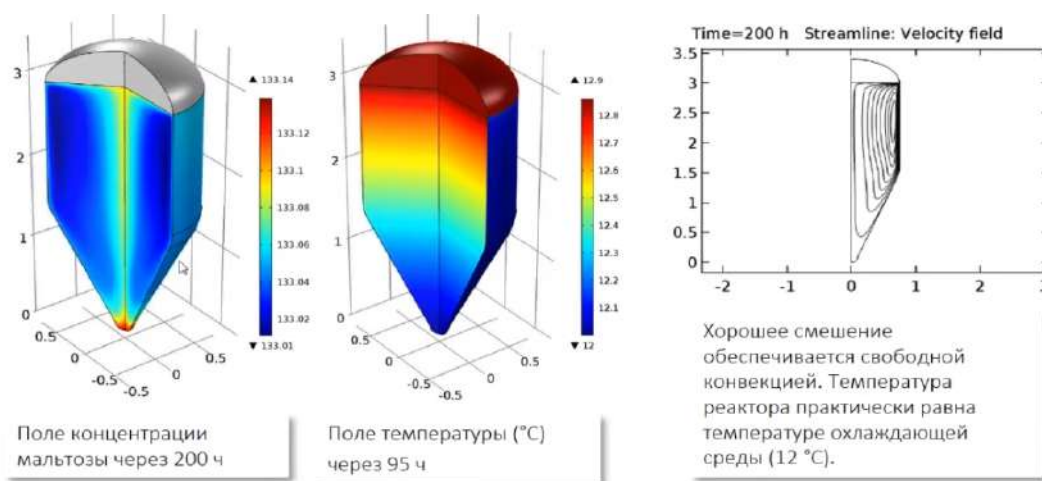


Рис.1. Пространственная модель реактора при изготовлении пива, созданная с применением COMSOL Multiphysics

Литература

1. Базлов Д.А., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Цивов А.В. Компьютерная химия: методические указания. — Ярославль: ЯрГУ, 2013. – 76 с.
2. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский университет им. Н.И.Лобачевского, 2019. – 94 с.

3. Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Митянина О.Е., Кузьменко Е.А. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 135 с.
4. Математическая модель в химии: снижаем риски, экономим время [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ect-center.com/blog/matmodelirovaniye>, свободный – (01.10.2020).
5. Современная химия: компьютер вместо колбы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://polit.ru/article/2013/10/09/ps_chemistry/, свободный – (28.09.2020).

УДК 546.06

Люминесцентные и антиоксидантные свойства карбоксилатов редкоземельных элементов, содержащие фрагмент 2,6-ди-*tert*-бутилфенола

А.Б. Трусова¹, Е.А. Никитин¹, Е.В. Латипов^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт нанотехнологий и микроэлектроники РАН

Окислительный стресс, представляющий собой нарушение баланса между прооксидантами и антиоксидантами в организме, принимает участие в патогенезе большого количества заболеваний. Известно, что 2,6-диалкилфенолы обладают антиоксидантным и цитопротекторным действием, способны стабилизировать биологические мембраны и часто применяются в качестве физиологически активных веществ [1].

Редкоземельные элементы входят в состав некоторых биологически активных агентов [2]. Широко известно их антикоагулянтное и противовоспалительное действие. Комплексы РЗЭ применяются в магнитной резонансной томографии, во флуоресцентном иммуноанализе.

Целью данной работы является синтез координационных соединений РЗЭ и органических лигандов, обладающих доказанной биологической активностью. Получена серия карбоксилатов La, Eu, Tb, Gd (1-4) с лигандами, содержащими фрагмент 2,6-ди-*tert*-бутилфенола (рис. 1). Соединения охарактеризованы с помощью ИК, ЯМР спектроскопии, термогравиметрии и элементного анализа.

Способность комплексов к одноэлектронному восстановлению оценена с помощью CUPRAC-теста. Активность соединений в качестве ловушек свободных радикалов измерена с помощью ДФПГ-теста. Показано, что синтезированные комплексы обладают значительной антиоксидантной активностью, превосходящей таковую у лигандов.

Проведены исследования люминесцентных свойств соединений. Спектры люминесценции карбоксилатов 2 и 3 содержат характерные полосы катионов Eu³⁺, Tb³⁺. Для соединения 2 рассчитан внутренний квантовый выход люминесценции QY_{in}=26%. Из спектра эмиссии соединения 4 определены энергии синглетных и триплетных состояний S¹=19084см⁻¹, T¹=18200см⁻¹ соответственно.

Полученные результаты позволяют предложить полученную серию соединений для проведения расширенных биологических испытаний в качестве перспективных фармакологических агентов комбинированного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-33-90236).

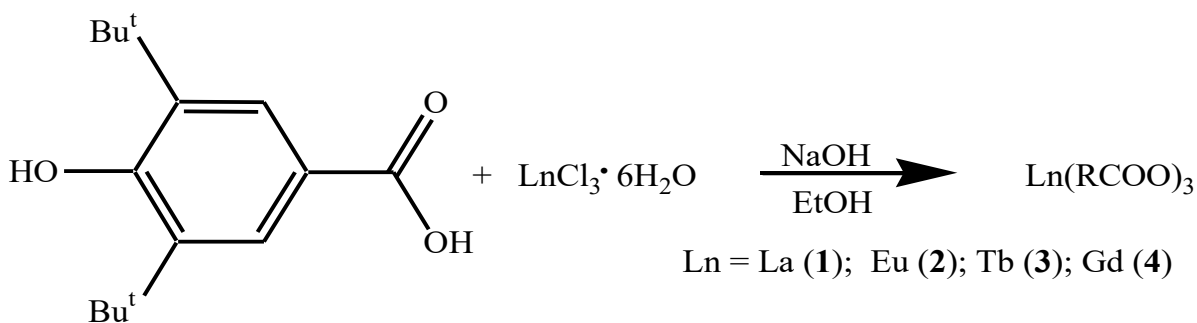


Рис. 1. Схема синтеза соединений 1-4

Литература

1. Shpakovsky D.B. [et al.] Antioxidative vs cytotoxic activities of organotin complexes bearing 2,6-di-*tert*-butylphenol moieties // Applied Org. Chem. 2018. V. 32(7). P. e4381.

2. Antonenko T.A. [et al.] Lanthanide benzoates with 2,6-di-*tert*-butylphenol moiety: synthesis, luminescent and antioxidant properties // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 276-282.

УДК 544.6

Материалы отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов на основе композита кремний/восстановленный оксид графена

А.В. Корчун, Е.Ю. Евщик, С.А. Баскаков, В.Г. Колмаков, Ю.А. Добровольский

Институт проблем химической физики РАН

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – перспективные накопители энергии, которые широко используются в портативной электронике (смартфонах, ноутбуках, беспроводных наушниках и т.д.), электротранспорте, а также в стационарных хранилищах энергии. Ёмкость аккумулятора зависит от ёмкости составляющих его компонентов – положительного и отрицательного электродов. Материалы отрицательного электрода современных ЛИА в подавляющем большинстве (до 90%) представляют собой графит (искусственный или природный).

Использование графита для отрицательного электрода ЛИА обусловлено рядом причин: способность к обратимой интеркаляции ионов лития, стабильность в ходе циклирования, низкая стоимость, доступность, нетоксичность. Однако графит обладает низкой ёмкостью (372 мА·ч/г), невысоким ресурсом, особенно при высоких скоростях заряда и разряда. Практическая ёмкость графита в составе современных ЛИА достигает 360 мА·ч/г [1]. Современные исследования в области анодных материалов ЛИА направлены на замещение графита другими, более энергоёмкими материалами, например кремнием.

Кремний обладает самой высокой после лития теоретической удельной ёмкостью (3590 мА·ч/г [1]). Использование макроразмерного кремния в качестве анода ЛИА невозможно, так как в ходе внедрения-экстракции лития материал претерпевает значительные изменения объёма (вплоть до 300% [1]), что приводит к растрескиванию материала и отслаиванию от токоподвода. Один из вариантов решения проблемы растрескивания кремния при циклировании - использование частиц размером до 100 нм. А для улучшения электрического контакта кремнийсодержащей электродной массы с материалом токоподвода возможно за счёт комбинации кремния с электродами углеродными материалами, обладающими значительной электропроводностью и способными удерживать вместе наночастицы кремния.

В представленной работе был получен композит кремний - восстановленный оксид графена (Si/RGO). Наночастицы кремния со средним размером 30 нм, полученные в ходе плазмохимического синтеза, диспергировали в водной суспензии оксида графена в течение 10 минут, которую затем заморозили в жидком азоте и удалили растворитель посредством лиофильной сушки. В результате был получен аэрогель, который затем восстановили в парах гидразина. Морфология образцов была исследована методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1).

Электроды для тестирования изготавливали нанесением суспензии аэрогеля в N-метил-2-пирролидоне со связующим поливинилиденфторидом (ПВДФ) на медный токоподвод методом струйной печати и с использованием технологии Dr. Blade. После нанесения электроды прокатывали на вальцах и подвергали сушке в вакуумной печи при 120°C в течение суток.

Электрохимические исследования проводили в двухэлектродных ячейках типа «pouch», в качестве противоиэлектрода использовали металлический литий, а в качестве электролита раствор LiPF₆ в этиленкарбонате/этилметилкарбонате (50/50 об. %) и раствор дифтороксалатобората лития (LiDFOB) в этиленкарбонате/диметилкарбонате. Исследования электрохимических свойств проводили методами циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов 10-3000 мВ со скоростью развёртки 0,1 мВ, а также гальваностатического циклирования со скоростью заряда 0,1 С (100 мА/г) из расчёта ёмкости материала 1000 мА·ч/г.

Образцы электродов с электролитом на основе LiPF₆ обладают кулоновской эффективностью 90% на первых циклах при ёмкости 1200 мА·ч/г, в то время как образцы с электролитом на основе LiDFOB демонстрируют начальную кулоновскую эффективность на уровне 40% и ёмкость 400 мА·ч/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Соглашение № 075-15-2019-1826 от 10.12.2019, уникальный идентификационный номер проекта RFMEFI60419X0235.

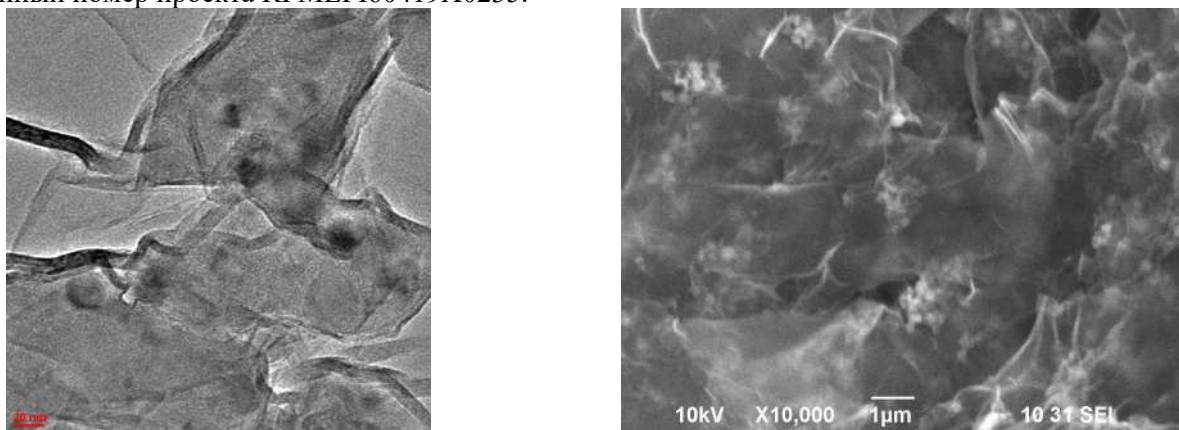


Рис. 1. ПЭМ (слева) и СЭМ (справа) изображения образца композита Si/RGO.

Литература

1. Pistoia G. et al. (eds.) Lithium-ion Batteries: Advances and Applications / Elsevier. 2014. P. 664

УДК 546.41:539.4

Нанесение дополнительных слоев гидроксиапатита для упрочнения кальцийфосфатной пенокерамики

Л.Ю. Маслова, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Особое место среди кальцийфосфатных (КФ) биоматериалов занимает гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – кристаллохимический аналог неорганической составляющей костной и зубной тканей [1]. Синтетический гидроксиапатит за счет высокой биосовместимости широко используется как биоматериал, обладающий остеокондуктивным и остеопластическим действием, однако в форме ксерогеля ГА является достаточно хрупким. Повысить прочность ГА возможно, получая его в виде керамики с введением или без введения различных упрочняющих добавок [2]. В случае пенокерамики проявляется зависимость физико-механических характеристик от ее архитектуры и размера пор. В данной работе исследовали возможность повышения статической прочности высокопористой КФ пенокерамики за счет нанесения дополнительных слоев ГА, оценивали влияние дополнительно нанесенного ГА на пористую структуру и определяли фазовый состав такой пенокерамики.

Пенокерамику получали методом прямой реплики пенополиуретановых матриц пористостью ~70% с использованием концентрированных КФ суспензий [3]. Пропитывающую суспензию получали на основе смеси порошков синтетического ГА после 800°C и гидрата дигидроортофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в среде 0,8% поливинилового спирта (ПВС). Допропитку осуществляли путем нанесения на КФ пенокерамику суспензии на основе 0,4% ПВС и порошка ГА (800°C). Пенокерамику исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

На СЭМ изображении скола поверхности исходной КФ пенокерамики видно (рис. 1 а), что она имеет микропористую структуру, образованную округлыми конгломератами неправильной формы размером 2–20 мкм и микропорами диаметром менее 2 мкм. Структура КФ пенокерамики, дополнительно упрочненной одним слоем ГА (рис. 1 б), сохраняет микропористую структуру, округлые конгломераты частиц достигают размера 1–10 мкм. Количество микротрещин уменьшается, микропоры имеют размеры от 1 до 2 мкм. После нанесения второго слоя ГА поверхность КФ пенокерамики «сглаживается» (рис. 1 в), отдельные конгломераты частиц практически невозможно

выделить. Микропоры уменьшаются в диаметре до 1 мкм и менее, микротрещины и дефекты практически полностью «залечены».

Полученная КФ пенокерамика имеет пористость 60–64% и статическую прочность до 0,02 МПа. При нанесении одного слоя ГА статическая прочность пенокерамики увеличилась до 0,03 МПа, а пористость уменьшилась до 47%. При последующем увеличении количества наносимых слоев ГА тенденция сохраняется: при нанесении двух слоев прочность составила 0,04 МПа, пористость – 40%; при трех слоях – 0,05 МПа, 35% соответственно. Утолщение архитектуры и формирование частично закрытопористой структуры приводило к повышению статической прочности КФ пенокерамики.

По данным РФА установлено (рис. 2, рентгенограмма 1), что КФ пенокерамика представлена в основном β -трикальцийфосфатом (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (до 65%) с содержанием до 25% β -пирофосфата кальция (β -ПФК) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и по 5% α -ТКФ и ГА. После отжига при 1200°C дополнительно нанесенные слои ГА (800°C) приводят к увеличению количества α -ТКФ и ГА до 40% каждого, а также пропорциональному уменьшению содержания β -ТКФ до 12% и β -ПФК до 8% (рис. 2, рентгенограммы 2, 3). Такие превращения при термической обработке обусловлены твердофазными химическими реакциями, в результате которых β -ТКФ переходит в высокотемпературную модификацию α -ТКФ.

Таким образом, получена КФ пенокерамика после отжига при 1200°C с пористостью до 64% и невысокой прочностью до 0,02 МПа, которые можно регулировать путем нанесения дополнительных слоев ГА (800°C). Увеличение статической прочности КФ пенокерамики до 0,05 МПа достигается нанесением трех дополнительных слоев ГА (800°C), однако при этом пористость уменьшается в два раза и утолщается архитектура. Дополнительные 1–2 слоя ГА (800°C) после отжига приводят к увеличению количества фаз α -ТКФ и ГА, что потенциально повышает биологическую активность и резорбируемость конечного материала.

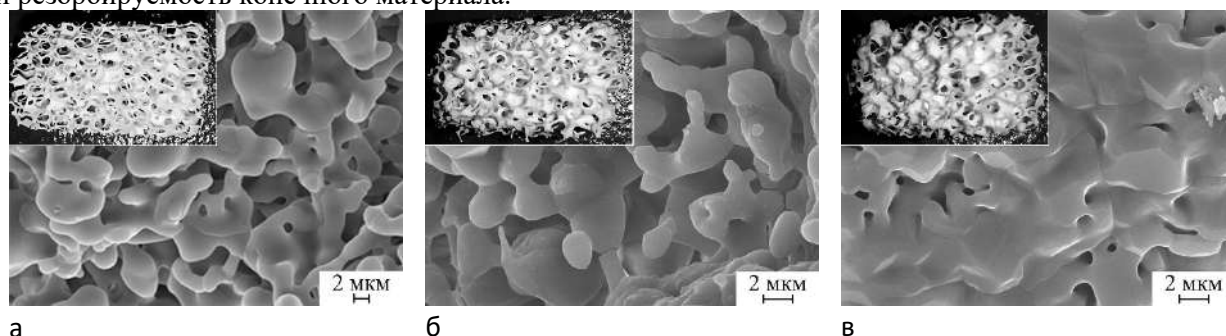


Рис. 1. СЭМ изображения КФ пенокерамики исходной (а), упрочненной одним слоем ГА (б) и двумя слоями ГА (в)

1 – исходная, 2 – упрочненная 1 слоем ГА, 3 – упрочненная 2 слоями ГА

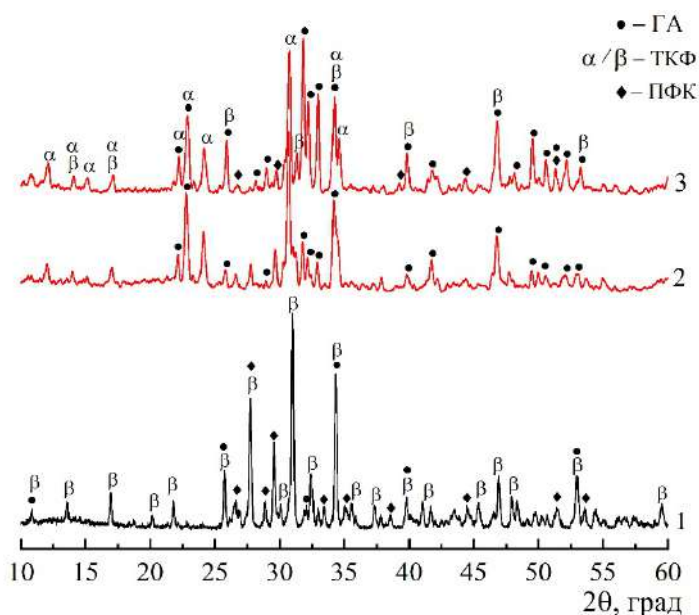


Рис. 2. Рентгенограммы КФ пенокерамики после 1200°C

Литература

1. Крутько В.К. [и др.] Синтетический гидроксипатит – основа костнозамещающих биоматериалов // Софья. – Минск, 2017. № 1. С. 50–57.
2. Сафронова Т.В. [и др.] Керамика в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--Ca}(\text{PO}_3)_2$, полученная обжигом цементного камня на основе β -трикальцийфосфата и монокальцийфосфата моногидрата // Стекло и керамика. – М., 2020. №5. С. 3–13.
3. Крутько В.К. [и др.] Термическая эволюция кальцийфосфатной пенокерамики, полученной на основе гидроксипатита и монокальцийфосфата моногидрата // Межвуз. Сб. научн. трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь, 2019. №11. С. 615–623.

УДК 54.058

Определение эффективности сорбционной очистки воды от растворенных органических веществ методом Кубеля

С.С. Коцелябина

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Основной метод глубокой очистки природных и сточных вод - это сорбция на активных углях. Удаление органических веществ из сточных вод предприятий химической, нефтехимической и родственных им отраслей промышленности является одной из основных проблем очистки воды. Примеси, которые не извлекаются из сточных вод механически или не окисляются при биологических методах очистки, можно извлечь с использованием сорбционных методов очистки. Адсорбционные методы характеризуются высокой эффективностью, способностью очищать воду, содержащую малые концентрации органических веществ, до величины ПДК и глубже, возможностью выделять ценные продукты из воды.

Активированный уголь является наиболее удобным для сорбционной очистки, поскольку он широко доступен, дешев, легко крошится на очень мелкие пористые частицы с высокой площадью поверхности, обладает большой сорбционной емкостью, не токсичен и безвреден для здоровья человека, может быть подвергнут физико-химическому модифицированию с целью повышения эффективности.

К методам определения органических примесей в воде относятся: оптические, хроматографические, электрохимические, спектрофотометрические и др. Благодаря простоте лабораторного оборудования и используемых реактивов, в работе для оценки эффективности удаления примесей использовался метод Кубеля. Метод основан на окислении органических и неорганических веществ, присутствующих в пробе воды, известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Так же для определения сходимости результатов использовали спектрофотометрический метод анализа.

В работе для оценки сорбционной эффективности использовали модельные растворы разных классов органических веществ, растворенных в воде. Показателем для оценки сорбционной активности по методу Кубеля является химическое потребление кислорода (ХПК). На первом этапе исследования определили взаимосвязь значений концентрации органических веществ в воде и ХПК, которая в графическом виде в логарифмических координатах имеет вид линейной зависимости ($\text{ХПК} = f(C)$) для разных классов органических веществ.

Далее была проведена сорбционная очистка модельных растворов с применением активных углей разных марок и модифицированных активных углей на их основе. Исследование проводилось в статических условиях и заключалось в определении избыточной адсорбции Гиббса из монокомпонентного раствора. В качестве модификатора использовали фуллерен, микроколичества которого повышают сорбционную активность материала, в том числе по растворенным органическим веществам [1]. Концентрация адсорбтива подбиралась таким образом, чтобы значения ХПК, очищаемой воды составляли $10 - 20 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$, что в 3 – 4 раза выше нормы СанПиН №2.1.5.980-00.

Сопоставление значений адсорбции по методу Кубеля и методом спектрофотометрии в УФ области спектра, показали значительную сходимость результатов.

Таким образом показана возможность оценки сорбционной очистки с использованием метода Кубеля как альтернатива спектрофотометрическому методу анализа.

Литература

1. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Ким А.Н., Грун Н.А. Модифицирование активных углей фуллеренами и их исследование в процессах кондиционирования водопроводной воды в режиме сорбция-регенерация – СПб:Известия СПбГТ(ТУ), 2016. №8. с.1542-1546.

УДК 53.083.9 + 667.6

Применение методов рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУР) и рентгеновской дифракции (РД) в практике создания наполненных наночастицами фотополимеризующихся композиций

К.В. Изотова¹, О.Э. Бабкин², В.В. Ильина², С.Г. Ястребов³

¹ Эс энд Эйч Технолоджи

² Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

В докладе представлены результаты исследований, связанных с разработкой фотополимеризующихся композиций на основе акриловых олигомеров, предназначенных для создания покрытий с функцией защиты поверхности от ультрафиолетового излучения.

Ранее было выявлено [1-3], что использование нанодобавок определенного типа, введенных в фотополимеризующую композицию на стадии смешения, может придавать формируемому из нее покрытию дополнительные функции, ранее для них не характерные. Например, введение наноразмерных частиц ZnO придает формируемому покрытию функцию ультрафиолетового фильтра [4]. Этот эффект может быть эффективно использован, например, при создании покрытий для оптики, а также в более прикладных областях – при покрытии стекол солнцезащитных экранов, жестяных и алюминиевых рекламных щитов, стекол витрин музейных экспозиций и др., где требуется сохранение свойств поверхности от разрушающего воздействия ультрафиолета.

Экспериментальная часть работы состояла из получения фотополимеризующихся композиций разного состава для разработки оптимальной рецептуры, удовлетворяющей требованиям по основным параметрам таких систем (рабочая вязкость, реакционная способность, адгезионная прочность готового покрытия, твердость готового покрытия и селективность пропускающей способности покрытия по ультрафиолетовому спектру). Значительную часть экспериментальной части составлял контроль распределения вводимых наночастиц, для чего применяли два независимых высокоинформативных метода: метод рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУР) и метод рентгеновской дифракции (РД). Такое пристальное внимание контролю распределения твердой фазы в жидкой фотополимеризующейся композиции определялось взаимосвязью функции распределения и эффективностью экранирования покрытием ультрафиолетового спектра.

Важным выводом работы стали результаты анализа функции распределения нанокластеров частиц УФ-абсорберов по диаметрам, которая оказалась близка к логарифмически-нормальному закону распределения.

Также было проведено сравнение данных РМУР и РД, примененного к одним и тем же наполненным фотополимеризующимся композициям с добавкой наноразмерных частиц ZnO, которые в совокупности дали объективную картину распределения наночастиц твердой фазы, и влияние на этот параметр и технологических параметров смешения жидких олигомерно-мономерных смесей, и рабочих характеристик смесей (динамическая вязкость, реакционная способность), и условий формирования покрытий (толщина слоя, мощность источника отверждения).

Литература

1. Бабкин О.Э., Василевская Т.Н., Ястребов С.Г., Власов Е.А., Лапшин А.Е. Рентгенографическое исследование лаковой композиции УФ-отверждения, содержащей наноразмерные кластеры TiO₂ // Инновационные материалы и технологии в дизайне: Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции 19,20 марта 2015 г. – СПб.: СПбГИКиТ, 2015. С.55-57.
2. Изотова М.В., Изотова К.В., Павлова К.В., Бабкин О.Э. Модификация УФ-отверждаемых композиций нанокристаллами // Научные технологии функциональных материалов: тез. докладов II Международной научно-технической конференции, 14-16 окт. 2015 г. – СПб.: СПбГИКиТ, 2015. С.26-28.
3. Изотова К.В., Бабкин О.Э. Модификация УФ-отверждаемых композиций углеродными нанотрубками // Промышленные покрытия. 2016. № 5-6. С. 46-51.

4. Изотова М.В., Бабкин О.Э. Нанокристаллы оксида цинка в полимерных пленках // Инновационные материалы и технологии в дизайне: сб. тезисов докладов III Всерос. науч.-технич. конф. 23, 24 марта 2017 г. – СПб.: СПбГИКиТ, 2017. С.34-35.

УДК 57.037

Распад пеницилламинового нитрозильного комплекса железа в присутствии альбумина в различных условиях

А.Ю. Кормухина¹, О.В. Покидова², А.И. Котельников^{1,2}, Н.А. Санина^{1,2,3}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета

В конце прошлого столетия было доказано, что монооксид азота NO играет важную роль в регуляции сосудистого тонуса. Вследствие этого синтез и дальнейшее исследование соединений – экзогенных доноров NO является актуальным и перспективным направлением современной науки.

Установлено, что нитрозильные комплексы железа являются одной из форм природных резервуаров NO. Среди их синтетических аналогов следует выделить катионный биядерный комплекс $[\text{Fe}_2(\text{SC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (комплекс **1**), полученный в Институте проблем химической физики РАН [1], который является перспективным лекарственным препаратом для лечения сердечно-сосудистых заболеваний [2]. Структура соединения приведена на рис. 1.

Согласно литературным данным, нитрозильные комплексы железа взаимодействуют со множеством мишеней в условиях *in vivo*, например, с SH- и гем-содержащими белками, с низкомолекулярными тиолами. Известно, что одной из основных мишеней действия НКЖ *in vivo* является транспортный белок крови альбумин [3]. Таким образом, анализ распада исследуемого комплекса **1** в присутствии альбумина в различных условиях является необходимым этапом в изучении процессов биотрансформации данного перспективного соединения.

В исходном спектре поглощения комплекса **1** и белок-связанного комплекса наблюдаются две характерные полосы поглощения при 310 и 360 нм. В литературе показано, что эти полосы соответствуют электронному переходу в $[\text{NO-Fe-S}]$ фрагменте, а уменьшение их интенсивности свидетельствует о распаде комплекса **1** [4]. Таким образом, сравнивая кинетические кривые распада комплекса **1** в различных условиях, можно судить о стабилизации комплекса **1** альбумином.

Результаты опытов по распаду комплекса **1** и белок-связанного комплекса в анаэробных условиях показали, что в присутствии альбумина комплекс **1** распадается в 4 раза медленнее, следовательно, становится более пролонгированным донором NO-групп. Основываясь на литературных данных [3] и ранее полученных результатах [5], можно ожидать, что в стабилизации комплекса **1** принимают участие как цистеин 34 и гистидин 39, находящиеся в гидрофобном кармане альбумина, так и отрицательно заряженные группы на поверхности белка.

В аэробных условиях мы не наблюдали характерных полос при 310 и 360 нм, что указывает на быструю реакцию комплекса **1** с кислородом.

Также нами была изучена NO-донорная активность комплекса **1** с помощью широко применяемой в практике реакции Грисса. Было показано, что комплекс **1** в присутствии и отсутствии белка генерирует NO в течение первых 20 минут от начала растворения, затем кривая накопления нитрит-ионов выходит на плато. Константы скорости накопления нитрит-ионов в реакции Грисса для обоих процессов совпадают и составляют $k=2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что альбумин в аэробных условиях не влияет на NO-донорную активность комплекса **1**. Таким образом, эффективная стабилизация комплекса **1** белком наблюдается только в анаэробных условиях, причём кислород оказывает значительное влияние на процесс распада самого комплекса.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

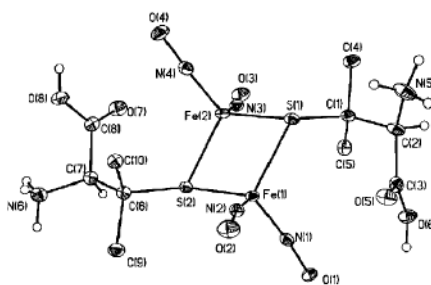


Рис.1. Структурная формула комплекса 1.

Литература

1. Санина Н.А., Жукова О.С., Смирнова З.С., Руднева Т.Н., Шилов Г.В., Алдошин С.М., Давыдов М.И. Биядерные нитрозильные комплексы железа с бензазагетероциклическими производными, способ их получения // Патент РФ №2441872 – 2012.
2. Санина Н.А., Серебрякова Л.И., Шульженко В.С., Писаренко О.И., Руднева Т.Н., Алдошин С.М. Применение биядерного сера-нитрозильного комплекса железа катионного типа в качестве вазодилаторного лекарственного препарата // Патент РФ №2460531– 2012.
3. Shumaev K.B., Kosmachevskaya O.V., Timoshin A.A., Vanin A.F., Topunov A.F. Dinitrosyl Iron Complexes Bind with Hemoglobin as Markers of Oxidative Stress // *Methods in Enzymology*, V. 436. 2008. P.445–461.
4. Jaworska M., Stasicka Z. Structure and UV–Vis spectroscopy of the iron-sulfur dinuclear nitrosyl complexes $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ and $[\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{NO})_4]$ // *New J. Chem.* 29. 2005. P.604–612.
5. Pokidova O.V., Luzhkov V.B., Emel'yanova N.S., Krapivin V.B., Kotelnikov A.I., Sanina N.A., Aldoshin S.M. Effect of albumin on the transformation of dinitrosyl iron complexes with thiourea ligands // *Dalton Trans.*, V. 49. 2020. P. 12674-12685.

УДК 620.198

Усовершенствование технологии чернения молибдена

А.С. Шубин, Ю.В. Федосов

НИУ ИТМО

В работе [1] был описан метод нанесения черненных покрытий на медь с использованием парамолибдата аммония. Отличительной особенностью такого покрытия является максимальный коэффициент поглощения светового излучения и возможность наносить его на готовые детали, например, оптические. Суть данного метода заключается в том, что образец, предварительно прошедший обработку, выдерживают в растворе молибдата аммония.

Однако молибден – химически очень стойкий материал, имеющий весьма низкую реакционную способность (см. работу [2], где было рассмотрено взаимодействие молибдена с разными химическими элементами). Поэтому для нанесения покрытия на молибден был использован электрохимический метод. В ходе экспериментов использовались молибденовые образцы, представляющие собой пластины размерами $60 \times 10 \times 1$ мм (химический состав образцов, исследованный с помощью рентгеновского дифрактометра указан в таблице), которые предварительно прошли обработку, состоящую из следующих последовательных шагов: предварительной механической зачистки, промывки спиртом и промывки дистиллированной водой. Далее было выполнено травление образца в водном растворе, содержащем 2,5 % HCl и 2,5 % HF в течение 10 мин. После этого образец погружался в емкость с дистиллированной водой, в которой он выдерживался в течение 4 ч. Затем образец перемещался в ванну с раствором молибдата аммония (рис. 1), где на него электрохимическим способом наносилось покрытие [2] в течение 10 минут. Концентрация раствора составляла 8 моль/л. При этом образец выступал в качестве катода, а анодом служила платиновая проволока площадью 204 мм², разность потенциалов составляла 7–10,5 В при силе тока в пределах 800 мА/л. Одновременно выполнялся контроль pH раствора и его поддержание на уровне 4,5.

После нанесения покрытия образец высушивали 15 мин в сушильном шкафу 2В-151 и проводили исследование полученного покрытия с использованием сканирующего электронного микроскопа Inspect SEM FEI.

В результате получилось черное покрытие, имеющее достаточно большую стойкость, в частности, смывающееся только концентрированной кислотой (например, азотной), устойчивое к

действию щелочи, а также с трудом удаляющееся при крацевании. Однако это покрытие не является долговечным и со временем отслаивается от поверхности образца (рис. 2). Фотографирование процесса деградации покрытия происходило спустя 2 недели после нанесения.

После анализа проведенного эксперимента было принято решение изменить технологию нанесения покрытия и провести второй эксперимент. Для этого был взят аналогичный образец молибдена, который прошел предварительную обработку и травление так же, как и первый образец. Далее этот образец был помещен в емкость с раствором молибдата аммония (концентрация раствора оставалась прежней) для промывки в течение 2 мин, причем контроль значения водородного показателя производился в процессе промывки. После промывки образец перемещали во вторую емкость с точно таким же раствором молибдата аммония, время выдержки в которой составляло 2 мин, а затем перемещали его в третью емкость, где и происходило нанесение покрытия электрохимическим путем в течение 10 мин так же, как это было описано ранее. Далее, как и в первый раз, образец высушивали и осуществляли фотографирование его поверхности после деградации покрытия. Стоит отметить, что деградация покрытия и в первом, и во втором экспериментах происходила без механических воздействий при нормальных условиях без засвечивания образца. При этом видно, что после второго эксперимента с течением времени на покрытии также образовывались трещины, но само покрытие при этом не отставало от поверхности образца в отличие от покрытия, нанесенного в ходе первого эксперимента.

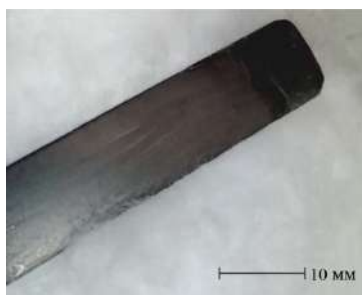


Рис. 1. Фотография второго образца сразу после нанесения на него покрытия

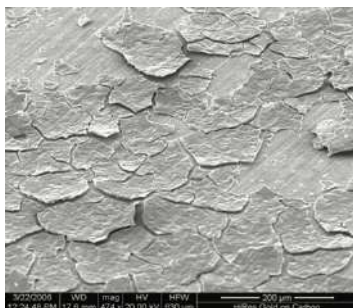


Рис. 2. Фотография поверхности первого образца после деградации покрытия

Литература

1. *González F., Barrera C.E., Rosas R.C.* Photothermal selective coatings of black molybdenum // *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2010. V. 9. N 1. P. 79–83.
2. *Якшин Е.Э., Федосов Ю.В.* Некоторые способы химического чернения молибдена // *Сборник трудов IV Всероссийского конгресса молодых ученых, 7-10 апреля 2015 г.*. 2015. С. 425–429.

УДК 544.015.04

Формирование кристаллических наночастиц TiO₂ в различных условиях при наличии гетерогенной примеси

В.В. Злобин, О.В. Альмяшева

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)

Материалы на основе наноразмерного TiO_2 имеют широкий спектр применения [1-3]. Интерес представляет получение диоксида титана с повышенной фотокаталитической активностью. Фотокаталитические свойства TiO_2 определяются целым набором параметров, в том числе кристаллической структурой наночастиц и интерфейсом взаимодействия между ними [4, 5]. Одним из способов воздействия на структурные и морфологические характеристики наночастиц могут являться пространственные ограничения, в том числе в виде гетерогенных включений оксидных частиц. Кроме того, гетерогенные примеси в виде наночастиц того же химического состава могут играть роль зародышеобразующих центров, определяя структуру конечного продукта.

Целью представленной работы являлось исследование влияния гетерогенных включений оксидных наночастиц на формирование нанокристаллов TiO_2 в различных условиях.

В качестве гетерогенных включений в процессе прямого осаждения гидратированного диоксида титана из раствора тетрахлорида титана использовались суспензии предварительно синтезированных наночастиц TiO_2 со структурой анатаза и рутила. Осадки промывались дистиллированной водой и высушивались.

Полученные композиции «гидратированный оксид титана – наночастицы» подвергали гидротермальной обработке при температуре $T = 200\text{-}350^\circ\text{C}$, давлении $P = 70$ МПа, время изотермической выдержки варьировалось в широком интервале значений ($\tau = 0.25\text{-}4$ ч). В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода.

Процесс формирования кристаллических наночастиц TiO_2 из осажденных композиций при термообработке на воздухе изучался с использованием метода высокотемпературной рентгеновской дифракции (HTPXRD). Образцы нагревались в воздушной среде от комнатной температуры до 1100°C с шагом 100°C .

Синтезированные наночастицы TiO_2 исследовались комплексом методов физико-химического анализа. Фазовый состав, размеры и распределение кристаллитов по размерам оценивались по данным порошковой рентгеновской дифракции. Морфология наночастиц и кристаллических агломератов, характер поверхности – методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Площадь удельной поверхности наночастиц, размеры пор оценивались по изотермам низкотемпературной сорбции азота. Поведение полученных материалов при нагревании исследовалось методом синхронного термического анализа (ДСК/ТГА).

В ходе работы было показано, что использование гетерогенной примеси рассмотренного состава и размера частиц практически не сказывается на процессе фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Это, по-видимому, связано с тем, что расстояние между вводимыми наночастицами значительно превышает размер критического зародыша TiO_2 . В связи с этим данные гетерогенные примеси не могут рассматриваться ни как пространственные ограничения, препятствующие кристаллизации, ни как центры кристаллизации. Отсутствие влияния наночастиц диоксида титана различной структурной модификации на фазовый состав образующегося в результате дегидратации $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях также может быть связан с тем, что в процессе осаждения $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из раствора тетрахлорида титана формируются кластеры, расположение атомов титана и кислорода в которых, подобно структурным элементам анатаза. А на стадии гидротермальной обработки происходит срастание анатазоподобных кластеров по агрегационно-аккомодационному механизму.

Исследования проведены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ). Отдельная благодарность куратору ИЦ Д.П. Даниловичу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47016).

Литература

1. Kalidoss P., Venkatachalapathy S., Suresh S. Optical and Thermal Properties of Therminol 55- TiO_2 Nanofluids for Solar Energy Storag // Int. J. Photoenergy. 2020. V. 2020.
2. Prabhu. B, ValanArasu. A. Stability analysis of $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ nanocomposite particles dispersed paraffin wax as energy storage material for solar thermal systems // Renew. Energ. 2020. V. 152. P. 358-367.
3. Illarionov G.A., Morozova S.M., Chrishtop V.V., et al. Memristive TiO_2 : Synthesis, Technologies, and Applications // Front Sci. 2020. V. 8. P. 724.
4. Muggli D.S., Ding L. Photocatalytic performance of sulfated TiO_2 and Degussa P-25 TiO_2 during oxidation of organics // Appl. Catal., B. 2001. V. 32. P. 184.
5. Li Y., Zhang S., Yu Q., Yin, W. The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO_2 nanoparticles prepared by a sol-gel method // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 9254-9258.

Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на титане и их превращения в модельном растворе SBF

А.Е. Дорошенко, В.К. Крутько, О.Н. Мусская, А.И. Кулак

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии Наук Беларуси»

В последнее время для улучшения механических свойств металлических имплантатов разрабатывают композиционные материалы, включающие прочную металлическую подложку, на которую наносят биоактивные кальцийфосфаты (КФ) [1]. Идентичность гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ химическому составу минеральной компоненте кости, а также его физические и химические свойства обеспечивают максимальную биосовместимость за счет активной стимуляции остеогенеза и восстановления костной ткани.

Электрохимическое осаждение проводили в гальваностатическом режиме при 20–30 mA/cm^2 и времени осаждения 5–20 мин из электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при соотношении Ca/P 1,67, pH 4 и комнатной температуре. В качестве подложки использовали титан (ВТ 1–0), предварительно очищенный механически и обезжиренный этиловым спиртом. В результате были получены однофазные брушитные $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ покрытия (рис. 1 а), толщина и плотность которых возрастает с увеличением времени осаждения и плотности тока. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) КФ покрытия представляют собой пористый слой пластинчатых кристаллов брушита, ориентированных перпендикулярно титановой подложке размером $(0,6–1,0) \times (4–10)$ μm (рис. 1 б). Увеличение времени осаждения приводит к увеличению размеров кристаллитов брушита до $(2,6–3,0) \times (6–9)$ μm .

Выдерживание титановых подложек с брушитным покрытием в растворе SBF позволяет смоделировать их вероятное «поведение» в организме. На рентгендифрактограммах брушитных покрытий, выдержанных в растворе SBF в течение 1–4 нед, наблюдается исчезновение пиков брушита (рис. 2 а) и появление гало рентгенаморфного КФ, предшественника ГА. Установлено, что плотные брушитные покрытия на титане, осажденные в течение 20–30 мин, при увеличении времени выдерживания в растворе SBF до 4 нед формируют наиболее плотный слой аморфизированного КФ с апатитовой структурой.

При выдерживании пластин с покрытием в модельном растворе SBF также происходит изменение морфологии покрытия (рис. 2 б), которое представлено конгломератами неправильной формы размером 20–80 μm и исчерчено шелевидными порами размерами $(20–40) \times (0,5–1,0)$ μm , характерное для КФ апатитовой структуры. Термообработка при 800°C приводит к кристаллизации аморфизированных средних и основных КФ (рис. 2 в). Под воздействием высокой температуры на титановой подложке образуется пленка оксида титана (IV) модификации рутил. Из данных РФА также видно, что КФ покрытие представляет собой смесь β -трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и ГА.

Таким образом, в условиях постоянной плотности тока из электролита $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $\text{Ca}/\text{P}=1,67$ и $\text{pH}=4$ на титане осаждаются однофазные брушитные покрытия, которые можно превращать в апатитные путем их выдерживания в модельном растворе SBF. Полученные КФ покрытия на титане могут найти применение в травматологии, стоматологии, ортопедии и др. областях медицины.

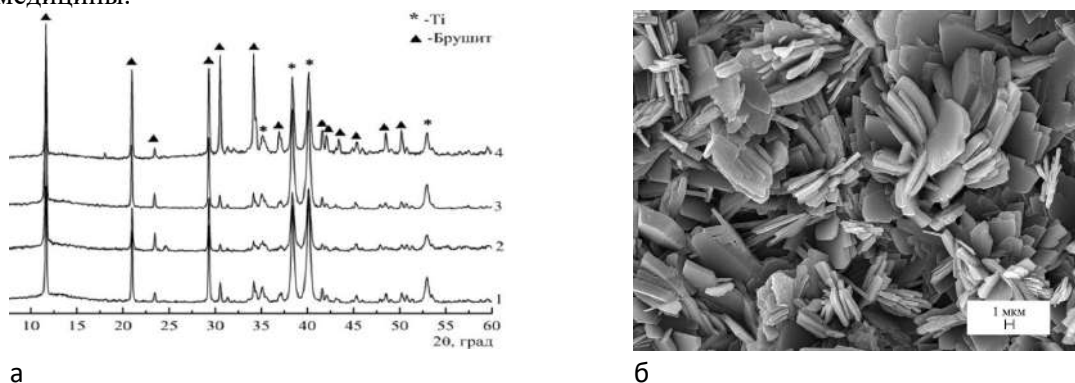


Рис.1 Рентгендифрактограммы (а) и СЭМ изображение (б) КФ покрытий, электроосажденных при 30 mA/cm^2 в течение различного времени

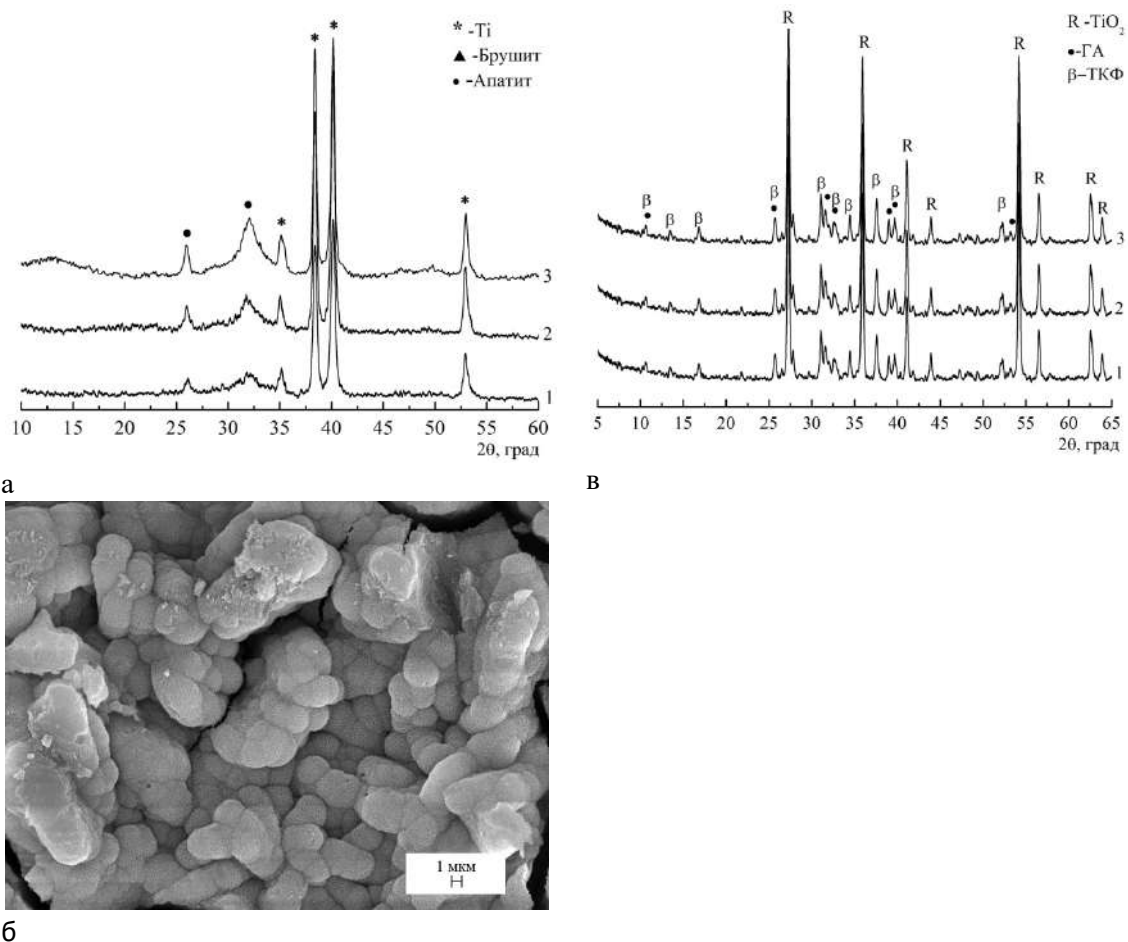


Рис.2 Рентгендифрактограммы (а) и СЭМ изображение (б) КФ покрытий, электроосажденных при 30 mA/cm^2 в течение 10 мин, после выдерживания в SBF в течение нескольких нед:
1 – 1; 2 – 2; 3 – 4

Литература

1. Крутько В.К. [и др.] Электрохимическое осаждение кальцийфосфатных покрытий на титановой и углеродных подложках // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. Вып. 6. С. 214–219.

Секция химической физики функциональных материалов

Председатель: В.В. Новиков (д.х.н., зав. кафедрой)

Зам. председателя: Ю.В. Нелюбина (д.х.н.)

Секретарь: Т.М. Алиев

Дата: 23.11.2020 Время: 15:00

УДК 547.1.13

Биосовместимые металл-органические координационные полимеры для функциональной упаковки пищевых продуктов.

Е.Н. Захарченко^{1,2}, А.М. Пак², И.А. Никовский², В.В. Новиков^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт элементоорганических соединений им. Несмеянова РАН

Упаковка пищевой продукции играет фундаментальную роль в защите продуктов питания от физических повреждений и негативного влияния на них внешних химических и биологических факторов, что в результате позволяет обеспечить длительный срок хранения пищевой продукции и ее безопасность для конечного потребителя с сохранением ее питательных и вкусовых качеств. Инертные упаковки создаются из невозобновляемых ресурсов, и их утилизация проблематична. Функциональные упаковки являются хорошей альтернативой, так как они биоразлагаемые, нетоксичные, обладают антиоксидантными, антибактериальными и сенсорными свойствами, а значит, могут продлить срок хранения пищевых продуктов.

Металл-органические пористые координационные полимеры обладают большой площадью поверхности, низкой плотностью и термической стабильностью [1]. Металлосодержащие узлы и органические линкеры формируют поры, которые придают сорбционные свойства материалу, а в ряде случаев - биосовместимость [2]. Благодаря обратимой адсорбции при комнатной температуре металлоорганические координационные полимеры можно использовать в качестве основы для создания разнообразных сенсоров, а также материалов, содержащих в порах молекулы антиоксидантов (Рис. 1) и антибактериальных веществ [3]. Несмотря на заметный прогресс в области биологических применений металл-органических координационных полимеров, достигнутый за последнее время [4], сочетание низкой токсичности со способностью хранить подходящие антибактериальные, антиоксидантные или сенсорные вещества или самостоятельно проявлять соответствующие свойства (например, за счет специальных органических линкеров) и совместимостью с полимерной матрицей до сих пор представляет собой трудно выполнимую задачу.

Для того, чтобы упаковка стала безопасной в использовании, в настоящей работе узлы металл-органических координационных полимеров выбирали из числа биосовместимых металлов (железо, цинк), а линкеры - из биоорганических соединений, встречающихся в живых организмах (яблочная, лимонная, винная кислоты), а также из безопасных для человека химических веществ (текрефталевая кислота). В качестве безопасного растворителя во время синтеза использовали воду.

Полученные координационные соединения интегрировали в полимерную матрицу. В настоящей работе использовались гидроколлоиды - безопасные полисахаридные и полипептидные соединения, которые способны образовывать полимерные пленки. Гидроколлоидные матрицы представляют интерес в качестве эмульсификаторов, загустителей и стабилизаторов. Для улучшения свойств плёнки добавлялись пластификаторы [5].

В ходе работы были получены новые нетоксичные композитные материалы на основе металл-органических координационных полимеров, в состав которых входят только биосовместимые компоненты, такие как:

- органические линкеры: лимонная, винная, терефталевая, щавелевая, яблочная кислоты
- металлосодержащие узлы: Zn, Fe (III)
- гидроколлоиды: желатин, каппа-каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза
- пластификаторы: глицерин, сорбитол
- антиоксиданты: бензоат натрия, сорбат

При использовании металлосодержащих узлов на основе биосовместимых ионов металлов и органических линкеров на основе биогенных ди- и поликарбоновых кислот были синтезированы биосовместимые металл-органические координационные полимеры (Рис. 2). Строение и свойства полученных металл-органических координационных полимеров были изучены при помощи рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и микроанализа. Композитные материалы, содержащие биосовместимые металл-органические координационные полимеры, были получены путем прямой отливки композиции на основе выбранного гидроколлоида и металл-органического координационного полимера в пленку. Полученные композитные пленки были изучены при помощи ИК- и оптической спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и микроскопии. Было исследовано поведение полученных композитных пленок в симулированных биологических условиях, определена их долговременная устойчивость в водных средах и скорость их гидролиза и изучены продукты их разложения.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-73-10200.



Рис. 1. Плёнки из каппа-каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы, глицерина и воды; слева – без добавления антиоксиданта; справа – с добавлением антиоксиданта (бензоат натрия).

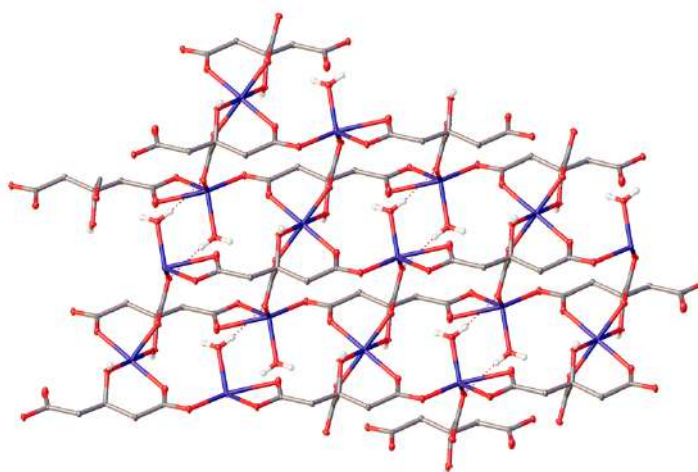


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки координационного полимера $[Zn_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]_n$ по данным рентгеноструктурного исследования.

Литература

1. Zhao J. et al. Enhanced antibacterial performance of gelatin/chitosan film containing T capsaicin loaded MOFs for food packaging // *Applied Surface Sci.* 2020. V. 510. P. 145418.
2. Imaz I. et al. Metal–biomolecule frameworks // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 7287.
3. Jamroz E. et al. Polysaccharide and Protein Films with Antimicrobial/Antioxidant Activity in the Food Industry // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 1289.
4. Forgan R.S. Edible Meta-Organic Frameworks // *Angewandte Chemie.* 2014. V. 1.
5. Jimenez A. et al. Food Hydrocolloids as Matrices for Edible Packaging Applications // *Handbook of Food Bioengineering.* 2018. P. 263.

УДК 54.03

Гидродинамические и оптические характеристики макромолекул полиалкилметакрилатов с различной длиной боковых цепей

С.А. Еришова, И.Ю. Перевязко, Н.Г. Микушева, А.А. Лезов, М.Е. Михайлова, Н.В. Цветков

Санкт-Петербургский государственный университет

Целью настоящей работы является определение конформационных и молекулярных (гидродинамических, оптических) характеристик макромолекул полигексилметакрилата (PHMA) и полистеарилметакрилата (SMA), а также сопоставление полученных результатов между собой и с литературными данными. Научная новизна исследования состоит в том, что для данной работы были взяты образцы полиалкилметакрилатного ряда с самой высокой длиной боковой цепи (рис.1), которая превышает длины боковых цепей полиалкилметакрилатов, исследованных ранее методами молекулярной гидродинамики и оптики.

Детальный анализ образцов был проведен в разбавленных растворах в органических растворителях с применением комплексного подхода, включающего использование таких экспериментальных методов, как вискозиметрия, скоростная седиментация, динамическое рассеяние света, денситометрия, рефрактометрия, двойное лучепреломление в потоке (ДЛП), а также выполнение компьютерного моделирования. В результате были определены значения характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии $[D]$ и седиментации $[S]$, удельного парциального объема \bar{v} исследованных систем. Вычислены значения молекулярных масс всех исследуемых образцов, на основании которых были получены уравнения Марка-Куна-Хаувинка, что позволило оценить конформацию макромолекул и термодинамическое качество растворителя.

Полученные значения молекулярных масс для образцов серии PHMA лежат в пределах $10 \cdot 10^3 - 49 \cdot 10^3$ а.е.м., для образцов серии SMA – в пределах $13 \cdot 10^3 - 91 \cdot 10^3$ а.е.м. Показатели степени в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка характеризуют используемый растворитель (гексан) как хороший для полимера PHMA и как идеальный (θ -растворитель) для полимера SMA. Таким образом, можно отметить некоторое улучшение термодинамического качества растворителя при уменьшении длины боковой цепи, что качественно согласуется с результатом, полученным для других гребнеобразных полимеров [1, 2, 3]. Большое значение показателя степени в уравнении, описывающем зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы для образцов SMA, может быть связано с эффектами протекания для исследуемых полимерных систем.

По результатам измерений проведена проверка внутренней согласованности полученных данных путем расчета величины гидродинамического инварианта A_θ . Было установлено, что среднее значение для серии PHMA составляет $A_{\theta,av,PHMA} = 3.13 \cdot 10^{-10}$ Дж/К, для серии SMA – $A_{\theta,av,SMA} = 2.90 \cdot 10^{-10}$ Дж/К. Величины гидродинамических инвариантов соответствуют значениям, свойственным гибкоцепным полимерам в хороших и θ -растворителях.

В представленной работе определены равновесная жесткость A и d диаметр полимерных цепей PHMA и SMA с использованием построения Грея-Блюмфельда-Хирста. Для образцов серии PHMA величина равновесной жесткости и средний диаметр полимерной цепи составляют $A = 5.2 \pm 0.6$ нм и $d_{av} = 1.1 \pm 0.2$ нм соответственно, для образцов серии SMA – $A = 7.7 \pm 0.7$ нм и $d_{av} = 1.73 \pm 0.15$ нм соответственно, что отвечает классу полимеров со значительной равновесной гибкостью цепи и качественно согласуется с литературными данными [1, 3]. Возрастание величины A образцов SMA по сравнению с образцами PHMA можно объяснить тем, что увеличение объема бокового заместителя (его длины) приводит к возрастанию стерических взаимодействий между боковыми цепями и, как следствие, уменьшению равновесной гибкости макромолекул [1].

Методом ДЛП определены величина и знак оптической анизотропии $\Delta\alpha_i$ мономерного звена SMA, свидетельствующие о сворачивании боковых цепей в молекулах образцов данного ряда.

Компьютерное моделирование в пакете HyperChem позволило установить геометрические размеры полимерных цепей, а также определить оптическую анизотропию $\Delta\alpha_i$ мономерного звена PHMA и SMA. Были сделаны выводы о том, что значение оптической анизотропии в наиболее свернутой конформации для обеих моделей близко по величине к теоретическому. Сопоставление полученных данных показало, что определённые в данной работе характеристики хорошо согласуются между собой и с результатами, полученными ранее для других полиалкилметакрилатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-20013-а. Авторы выражают благодарность Центру диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование для проведения необходимых измерений.

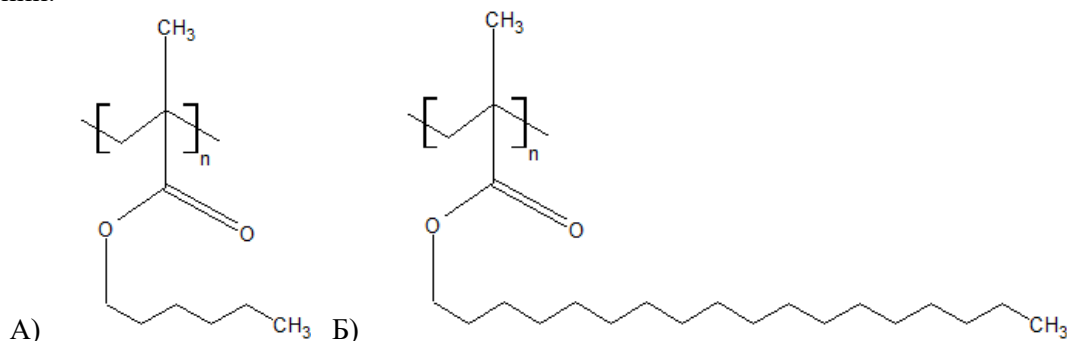


Рис. 1. Структурные химические формулы полигексилметакрилата (А) и полистеарилметакрилата (Б).

Литература

1. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. – Л.: Наука, 1986. 380 с.
2. Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Zorin I.M., Bilibin A. Yu. Macromolecules of poly-(12-acryloylamino-dodecanoic acid) in organic solvent: Synthesis and molecular characteristics. // Polymer 55 (7), 2014. P. 1716–1723.
3. Tsvetkov N.V., Mikusheva N.G., Lezov A.A., Gubarev A.S., Mikhailova M.E., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Lebedeva E.V., Zorin I.M., Shcherbinina T.M., Bilibin A. Yu. Molecular, conformational, and optical characteristics of poly(cetylammmonium-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) obtained by micellar polymerization. // European Polymer Journal. Volume 75, February 2016. P. 251-263.

УДК 544.163

Изучение комплексообразования ионов цинка в условиях конкурентной координации методом спектроскопии ЯМР

В.В. Гараева^{1,2}, Д.Ю. Алешин², А.А. Павлов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

В настоящее время большой актуальностью пользуется развитие препаратов на основе комплексных соединений от трудно поддающихся лечению заболеваний. Так, например, для лечения злокачественных опухолей используется Цисплатин — препарат на основе ионов Pt (II), фармакологическое действие которого подобно алкилирующим средствам, и заключается в нарушении функции нитей ДНК и образовании сшивок между ними.

К числу трудно поддающихся лечению заболеваний также относится туберкулез. На данный момент одними из основных препаратов I-го ряда для лечения туберкулеза являются Рифампицин и Изониазид, имеющие высокую биологическую активность — 10 мкг/диск и 100 мкг/диск соответственно. Очевидно, что повышение показателя активности положительно сказывается на лечебном воздействии препарата. Также известно, что одним из факторов выживаемости и реактивации *Mycobacterium tuberculosis*, они же палочка Коха, является состояние их редокс-гомеостаза, зависящее от внутриклеточной концентрации ионов переходных металлов — Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺,

Cu^{2+} и других. Совокупность этих факторов позволяет предположить, что комплекс, синтезированный на основе одного из эссенциальных металлов и лигандов, обладающих активностью в отношении бактерий, будет обладать большей активностью, чем некоторые аптечные препараты.

В качестве комплексообразующего металла нами был выбран цинк, так как он относится к числу жизненно необходимых микроэлементов и входит в состав более чем 100 ферментов. В качестве биологически активного лиганда была взята 2-фуранкарбоновая кислота, входящая в состав антибактериальных препаратов и дополнительный лиганд 1,10-фенантролин, тоже проявляющий биологическую активность в отношении бактерий. Полученный комплекс является мооядерным — к атому цинка координируются два остатка фураат-аниона и хелатно связанная молекула фенантролина (схема реакции представлена на Рис. 1).

В работе для определения строения комплекса была использована спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), имеющая преимущество относительно, например, рентгеноструктурного или рентгенофазового анализа в том, что позволяет работать с растворами. Необходимость этого обусловлена тем, что измерение биологической активности проводится в растворе диметилсульфоксида, поэтому для начала необходимо было убедиться, что в растворе комплекс остаётся цельным, не происходит распада на индивидуальные молекулы, который также мог бы обуславливать активность.

В докладе будут представлены результаты исследования строения комплекса в растворе диметилсульфоксида с помощью ЯМР на основе спектроскопии протонного магнитного резонанса (Рис. 2) и спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера. Также будут представлены результаты определения коэффициента диффузии комплекса и лигандов на основе диффузионно-упорядоченной спектроскопии ЯМР.

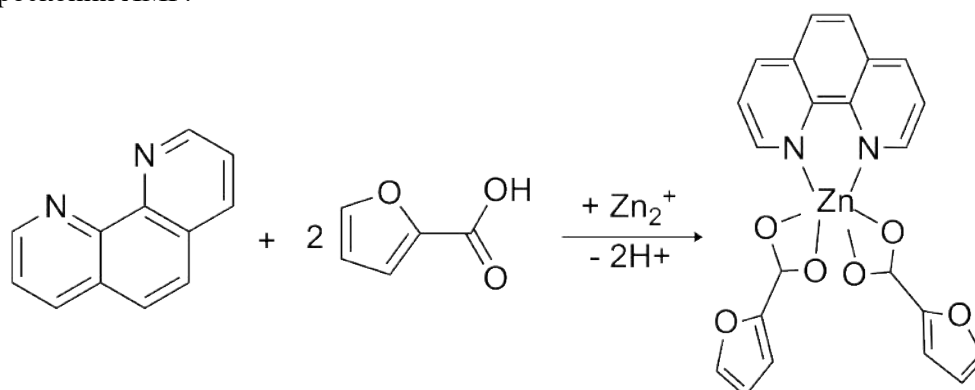


Рис. 1. Схема реакции образования комплекса цинка.

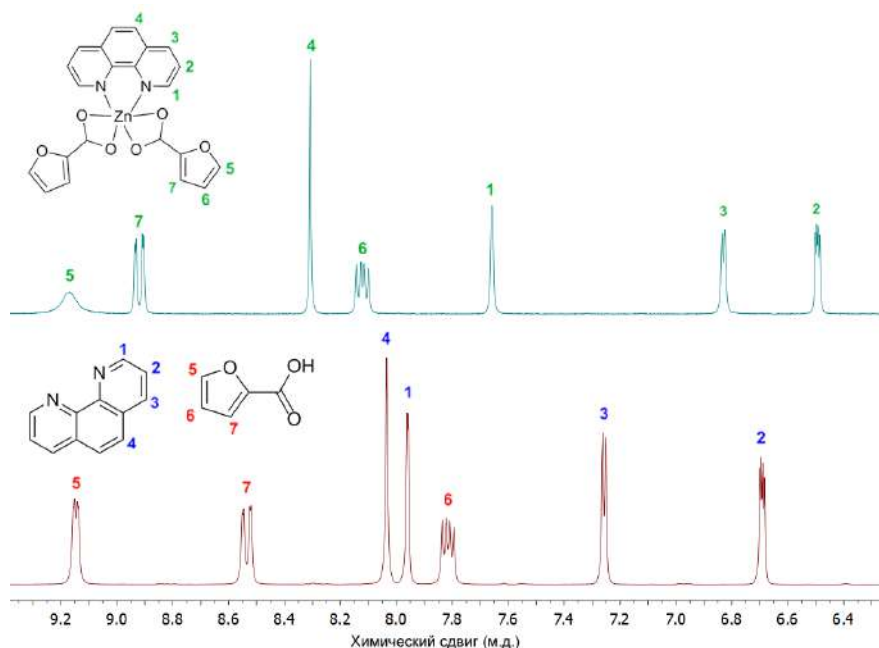


Рис. 2. Сравнение спектров протонного магнитного резонанса смеси лигандов и комплекса цинка.

Литература

1. *I.A. Lutsenko, D. E. Baravikov, M. A. Kiskin, Yu. V. Nelyubina, P. V. Primakov, O. B. Bekker, A. V. Khoroshilov, A. A. Sidorov & I. L. Eremenko* Bioisostere Modifications of Cu²⁺ and Zn²⁺ with Pyromucic Acid Anions and N-Donors: Synthesis, Structures, Thermal Properties, and Biological Activity // Russian Journal of Coordination Chemistry 2020. V. 46. P. 411–419

УДК 544.163

Клеточные комплексы переходных металлов для устройств молекулярной спинтроники

И.С. Злобин^{1,2}, Р.Р. Айсин^{1,2}, В.В. Новиков^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Одной из наиболее актуальных технологических задач, решаемых современной наукой, является повышение производительности вычислительной техники. В качестве возможного решения поставленной задачи часто рассматривается спинтроника – перспективное направление в современной микроэлектронике, в основе которого лежит воздействие на электронные свойства материи внешним магнитным полем. Последнее десятилетие спинтронные устройства, использующие в качестве носителей информации не электрический ток, а ток спинов, набирают популярность в промышленном производстве ввиду меньшего размера и существенно более низкого энергопотребления и тепловыделения, чем у классических транзисторов в составе кремниевого чипа.

Несмотря на распространённое использование в спинтронике неорганических материалов, в последнее время интенсивно развивается принципиально другой подход, заключающийся в использовании в качестве структурных единиц изолированных молекул, обладающих магнитными свойствами. Как правило, речь идет о «молекулярных магнетиках», молекулы которых содержат один или несколько неспаренных электронов. Использование молекулярных магнетиков в составе гибридных спинтронных устройств позволяет варьировать в широких пределах спин-зависимые электронно-транспортные свойства интерфейсов на границах между слоями разной природы [1], а также может позволить управлять спиновым током посредством обратимого переключения между спиновыми состояниями [2].

Тем не менее, до сих пор остаётся много нерешённых вопросов, касающихся влияния слоя выбранного молекулярного магнетика на транспортные свойства устройств молекулярной спинтроники. В частности, неясными остаются механизмы влияния магнетизма центрального иона [3] и соединения в целом [4], что делает невозможным рациональный дизайн устройств молекулярной спинтроники.

Поскольку на электронно-транспортные свойства влияют как электронное строение самого соединения, так и его гибридизация на поверхности ферромагнитного электрода, в работе использовались очень сходные по строению клеточные комплексы переходных металлов (клатрохелаты, Рис. 1а) с инкапсулированными диамагнитными (Fe²⁺) и парамагнитными (Co²⁺) ионами, сравнение которых позволит выявить закономерности влияния спинового состояния иона металла на работу устройства. С другой стороны, возможность направленной функционализации клатрохелатов по реберным и апикальным положениям открывает широкие перспективы для рационального дизайна их пространственной и электронной структуры, оптических и магнитных свойств, а также других характеристик, определяющих потенциал этих соединений как компонентов устройств молекулярной спинтроники.

Выбранные соединения являются молекулярными магнетиками, что может оказать существенное влияние на магнетосопротивление конечных устройств, а также обладают скомпенсированным зарядом, вследствие чего отлично подходят для нанесения однородных тонких плёнок методом возгонки в вакууме. О чистоте и плотности получаемых возгонкой плёнок свидетельствует УФ/видимый спектр образца, приведенный на Рис. 1б. Указанный метод нанесения молекулярного слоя позволит значительно снизить риски появления неоднородностей/дефектов по сравнению с получением плёнок из раствора, нередко приводящих к нарушению правильной работы интерфейса «ферромагнетик – молекулярный слой».

В докладе будут рассмотрены подходы к нанесению плёнок различных клатрохелатов и созданию устройств вида Ni/Clath/AlO_x/Co, где слой клатрохелата (Clath) будет нанесён термической

возгонкой, а ферромагнитные электроды - с помощью набирающего популярность в области создания устройств молекулярной спинтроники магнетронного распыления [5]. Кроме того, будут представлены результаты изучения морфологии полученных плёнок и устройств с использованием атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, спектроскопии поглощения в УФ/видимой области, а также температурные и полевые зависимости электронно-транспортных свойств и магнетосопротивления для изготовленных прототипов.

Полученные результаты демонстрируют широкий потенциал клатрохелатов в качестве молекулярных компонентов спинтронных устройств, а также позволяют расширить научную базу для направленного дизайна новых молекулярных материалов, ориентированных на использование в устройствах молекулярной спинтроники.

Работа была поддержана грантом РФФ №19-73-10194.

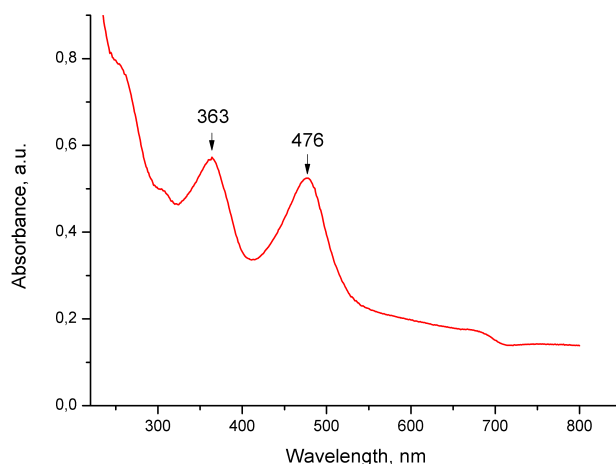
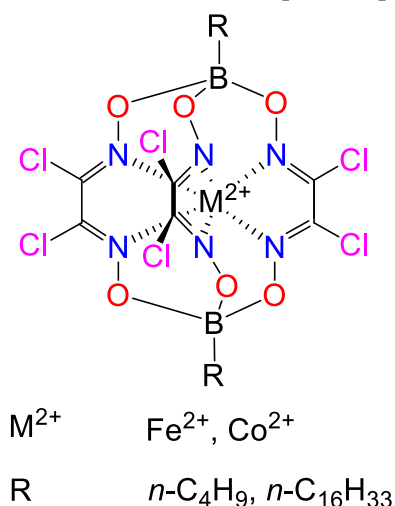


Рис. 1. Структура изученных клатрохелатов (а) и спектры поглощения в УФ/видимой области плёнки клатрохелата кобальта(II), полученной методом термической возгонки при температуре 510 К и давлении 10^{-3} мбар (б)

Литература

1. Delprat S. et al. Molecular spintronics: the role of spin-dependent hybridization// J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. N. 21
2. Halcrow M. et al. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications // John Wiley & Sons. 2013
3. Bedoya-Pinto A. et al. Spin-Polarized Hopping Transport in Magnetically Tunable Rare-Earth Quinolines // Adv. Electron. Mater. V. 1. P. 1500065
4. Wang F. et al. Spin response in organic spin valves based on La23 Sr13 Mn O3 electrodes// Phys. Rev. B. 2007. V. 25
5. Moorsom T. et al. Reversible spin storage in metal oxide-fullerene heterojunctions // Science Advances 2020. V. 6. P.1

УДК 544.163; 54.057

Направленный дизайн полиядерных комплексов переходных металлов для устройств молекулярной спинтроники

Т.В. Горшков^{1,2}, Э.С. Сафиуллина^{2,3} И.А. Никовский²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Молекулярные системы, способные существовать в двух различных состояниях в зависимости от внешних условий, представляют интерес в качестве логических элементов для устройств молекулярной спинтроники [1]. Типичный пример таких систем – комплексы переходных металлов, спиновое состояние которых можно переключать с помощью внешнего воздействия, такого как изменение температуры [2]. Для описанных выше применений они должны не только соответствовать

жестким требованиям, предъявляемым соответствующими устройствами, но и обладать дополнительными свойствами, позволяющими управлять их магнитными характеристиками.

Подобной полифункциональности у комплексов переходных металлов можно достичь выбором класса лигандов, которые содержат два координационных сайта, способных селективно координировать атомы 3d- и 4f- переходных металлов [3]. В качестве таких лигандов нами выбраны соединения, в состав которых одновременно входят пиразолонпиридиновый и бета-дикетонатный фрагменты (рис. 1).

Каждый из этих фрагментов по-отдельности использовался в синтезе комплексов переходных металлов со свойствами мономолекулярных магнитов [4] и спиновых кубитов [5], а также со спиновым переходом [6]. Наличие этих двух фрагментов в одной молекуле может обеспечить широкое разнообразие многофункциональных полиядерных комплексов различных металлов, одновременно проявляющих несколько из описанных магнитных свойств для их использования в различных устройствах молекулярной спинтроники. Выбранный класс лигандов позволяет варьировать как заместители R и R₁ (рис. 1), так и комбинацию металлов, координирующих пиразолонпиридиновый и/или бета-дикетонатный, что в перспективе делает возможным создание общих принципов направленного дизайна подобных полиядерных структур для молекулярной спинтроники.

Полученные нами лиганды и их комплексы с различными металлами изучены с помощью ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, элементного анализа и циклической вольтамперометрии.

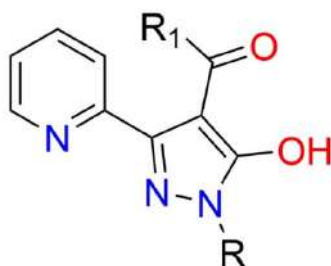


Рис. 1. Структура ацилпиразолонпиридинового лиганда, где R и R₁ – функциональные группы, отличающиеся электронными и стерическими характеристиками.

Литература

1. Rocha A. et al. Towards molecular spintronics// Nature Materials, 2005. V. 4. P. 335.
2. Halcrow A. et al. Spin-Crossover Materials. Properties and Applications// Angewandte Chemie, 2013. V. 125. P. 10611.
3. Paresh K. et al. Mono- and Hetero-Dinuclear Complexes of Janus-Head NHC Ligands Possessing Backbone Phosphinoyl Groups: the Case of Soft and Hard Metal Centers// European Journal of Inorganic Chemistry, 2014. V. 2014. P. 4975.
4. Gomez-Coca S. et al. Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy// Nature Communications, 2014. V. 1.
5. Borilovic I. et al. Novel Topologies in Vanadium-bis-β-Diketone Chemistry: A [V4] and a [V6] Metallacyclophane// Magnetochemistry, 2015. V. 1. P. 45.
6. Olguin J., Brooker S. Spin crossover active iron(II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands// Coord. Chem. Rev., 2011. V. 255. P. 203.

УДК 533.922

Настройка структуры жидкокристаллических систем с помощью варьирования концевых групп

И.Д. Полеванова¹, Пирязев А.А.², Иванов Д.А.^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт проблем химической физики РАН

Известно, что тип мезогена в основном определяет тип жидко-кристаллического упорядочения и фазовое поведение [1]. Однако, значительное влияние может оказывать длина и тип боковых цепей. [2] Для понимания влияния типа концевых групп на структуру и свойства были изучены три соединения, представленные на рисунке 1. Методами термогравиметрического анализа (ТГА),

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноструктурного анализа (РСА) (метод рассеяния рентгеновских лучей со скользящим пучком) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) были изучены изменения структуры и фазовые переходы в таких системах.

Методом ДСК было изучено фазовое поведение при нагреве. Все три образца имеют сложное фазовое поведение (см. рис.2.), однако отдельный интерес представляет образец B02, обладающий способностью к полимеризации благодаря наличию двойной связи в боковой цепи. В термическом поведении наблюдаются значительные отличия, вызванные строением боковых цепей.

Совмещая методы ПОМ с нагревом и дополняя полученные данные методами РСА, были изучены структуры, формируемые образцами и преобразования, возникающие при процессе отжига всех образцов и в ходе полимеризации образца B02. Основные результаты представлены на рисунке 3.

Из данных ПОМ и РСА видно, что образец B01 образует при комнатной температуре жидкокристаллическую фазу типа SmA. Образец B02 является полностью кристаллическим, что подтверждается методом ПОМ. Образец B03 также формирует кристаллическую фазу.

В рамках данной работы, было показано, что даже небольшое отличие в типе боковых цепей ЖК молекул в значительной степени влияет на структуру и термические свойства. Длина боковой цепи может мешать образованию ЖК фазы, тем самым определяя итоговую структуру образца.

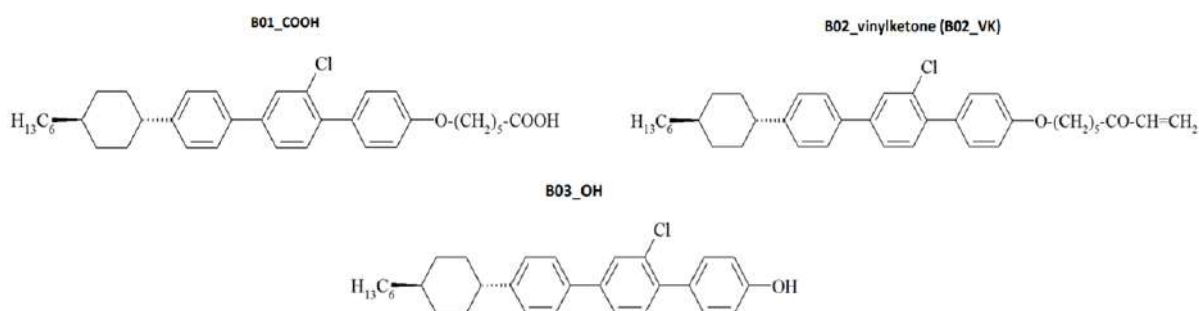


Рис.1. химическая структура изучаемых соединений.

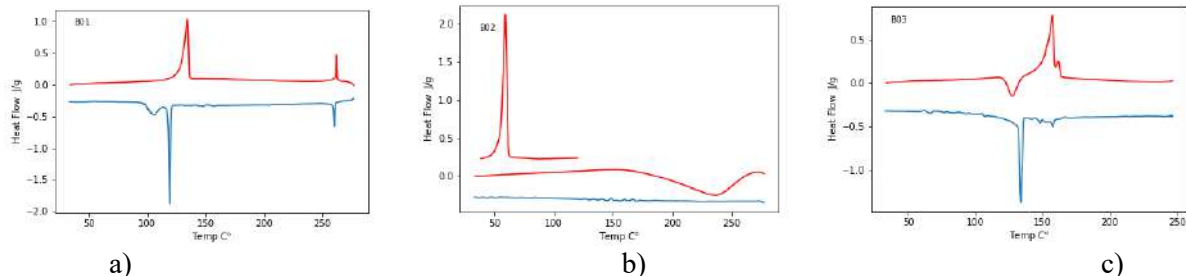


Рис.2. Кривые ДСК, содержащие кривые, соответствующие 2 нагреву (красная) и охлаждению (синяя).

B01	temp C°	J/g	B02	temp C°	J/g	B03	temp C°	J/g
heating	134.2	29.41	heating	59.1	49.11	heating	127.5	-3.54
	261.7	2.24		234.3	-89.36		157.5	11.64
cooling	105.6	-7.57	cooling	148.2	14.87	cooling	253.3	27.28
	119.2	-14.93					133.8	-11.98
	260.2	-2.20					156.3	6.41

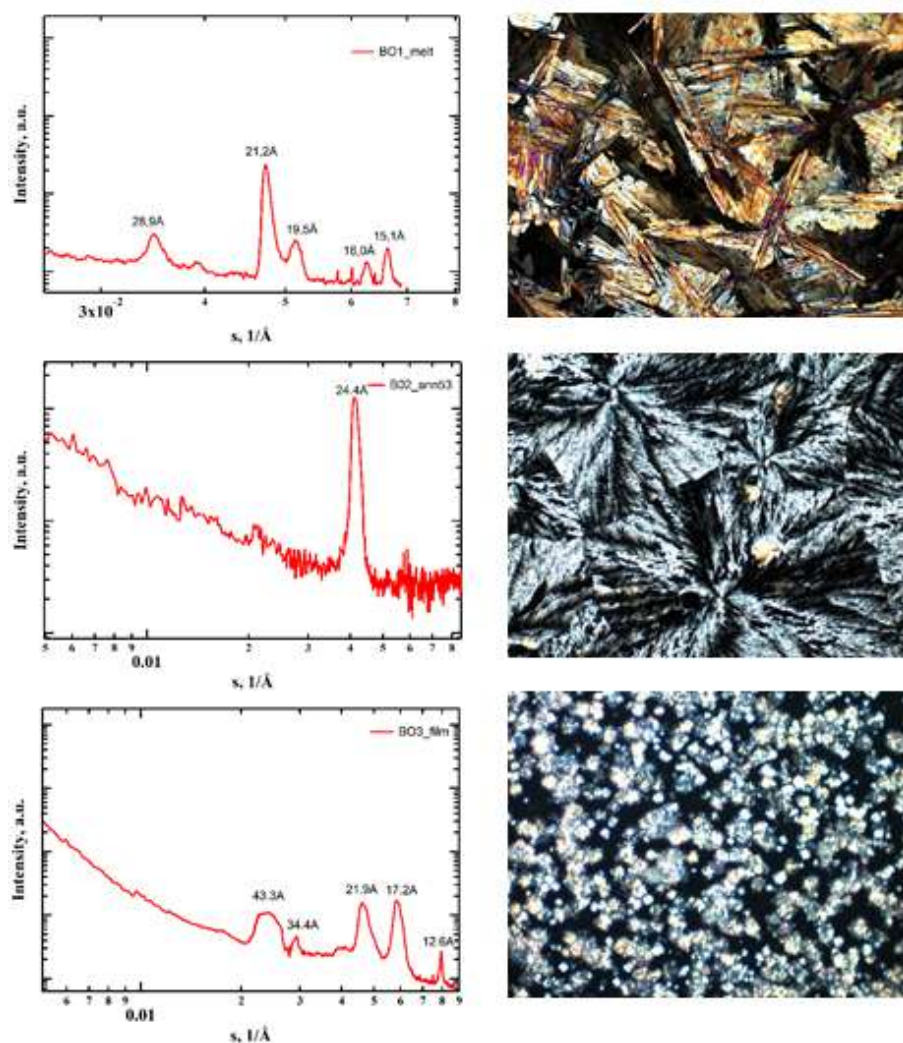


Рис.3. данные РСА (слева) и ПОМ (справа), образцы VO1, VO2 и VO3 (верхний, средний и нижний ряд, соответственно).

Литература

1. *Blinov Lev M.* Structure and Properties of Liquid Crystals. Springer Science, Business Media B.V. 2011. 439.
2. *Kuznetsova Lidiya I. et al.* Disubstituted perylene diimides in organic field-effect transistors: Effect of the alkyl side chains and thermal annealing on the device performance. *Organic Electronics* 58. March 2018.

УДК 544.02;546.05;548.3; 54.057

Сольвотермальный синтез металл-органических координационных полимеров в условиях *in situ* разложения растворителя

А.А. Ищенко^{1,2}, Ю.В. Нелюбина^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт элементоорганических соединений им. А. В. Несмеянова

Металл-органические координационные полимеры [1] – уникальный класс кристаллических материалов, периодическая трехмерная структура которых образована ионами металлов и координированными к ним органическими линкерами. Отличающая их большая площадь внутренней поверхности в сочетании с настраиваемой пористостью лежит в основе их практического применения в хранении и разделении газов, катализаторов или их «контейнеров» в различных химических процессах и т.п. Среди существующих синтетических подходов [2] для синтеза новых металл-органических координационных полимеров зачастую используют сольвотермальный метод [3], позволяю-

щий получать монокристаллы хорошего качества с целью установления их кристаллической структуры при помощи рентгеноструктурного анализа. Для этого исходные органические и неорганические компоненты нагревают с высококипящим растворителем до температур, как правило, превышающих его температуру кипения [4], что в некоторых случаях приводит к появлению (как правило, нежелательному) продуктов разложения выбранного растворителя в составе металл-органического координационного полимера [5].

В настоящей работе таким образом был получен новый металл-органический координационный полимер кобальта(II) $[\text{Co}(\text{OH})(\text{HCOO})_x(\text{OAc})_{1-x}]_n$ (Рис. 1) при использовании ацетата кобальта(II), 4,4'-бипиридина и диметилформаида в качестве источника иона металла, органического лиганда и растворителя, соответственно. Наличие в данном продукте формиат-аниона, выполняющего роль органического лиганда наравне с ацетат-анионом, является результатом ранее наблюдавшегося [5] разложения диметилформаида при длительном (в течение 24 часов) выдерживании соответствующего раствора при 120°C.

Попытки целенаправленного получения $[\text{Co}(\text{OH})(\text{HCOO})_x(\text{OAc})_{1-x}]_n$ и его аналогов в различных условиях путем варьирования температуры и времени сольвотермального синтеза, природы переходного металла, соотношения реагентов и даже природы растворителя, способного к термическому разложению, привели к серии металл-органических координационных полимеров, детально охарактеризованных при помощи рентгеноструктурного анализа. Это позволило обнаружить между образующимся кристаллическим продуктом и условиями его образования закономерности, необходимые для рационального дизайна металл-органических координационных полимеров на основе продуктов разложения растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №19-29-08032).

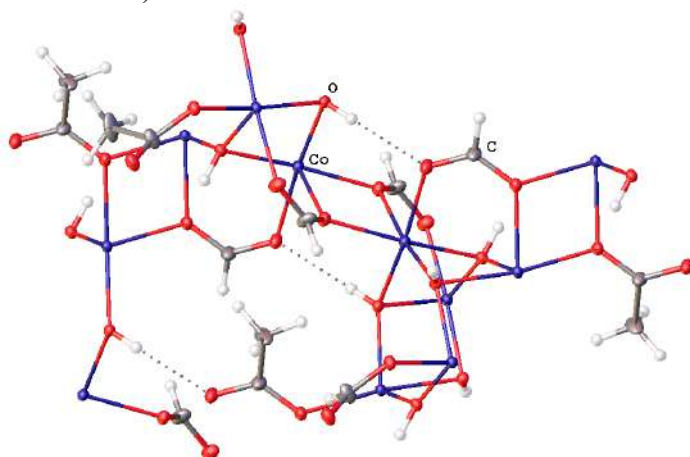


Рис. 1. Фрагмент кристаллической упаковки координационного полимера $[\text{Co}(\text{OH})(\text{HCOO})_x(\text{OAc})_{1-x}]_n$, образовавшегося при *in situ* разложении диметилформаида.

Литература

1. Yaghi O., Li H. // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Т. 117, № 41. – С. 10401-10402.
2. Stock N., Biswas S. // Chemical Rev. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 933-969.
3. Zhao Y., Li K., Li J. // Z. Natur. B. – 2010. – Т. 65, № 8. – С. 976-998.
4. Chen X.-M., Tong M.-L. // Acc. Chem. Res. – 2007. – Т. 40, № 2. – С. 162-170.
5. Yao O., Su J., Cheung O., Liu Q., Hedin N., Zou X. // J. Mat. Chem. – 2012. – Т. 22. – С. 10345-10351.

Секция химической физики

Председатель: В.А. Надточенко (д.х.н., профессор)
Зам. председателя: С.Я. Уманский (д.ф.-м.н., профессор)
Секретарь: Т.Л. Артемова

Дата: 24.11.2020 Время: 11:00

УДК 544.431.2: 544.431.24: 544.432.2

Влияние ионного состава среды на реакцию тиолов с пероксидом водорода

А.В. Орехова^{1,2}, К.М. Зинатуллина², О.Т. Касаикина²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

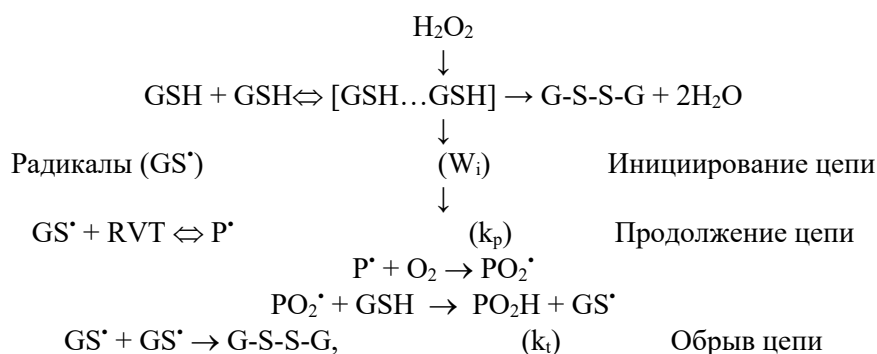
² ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Природный тиол глутатион (GSH) – трипептид γ -глутамилцистеинилглицин, наиболее известный эндогенный биоантиоксидант, концентрация которого в клетках и межклеточной среде животных, растений и микроорганизмов (0,1–10 мМ) выше концентрации других низкомолекулярных антиоксидантов. Известно, что GSH взаимодействует с радикалами, предотвращает окисление белков, восстанавливает пероксидные -O-O- и дисульфидные связи -S-S-. Восстановление гидропероксидов мембранных липидов глутатионом осуществляется ферментативным путем с участием глутатион-пероксидаз. Однако в случае пероксида водорода (H₂O₂) имеет место и непосредственное взаимодействие GSH и H₂O₂. В последнее десятилетие активно изучают сигнальную роль глутатиона, часто в сочетании с H₂O₂, в регулировании окислительного стресса и организации ответа живых организмов на внешние воздействия [1].

Стехиометрическое уравнение реакции GSH с H₂O₂ имеет вид: $2\text{GSH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O}$. Однако в водных растворах взаимодействие протекает по сложному механизму, включающему образование молекулярных комплексов GSH-H₂O₂ и GSH-GSH, и сопровождается выходом тиольных радикалов GS• [2]. Известно, что тиольные радикалы обратимо присоединяются к ненасыщенным связям [3]. В [4] было установлено, что глутатион в присутствии H₂O₂ реагирует с ненасыщенными фенолами ресвератролом (RVT) и кофейной кислотой (CA) (тиол-ен реакция) [4]. В [5] было обнаружено, что скорость образования радикалов в реакции GSH с H₂O₂ сильно зависит от pH раствора и состава буферных растворов. Целью данной работы было выяснить влияние pH водного раствора и ионного состава на тиол-ен реакцию GSH с RVT в присутствии H₂O₂. Исследовали влияние биологически значимых ионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, а также ацетилхолина (ACh) важнейшего нейромедиатора, играющего существенную роль в нервно-мышечной и когнитивной активности живых существ, на скорость расщепления RVT в присутствии GSH и H₂O₂. Ацетилхолин является четвертичным аммониевым катионом (R₄N⁺), который реагирует с широким спектром биологических сайтов связывания, в том числе в ацетилхолинэстеразе.

Глутатион (GSH), реактив Элмана, DTNB, (5,5'-дителиобис- (2-нитробензойная кислота), ацетилхолин хлорид (ACh), CaCl₂ – все «Sigma-Aldrich», пероксид водорода, H₂O₂, транс-ресвератрол (RVT), «abcrgmbH», «OXOID», MgSO₄·7H₂O, «ACROS Organics», KН₂PO₄, K₂HPO₄·3H₂O – все «PCGroup» использовали без предварительной очистки. Скорости расщепления реагентов контролировали методом кинетической спектрометрии: для RVT $\epsilon = 0,3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda_{\text{max}} 304\text{--}308 \text{ нм}$; концентрацию GSH определяли с использованием реактива Элмана при $\lambda_{\text{max}} 412 \text{ нм}$ $\epsilon = 0,14 \cdot 10^5 \text{ (M} \cdot \text{см)}^{-1}$.

Принципиальную схему тиол-ен реакции GSH с ненасыщенным фенолом RVT в присутствии H₂O₂ в водной среде можно представить следующими реакциями, в которых P• - алкильный радикал, образующийся в результате присоединения тиольного радикала GS• к двойной связи ресвератрола:



Скорость расходования ресвератрола (W_{RVT}) описывается уравнением цепного процесса с квадратичным обрывом цепей:

$$W_{\text{RVT}} = W_i + a [\text{RVT}] W_i^{0.5} \quad (1)$$

в котором W_i – скорость образования радикалов, параметр $a = k_p/(2k_t)^{0.5}$, аналогичный отношению констант скоростей продолжения и обрыва цепи, характеризует относительную активность ненасыщенного соединения в тиол-ен реакции.

Молекула GSH включает две карбоксильных, сульфгидрильную и аминную группы, диссоциация которых в водных растворах характеризуется следующими значениями рКа: 2,5; 3,7; 9,2 и 9,5, соответственно. Поэтому можно ожидать значительное влияние рН раствора на скорость реакции GSH и H_2O_2 и влияние GSH на рН реакционной смеси.

На образование радикалов в реакции GSH с H_2O_2 , и соответственно скорость тиол-ен реакции GSH с RVT влияет рН реакционной смеси: в кислой среде GSH находится преимущественно в молекулярном виде, а при $\text{pH} > 7$ GSH приобретает отрицательный заряд, что затрудняет образование комплексов, которые генерируют радикалы. В слабощелочных Na- и K-фосфатных буферных растворах при $\text{pH} > 7$ радикалы не образуются.

Компоненты среды	рН раствора	рН в реакции	$W_{\text{RVT}} \cdot 10^8, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$	$W_i \cdot 10^8, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$	$a, (\text{M/c})^{0.5}$
NaCl, 4mM	6.5	2.96	1.1	0.6	1.75
KCl, 4mM	6.5	2.92	0.9	0.8	0.2
CaCl ₂ , 4 mM	6.5	2.94	1.0	0.8	1.3
MgSO ₄ , 4mM	6.5	3.01	1.9	1.7	0.3
AChCl, 4 mM	4.8	3.02	1.3	1.1	0.7
K-фосфатный буфер	7.4	7.29	0	0	0
Na-фосфатный буфер	7.4	7.27	0	0	0
Деионизированная вода	6.25	2.96	2.5	1.4	2.9

Таб.1. Кинетические характеристики реакции 10mM GSH с $3,2 \cdot 10^{-5}$ M RVT в присутствии 2mM H_2O_2 в водных растворах солей

Литература

1. H. Sies Redox Biol. 2017, V. 11. P.613
2. Зинатуллина К.М., и др. // Кинетика и Катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 281.
3. C. Chatgililoglu, V.W.Bowry // J. Org. Chem., 2018, 83(16), 9178.
4. К.М. Зинатуллина, и др. // Изв. АН Сер. Хим. 2019. №7. С.1441.
5. К.М. Zinatullina, N.P. Khrameeva, O.T. Kasaikina, Bulg. Chem. Comm. 2018, 50 Special Issue C., P.25.

УДК 539.1.078

Высокотемпературный микрореактор, интегрированный во времяпролетный масс-спектрометр с фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом

Г.И. Толстов^{1,2}, Я.А. Медведков^{1,2}, В.Н. Аязов^{1,2}, А.М. Мебель^{1,3}

¹ Самарский университет

² Самарский филиал ФИАН

³ Florida International University

В данном докладе, мы представляем проект новой установки «Высокотемпературный микрореактор, интегрированный во времяпролетный масс-спектрометр с фотоионизацией вакуумным ультрафиолетом», для исследования образования молекул углеводов, в процессах связанных с химией горения и астрохимией.

Установка состоит из прямоугольной вакуумной камеры (ВК) из нержавеющей стали марки 304L (120 см × 120 см × 70 см), которая откачивается турбомолекулярными насосами (Osaka TG2400M) мощностью 2400 л/с [1], к которой через вакуумный фланец присоединен времяпролетный масс-спектрометр с рефлектроном (ВПМС), производства Jordan TOF Products, Inc. Масс-спектрометр подключен к турбомолекулярному насосу (Osaka TG420M; 400 л/с) и спиральному насосу (Edwards XDS35iC; 10 л/с), откачивающему турбонасосы главной камеры и масс-спектрометра. Внутри ВК расположена дифференциально откачиваемая камеры первичного источника (КИ) так, что выходящий из нее молекулярный пучок попадет в источник ионизации ВПМС. Откачивание КИ осуществляется магнитолевитационным насосом (Osaka TG2400M), который откачивается насосом Рутса (Leybold WS505; 140 л/с) и спиральным насосом (Edwards XDS35iC).

За формирование импульсного молекулярного пучка отвечает импульсное сопло. Пьезоэлектрический клапан спроектирован для генерации коротких газовых импульсов (длительностью 80 мкс) при высокой частоте повторения и большом расходе газа. Устанавливается в КИ перед скиммером (с отверстием 1 мм) на трехосевой подвижке. Для исследования высокотемпературных реакций будет использоваться высокотемпературный микрореактор. Который состоит из резистивно нагреваемой трубки из карбида кремния (SiC) длиной 22 мм и внутренним диаметром 1 мм; максимально достижимая температура нагрева оценивается в 1300-1400 К. Электрический нагрев и установка трубки происходит через две электродные втулки из карбида кремния и два электродных блока из молибдена [2].

Генерация вакуумного ультрафиолета (118 нм, 10,5 эВ) будет происходить в газовой ячейке утроения частоты (длина 269 мм, диаметр 35 мм) третьей гармоники Nd:YAG-лазера. На входе в ячейку находится кварцевое окно, а на выходе плоско-выпуклая линза MgF₂, для фокусировки света в источник ионизации масс-спектрометра. В ячейке содержится смесь ксенона и аргона в соотношении 1:10, при 200 Торр [3].

Новая экспериментальная установка позволит получать результаты мирового уровня, в том числе раскрыть механизмы протекания реакций в зонах горения, получить надежные константы скоростей и их зависимостей от температуры и давления для различных механизмов инициирования и поддержания горения. Полученные кинетические константы позволят разработать кинетические модели горения, которые будут являться основой для создания новых методов и способов энергоэффективного и экологически чистого сжигания топлив.

Работа выполнена при поддержке Мегагранта Правительства Российской Федерации (грант № 14.Y26.31.0020).

Литература:

1. Gu X., Guo Y., Zhang F., Mebel A. M. and Kaiser R.I., Reaction dynamics of carbon-bearing radicals in circumstellar envelopes of carbon stars // *Faraday Discuss.* 2006. V. 133. P. 245.
2. Kaiser R. I., Asvany O., Lee Y. T., Bettinger H. F., Schleyer P. v. R. and Schaefer III H. F., Crossed beam reaction of phenyl radicals with unsaturated hydrocarbon molecules. I. Chemical dynamics of phenylmethylacetylene (C₆H₅CCCH₃; X¹A') formation from reaction of C₆H₅(X²A₁) with methylacetylene, CH₃CCH(X¹A₁) // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 11. P. 4994.
3. Shin D. N., Matsuda Y. and Bernstein E. R. On the iron oxide neutral cluster distribution in the gas phase. II. Detection through 118 nm single photon ionization. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. № 9. P. 4157.

УДК 535.371;541.53

Долгоживущая замедленная флуоресценция тройных комплексов нафталин-β-циклодекстрин-циклогексан при комнатной температуре

М.А. Мазалов^{1,2}, И.В. Ионова², Д.С. Ионов², М.В. Алфимов^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Процесс триплет-триплетной аннигиляции (Т-Т аннигиляция) интенсивно исследуется последнее десятилетие в связи с возможностью создания на его основе ап-конверсионных систем (up-conversion systems), эффективно работающих при низких интенсивностях возбуждающего света [1], а также с возможностью создания эффективных органических светоизлучающих диодов (OLED) с использованием замедленной флуоресценции [2]. Одним из необходимых требований для эффективного процесса Т-Т аннигиляции является наличие значительной концентрации триплетных состояний, что может быть реализовано в системах, обладающих фосфоресценцией при комнатной температуре [3]. Ранее было показано, что суспензии на основе комплексов нафталина с β -циклодекстрином и различными третьими компонентами обладают долгоживущей фосфоресценцией при комнатной температуре, близкой по своим временам жизни к значениям для нафталина в замороженных растворах при 77 К [4–6]. Данный факт говорит о том, что в таких комплексах значительно подавлены процессы безызлучательного распада триплетных состояний, и возможно создание больших концентраций молекул в триплетном состоянии.

В ходе данной работы были исследованы спектры люминесценции суспензии микрокристаллов тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин-циклогексан в воде при импульсном возбуждении в нормальных условиях (см. рисунок 1а). Микрофотографии кристаллов представлены на рисунке 2. Было обнаружено, что наряду с долгоживущей фосфоресценцией в данной системе наблюдается замедленная флуоресценция. Кинетики затухания фосфоресценции и замедленной флуоресценции экспоненциальны (см. рисунок 1б). Время жизни замедленной флуоресценции – 0,89 с, составляет половину времени жизни фосфоресценции – 1,97 с. Интенсивность фосфоресценции линейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения, в то время как интенсивность замедленной флуоресценции квадратично. Данные факты хорошо согласуются с моделью гибели триплетных возбужденных состояний со слабой Т-Т аннигиляцией, описываемой уравнениями типа (1) – (4) [7].

При описании процесса Т-Т аннигиляции следует учесть, что рассматриваемая система представляет собой гетерогенную суспензию, состоящую из анизотропных кристаллов тройных комплексов и воды. Диффузия молекул нафталина внутри кристаллов комплексов в условиях эксперимента пренебрежимо мала. Поэтому, в отличие от ранее рассматриваемых гомогенных изотропных растворов [7], в исследуемой системе, следует выделить два ансамбля молекул нафталина. Для первого ансамбля характерно отсутствие дополнительных молекул нафталина в ближайшем окружении, такие молекулы не способны к Т-Т аннигиляции, однако вносят вклад в фосфоресценцию. Для молекул второго ансамбля в ближайшем окружении присутствует хотя бы одна молекула нафталина, поэтому они способны к Т-Т аннигиляции. Эффективность данного процесса, зависит от числа молекул в окружении, а также эффективности процессов миграции энергии возбуждения. Учесть данные факты в простейшем случае возможно с помощью коэффициента, зависящего от концентрации нафталина и строения кристалла.

$$[T_1]_0 \sim I_{ex} \quad (1)$$

$$I_{df} = K_{ef}\theta_f k_{df} [T_1]_0^2 e^{-2t/\tau} \quad (2)$$

$$I_{ph} = k_{ph} [T_1]_0 e^{-t/\tau} \quad (3)$$

$$[T_1]_0 \sim C_{nath} \quad (4)$$

$[T_1]_0$ – концентрация триплетных состояний в начальный момент времени, I_{ex} – интенсивность падающего на образец возбуждающего света, I_{df} – интенсивность замедленной флуоресценции, θ_f – квантовый выход флуоресценции, k_{df} – излучательная константа синглетного состояния, I_{ph} – интенсивность фосфоресценции, τ – время жизни фосфоресценции, k_{ph} – излучательная константа триплетного состояния, C_{nath} – концентрация нафталина в тройных комплексах, K_{ef} – коэффициент, учитывающий количество соседних друг к другу молекул β -циклодекстрина с содержащимся внутри них нафталином.

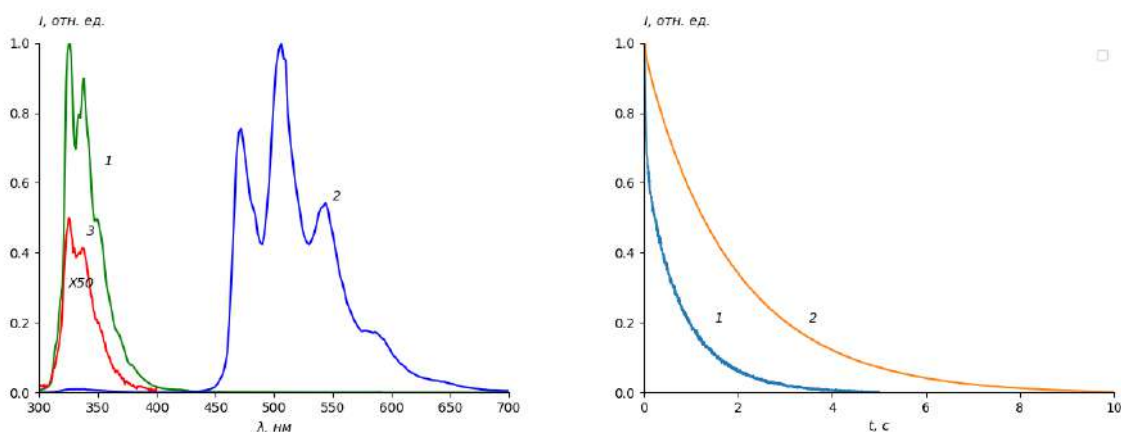


Рис. 1. (а) - Спектры флуоресценции (1), фосфоресценции (2) и замедленной флуоресценции (3) (интенсивность спектра увеличена в 50 раз) комплексов нафталин- β -циклодекстрин-циклогексан в водной дисперсии; (б) – кинетики затухания замедленной флуоресценции (1) и фосфоресценции (2) комплексов нафталин- β -циклодекстрин-циклогексан в водной дисперсии. Время жизни замедленной флуоресценции – τ – 0.89 с, время жизни фосфоресценции – 1.97 с.

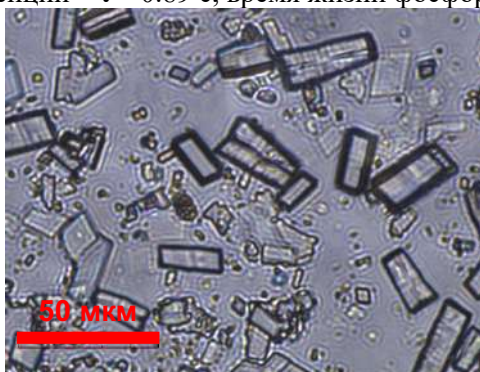


Рис. 2. Микрофотография кристаллов тройных комплексов нафталин- β -циклодекстрин-циклогексан

Литература

1. Zhao J., Ji, S., Guo H. Triplet-triplet annihilation based upconversion: From triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields // RSC Adv. 2011. V. 1. P. 937–950.
2. Kondakov D.Y. Triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2015. V. 373. 20140321.
3. Hirata S. Recent Advances in Materials with Room-Temperature Phosphorescence: Photophysics for Triplet Exciton Stabilization // Adv. Opt. Mater. 2017. V. 5. P. 1–50.
4. Nazarov V.B., Vershinnikova T.G., Alfimov M.V. Long-lived phosphorescence of aqueous solutions of β -cyclodextrin complexes with naphthalene and its derivatives at room temperature. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1998–2000.
5. Назаров В.Б., Авакян В.Г., Багрий Е.И., Вершинникова Т.Г., Алфимов М.В. Долгоживущая Фосфоресценция Аренов В Комплексах С Циклодекстринами. Сообщение 2.* Фосфоресценция Тройных Комплексов Нафталина И Фенантрена С β -Циклодекстрином И Производными Адамантана При Комнатной Температуре В Присутствии Кислорода. // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2006. с. 2661–2665 .
6. Nazarov V.B., Avakyan, V.G., Alfimov M.V. Photosensitized long-lived room-temperature phosphorescence of naphthalene-d8 as a result of T–T energy transfer inside the 4'-tert-butylacetophenone- naphthalene-d8@ 2β -cyclodextrin inclusion complex. // J. Lumin. 2020. V. 219. 116909.
7. Croizat G. et al. A general framework for non-exponential delayed fluorescence and phosphorescence decay analysis, illustrated on Porphyrin IX // J. Photochem. Photobiol. B Biol. 2020. V. 209. 111887.

Использование смеси олеиламина и олеиновой кислоты как ключ к улучшению спектральных характеристик коллоидных квантовых точек сульфида свинца

Д.В. Дёмкин¹, И.А. Шуклов¹, В.Ф. Токнова¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Сульфид свинца широко используется в фотодетекторах ближнего и среднего ИК диапазона благодаря достаточно простой технологии применения тонких поликристаллических плёнок, что выгодно отличает его от кремния, германия, арсенидов индия и галлия, так как для изготовления приёмников на их основе требуется сложная и дорогостоящая технология эпитаксиального роста монокристаллических плёнок.

Использование ККТ на основе сульфида свинца привлекательно благодаря крайне высокой обнаружительной способности порядка 10^{13} Джонс [2] а также наличие квантово-размерного эффекта, позволяющего очень плавно варьировать область максимального поглощения фотодетектора за счёт варьирования среднего размера частиц.

Синтез коллоидных квантовых точек проводят с использованием триалкилфосфинов, алкиламинов и алкилофосфоновых кислот при повышенной температуре, при этом можно контролировать размер частиц изменяя температуру, длительность реакции и концентрацию исходных веществ.

Широко распространена методика синтеза ККТ PbS с использованием раствора серы в олеиламине, где в качестве прекурсора свинца выступают галогениды свинца, растворённые в олеиламине. При этом получают ККТ с широким распределением по размерам, что ухудшает спектральные свойства продукта. Отчасти данная проблема решается селективным осаждением, однако это снижает химический выход продукта. Также стоит отметить трудоёмкость очистки ККТ PbS от избытка $PbCl_2$.

В данной работе разработан новый метод получения ККТ PbS с использованием смеси олеиновая кислота/октадецен для приготовления прекурсора свинца. Для этого были исследованы зависимости спектральных характеристик от температуры и времени проведения реакции. Был исследован температурный интервал 110-170°C с шагом в 20°C и временной интервал от 2.5 до 15 минут. При этом было установлено, что время синтеза лишь незначительно сдвигает экситонный пик (Рис. 1), так как размер частиц сильно меняется в первую минуту синтеза. Наибольшее влияние на положение экситонного пика оказывает температура синтеза, что отражено на Рис. 2. Варьируя температуру синтеза от 110°C до 170°C можно получить ККТ с максимумом поглощения от 1725 до 2040 нм соответственно.

Полученные данным методом наночастицы PbS при температуре 130°C имеют сферическую форму и средний диаметр 7.5 нм (Рис. 3). Энергия перехода E_0 и диаметр частицы d , как было показано в работе [3], связаны формулой

$$E_0 = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d},$$

что хорошо согласуется с результатами эксперимента.

В итоге были получены ККТ PbS с достаточно узким экситонным пиком, который можно довольно плавно двигать в пределах от 1725 до 2040 нм путём изменения температуры. Следует отметить, что данная методика также лишена проблемы очистки продукта от остатка галогенидов ртути благодаря использованию оксида свинца PbO.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7, а также при поддержке правительства Российской Федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

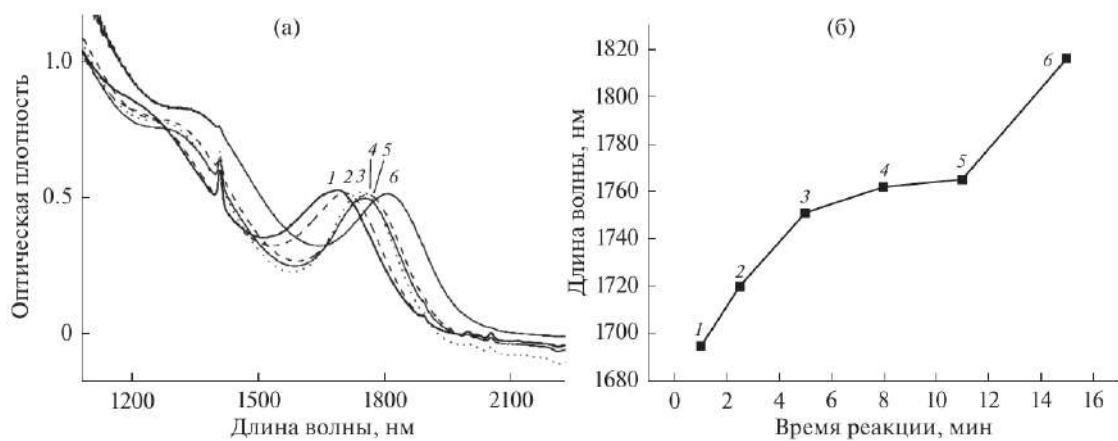


Рис. 1. Зависимость положения экситонного пика от времени синтеза

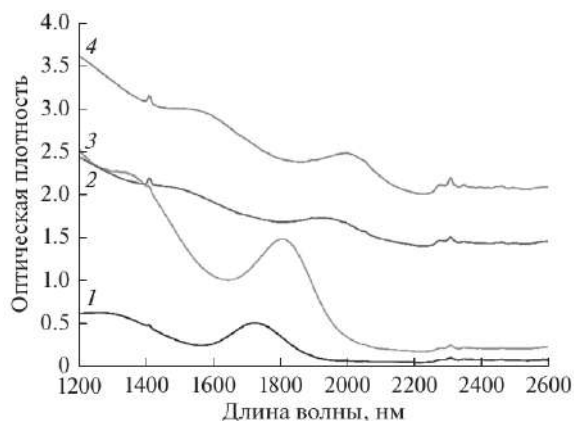


Рис. 2. Зависимость положения экситонного пика от температуры

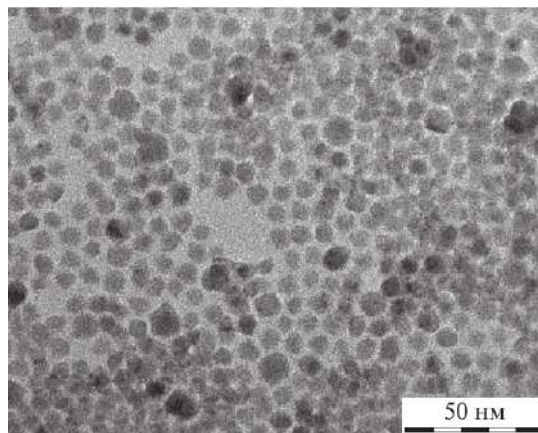


Рис. 3. ПЭМ микрофотографии квантовых точек PbS, полученных при температуре 130°C

Литература

1. Шуклов И.А., Токнова В.Ф., Демкин Д.В., Лапушкин Г.И., Николенко Л.М., Бричкин С.Б., Лизунова А.А., Василец В.Н., Разумов В.Ф. Новый подход к синтезу коллоидных квантовых точек сульфида свинца в смеси олеиламина и олеиновой кислоты // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. с. 200.
2. Konstantatos G. // Nature. 2006. V.442 P.180
3. Moreels I., Lambert K., Smeets D., De Muynck D., Nollet T., Martins J. C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. // ACS Nano. 2009. V.3. P. 3023

Исследование механизма образования коллоидных нанокристаллов теллуридов при использовании ТОФ/теллур в качестве прекурсора

И. А. Шуклов¹

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Коллоидные квантовые точки теллуридов переходных металлов из-за своих уникальных свойств получают пристальное внимание. Ширина запрещенной зоны варьируется от 1.54 эВ для CdTe и 0.31 эВ для PbTe до 0 для HgTe.[1] Широкополосное поглощение в сочетании с большим боровским радиусом экситона делает квантовые точки теллуридов перспективными кандидатами для применения в лазерах, приборах телекоммуникации, фотодетекторах, солнечных батареях и т.д.[2]

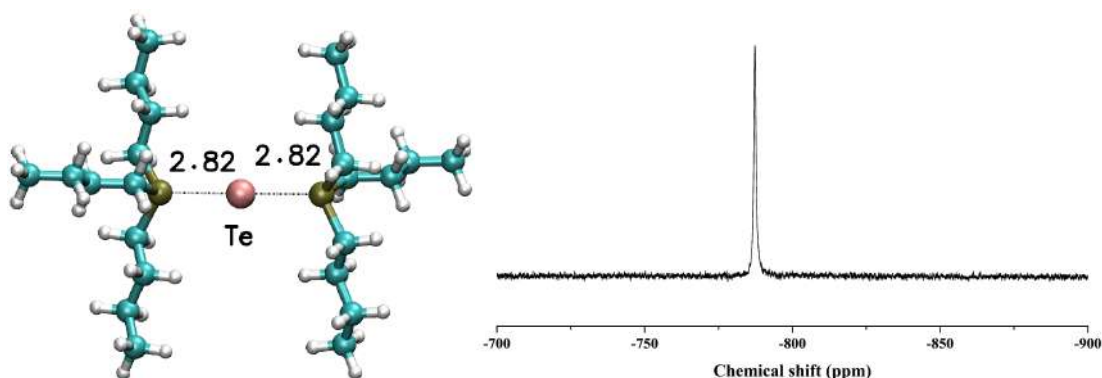


Рис. 1. Комплекс трибутилфосфина с теллуридом и спектр ^{125}Te ЯМР раствора теллура в триоктилфосфине.

Раствор элементарного теллура в триоктилфосфине (ТОФ) широко применяется в синтезе коллоидных квантовых точек теллуридов кадмия, ртути, свинца и серебра. При этом в литературе отсутствует какая-либо информация о химическом составе используемого реагента. По аналогии с селенидами триалкилфосфинов предполагается образование бинарных соединений с теллуридом.

Исследование растворов теллура в ТОФ с помощью ^{125}Te и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР, а также квантово-химических расчетов позволило выяснить природу соединений, образующихся в результате растворения теллура в триалкилфосфинах при разном отношении фосфор/теллур. Комплекс теллура с двумя молекулами ТОФ оказался основным компонентом, подобных растворов (Рис 1). Таким образом, благодаря полученным данным, химическая природа этого популярного для синтеза наноструктур теллуридов реагента должна быть коренным образом пересмотрена.

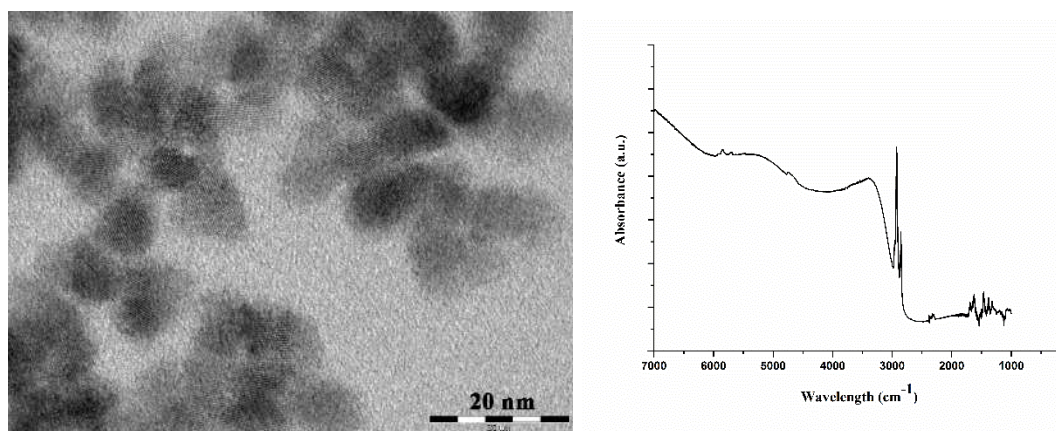


Рис. 2. ПЭМ и спектр поглощения ККТ HgTe.

Кроме того, исследованный раствор был успешно применен для синтеза коллоидных квантовых точек теллурида ртути (рис 2).[3]

Литература

1. *Böer K. W.* Survey of Semiconductor Physics: Electrons and Other Particles in Bulk Semiconductors; Van Nostrand Reinhold: New York, 1990.
2. *Brichkin S. B., Razumov V. F.* Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications// Russ. Chem. Rev. 2016, V. 85, P. 1297; b) *Shuklov I. A., Razumov V. F.* Lead chalcogenide quantum dots for photoelectric devices// Russ. Chem. Rev. 2020, V. 89, P. 379.
3. *Shuklov I. A., Mikhel I. S., Nevidimov A. V., Birin K. P., Dubrovina N. V., Lizunova A. A., Razumov V. F.* Mechanistic insights into the synthesis of telluride colloidal quantum dots with trioctylphosphine-tellurium// ChemistrySelect, 2020, *in press*.

УДК 544.431

Исследование химической реакции 2-бутина и метилидинового радикала

А.А. Николаев¹, А.М. Мебель^{1,2}, В.Н. Аязов^{1,3}

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

²Международный институт Флориды

³Самарский филиал Физического института имени П.Н. Лебедева РАН

Рассмотрена реакция взаимодействия 2-бутина (C₄H₆) с метилидиновым радикалом (СН). Исследуемая реакция протекает как в результате горения ископаемых видов топлив [1] (то есть при высоких температурах, где основную роль играет энтропийный фактор химической реакции), так и в холодных облаках открытого космоса (при достаточно низких температурах с преобладающим энтальпийным фактором реакции). 2-бутин является изомером молекул 1,3-бутадиена и 1,2-бутадиена, задачи с которыми при реагировании с тем же метилидин-радикалом были уже рассмотрены. Для трех данных реакций были проведены экспериментальные исследования со скрещенными молекулярными пучками изомеров C₄H₆ и метилидина. Все результаты для 1,3-бутадиена опубликованы в работе [2], для 1,2-бутадиена и 2-бутина результаты так же будут опубликованы.

Целью данной работы является анализ механизмов образования пятичленных соединений в химической реакции 2-бутина с метилидином. Изучение механизмов образования ароматических пятичленных углеводородов C₅ привлекло большое внимание научного сообщества в области физической и теоретической химии, физики и химии горения и взрыва, а также астрохимии ввиду важности углеводородов C₅ в качестве потенциальных предшественников (прекурсоров) полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в процессах горения и в космических условиях.

С помощью квантово-механических расчетов высокого уровня были найдены оптимальные геометрии для промежуточных комплексов, переходных состояний, продуктов реакции; колебательные частоты и значения потенциальных энергий. Геометрии различных соединений были оптимизированы с использованием гибридного метода функционала плотности wB97XD с базисным набором 6-311G** в программе Gaussian09 [3]. Использование данного метода достаточно для получения точных расчетов геометрической структуры молекул. Для уточнения полученных методом wB97XD энергий был применен метод связанных кластеров CCSD(T)-F12 с корреляционно-согласованным базисным набором cc-pVTZ-F12 в программном пакете MOLPRO 2010 [4]. Как показывает практика, при использовании системы данных методов получают результаты, достигающие химической точности 4 кДж/моль.

Объединяя все полученные данные, можно построить поверхность потенциальной энергии (ППЭ), где все энергии промежуточных комплексов (промежуточных состояний или интермедиагов), переходных состояний и продуктов реакции были рассчитаны относительно энергии реагентов, принятой за начало отсчета. Основной единицей измерения для энергии является кДж/моль. Две части ППЭ представлены рис. 1-2.

Если говорить о начальном этапе реакции, то есть о возможных способах присоединения радикала СН к молекуле C₄H₆, то в данной реакции - это присоединение к тройной связи 2-бутина с формированием трех начальных интермедиатов i80, i81 и i82, которые связаны между собой невысокими энергетическими барьерами; и внедрение радикала СН в С-Н связь одной из метильных групп C₄H₆ (из-за симметрии 2-бутина не имеет значения, в какую метильную группу происходит внедрение метилидина) с образованием интермедиата i83. Из предыдущей работы по 1,3-бутадиену [2] был сделан вывод, что преобладает реакционный путь, ведущий к промежуточным состояниям

i80-i82, то есть присоединение к π -электронной плотности молекулы 2-бутина. Из-за высокой реакционной способности метилидиновый радикал присоединяется к 2-бутину безбарьерно. Анализируя поверхность потенциальной энергии, можно сделать вывод, что реакция является не только безбарьерной (отсутствие входного барьера), но и экзотермической, то есть в результате реакции выделяется энергия (так как энергии продуктов отрицательны относительно энергии реагентов).

Также были исследованы коэффициенты ветвления продуктов исходной реакции на основе теории Райса, Рамспергера, Касселя и Маркуса (РРKM). Теория РРKM предсказала, что если начальная реакция идет по пути присоединения радикала CH к тройной связи C_4H_6 , то основной выход реакции (~97%) приходится на продукт 1-метил-3-метиленциклопропен p_{28} , тогда как на p_{39} (1-метил-циклопропен) и p_{40} (синглетный циклический карбен) суммарно ~3%. Если же реакция происходит по пути внедрения метилидида в C-H связь метиловой группы 2-бутина, то преобладающим продуктом реакции является 1-пентен-3-ин p_8 (~94%), тогда как на 1,2,3-пентатриен p_{10} и другие продукты реакции приходится ~7%.

Работа в Самарском университете поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации по гранту № 14.Y26.31.0020.

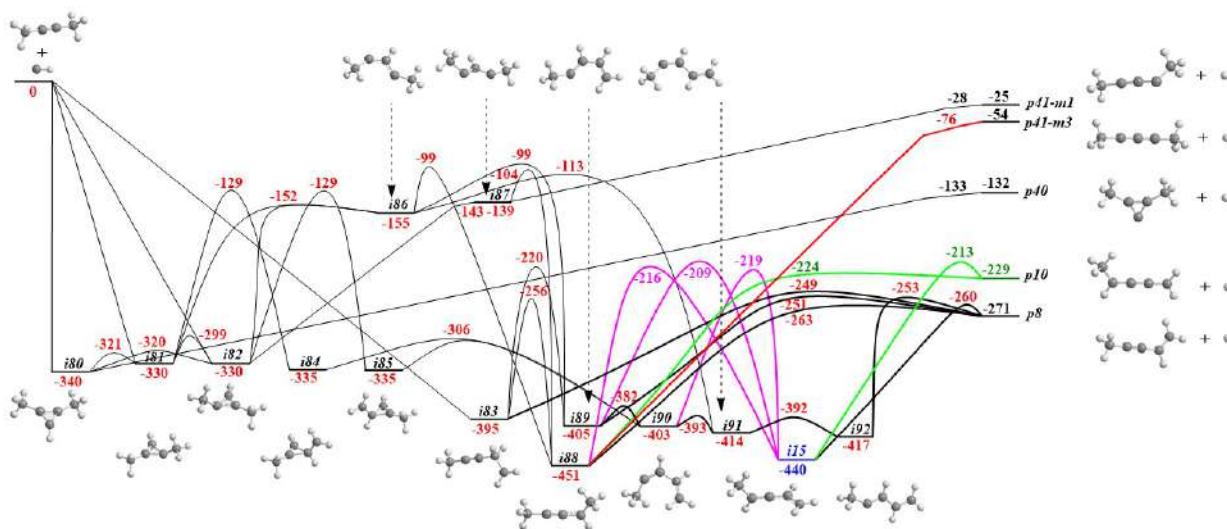


Рис. 1. Первая часть ППЭ реакции 2-бутина и метилидинового радикала

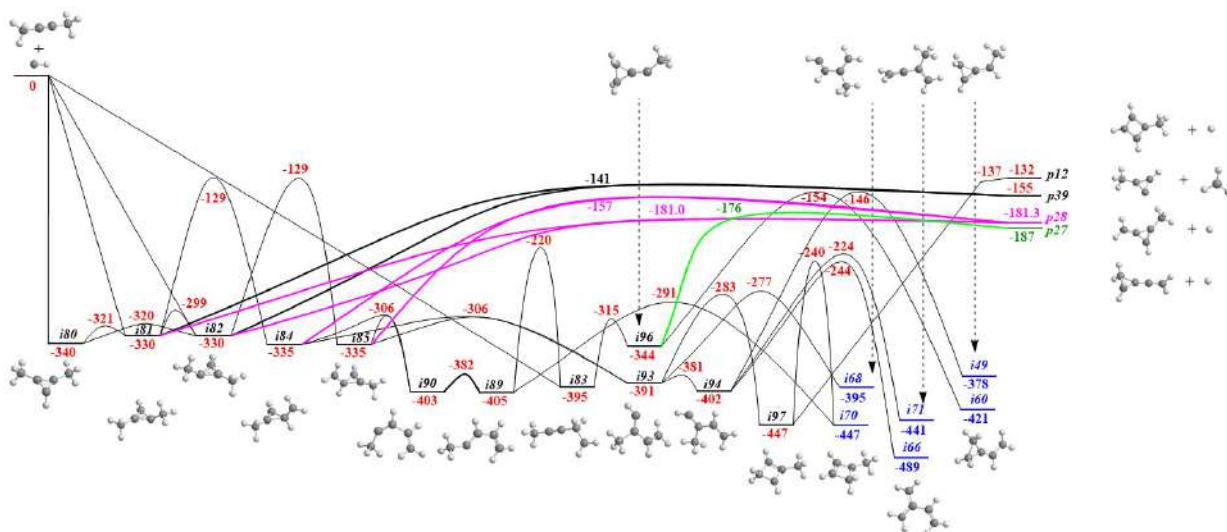


Рис. 2. Вторая часть ППЭ реакции 2-бутина и метилидинового радикала

Литература

1. Richter H. [et. al], Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways // Prog. Energy Combust. Sci. 2000. V. 26. P. 565-608.
2. He C. [et. al], Gas-Phase Synthesis of 3-Vinylcyclopropene via the Crossed Beam Reaction of the Methylidyne Radical (CH ; $X^1\Pi$) with 1,3-Butadiene ($\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$; X^1A_g) // ChemPhysChem. 2020. V. 21. P. 1-16.

3. Frisch M.J. [et. al], Gaussian 09, revision B.01 // Gaussian Inc.: Wallingford. CT. 2010.
4. Werner H.-J. [et. al], MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs // URL: <http://www.molpro.net>, 2015.

УДК 54.07

Литий-кислородный химический источник тока под давлением

Д.А. Лукьянов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ)

Литий кислородные химические источники тока изучаются более 40 лет, т.к. являются с точки зрения физической химии наиболее ёмким решением. Например, современный литий ионный аккумулятор в теории даёт не более 600 Вт*ч/кг, а литий кислородный аккумулятор ЛКА может выдать до 11400 Вт*ч/кг. [1]

В последние 5 лет, учёным удалось достичь хороших результатов используя электролит на основе ДМСО (диметилсульфоксид) с добавлением солей лития LiTFSI (Бис (трифторметансульфонил) имид лития). И добиться ёмкости 8,25мАч/см² [2]

В 2008 году, до того, как был известен ДМСО, как хороший электролит [3], ученые провели исследование по сравнению разрядных характеристик ЛКА при различных давлениях статью [4] в результате выяснили, что увеличение давления кислорода, помогает предотвратить образование пленки оксида лития I и повысить ёмкость аккумулятора.

Было решено, изучить влияние давления на разрядную характеристику. Был создан стенд, для работы под давлением, при этом одновременно исследования проводились в двух слоях, с возможностью увеличения количества слоёв, что ранее было невозможно, т.к. кислород подходил со стороны катода. (Рис.1)

Это было достигнуто благодаря разделению катодов пористым материалом (был проведён ряд опытов и наиболее оптимальным оказалась сетка из синтетической нити) и зажатии подпружиненными пластинами из фторопласта. (Рис.2)

Далее была произведена разрядка многослойной ячейки под давлением ОСЧ кислорода 8.5 Атм. И получен результат в 22,6мАч/см². (Рис.3) и (Рис.4). Что является отличным результатом и требует перепроверки, но лабораторию закрыли более чем на 5 месяцев из-за пандемии COVID-19, а далее, был вынужден сменить лабораторию и опыты не имеют продолжения.

Расчёты

Суммарная ёмкость $53,6+37=90,6$ мАч, площадь двух анодов 4 см² (два диска по 16мм). Полная ёмкость 22,6мАч/см². Ток разряда 0,1мАч/см² анода.

Вывод

Давление положительно влияет на ёмкость ЛКА. Имеет смысл до изучить данный вопрос.



Рис.1 стандартное проведение опыта с ЛКА



Рис.2 многослойная ЛКА ячейка с подводом кислорода с торца

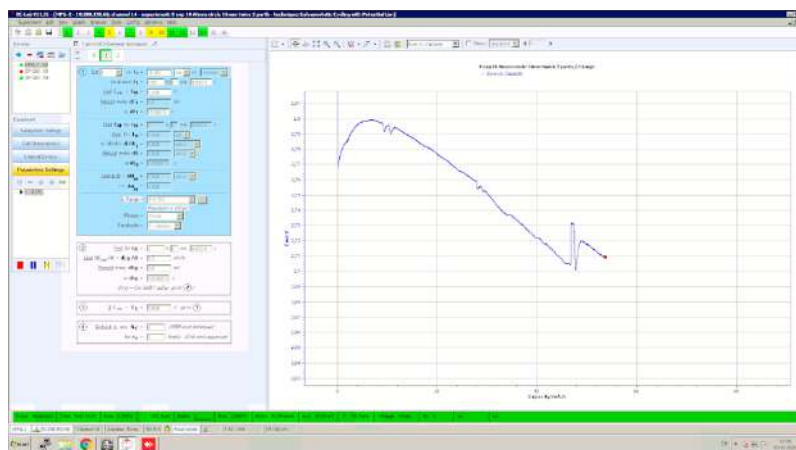


Рис.3 разрядная кривая для анода диаметром 16 мм. катодная бумага Sigracet GDL 10AA, ёмкость 53,65мА*ч (далее опыт был прерван и продолжен на рис.4)

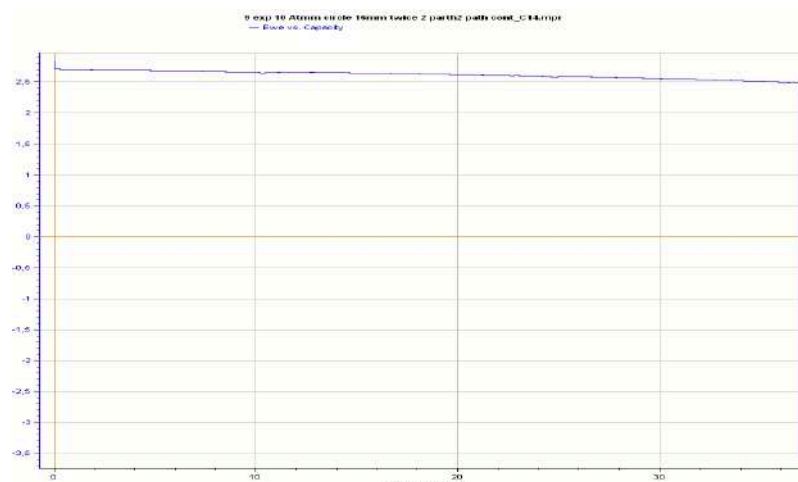


Рис.4 продолжение кривой разряда, ёмкость 37мАч

Литература

1. Alan C. Luntz, Bryan D. McCloskey, Nonaqueous Li–Air Batteries, A Status Report. 2014. №11721–11750 .
2. Zakharchenko Tatiana K *et al.* , Nanoscale , Small-angle neutron scattering studies of pore filling in carbon electrodes: mechanisms limiting lithium–air battery capacity
3. Zhong Ma, *et al.*, A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium–air batteries, Energy Environ. Sci., 2015, 8, 2144-2198
4. Xin-hui Yang & Yong-yao Xia, J Solid State Electrochem. The effect of oxygen pressures on the electrochemical profile of lithium/oxygen battery, (2010) 14:109–114

УДК 538.911

Нанокomпозиты типа ядро@оболочка $Fe_7C_3@Fe_xO_y@Carbon$, полученные при разложении ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$

**В.А. Заяханов¹, С.С. Старчиков¹, А.Л. Васильев¹, И.С. Любутин¹, Ю.А. Никифорова¹,
К.О. Фунтов¹, К.В. Фролов¹, Л.Ф. Куликова², В.Н. Агафонов³, В.А. Давыдов²**

¹Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

²Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

³University of Tours

Наночастицы оксидов и карбидов железа привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным магнитным и химическим свойствам и широким практическим применениям в различных областях, таких как катализ, хранение данных, восстановление окружающей среды, защите от коррозии и других [1-3]. Геофизики [4] предполагают, что карбид железа Fe_7C_3 присутствует в ядре Земли и объясняет аномальные упругие свойства ядра Земли. Наночастицы

карбидов железа, как правило, имеют более высокую намагниченность насыщения по сравнению с оксидами, химически стабильны, поэтому эти материалы рассматривают как новые платформы для биомедицинских применений, например, в области гипертермии, в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии, в качестве магнитоуправляемых наноносителей для адресной доставки лекарств. Дополнительная модификация поверхности наночастиц с образованием нанокомпозитов типа ядро@оболочка может повысить их биосовместимость и придать новые неожиданные свойства. Это в свою очередь приводит к важности исследования свойств нанокомпозитов с целью их практических применений и поиску новых эффективных методов получения нанокомпозитов.

Один из методов создания подобных материалов основывается на разложении ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при высоком давлении и температуре [5]. Показано, что превращение ферроцена при давлении 8 ГПа и высокой температуре приводит к образованию наночастиц карбидов железа, инкапсулированных в углеродные оболочки. Динамика механизма превращения ферроцена при давлении $P = 8$ ГПа и температурах $T \leq 1600$ °С, при коротких временах изотермической выдержки (10 - 20 секунд) была исследована нами ранее [6]. Однако, механизм превращения ферроцена при более длительных изотермических выдержках остается до конца не решенным вопросом. Целью данной работы было изучение механизма разложения ферроцена при временах выдержки t_R от 10 до 10000 секунд при давлении $P = 8$ ГПа и температуре $T = 900$ °С.

В данной работе использовался комплекс экспериментальных методов: порошковая рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ и мёссбауэровская спектроскопия.

Установлено, что основными продуктами разложения ферроцена при $P = 8$ ГПа и $T = 900$ °С при временах выдержки t_R вплоть до 10000 секунд являются различные кристаллические фазы карбидов и оксидов железа, заключенные в матрицу из аморфного углерода. Последовательное увеличение времени выдержки исходного ферроцена сопровождается развитием процессов кристаллизации в карбидной подсистеме и уменьшением дефектности углеродной матрицы. Основной магнитной фазой являются наночастицы карбида железа Fe_7C_3 , размеры которых растут при увеличении времени выдержки. Результатом кристаллизации углеродной системы при длительном времени выдержки становится образование графитовых нановолокон, углеродных нанолуковиц, степень кристаллического совершенства которых возрастает с ростом времени выдержки t_R ферроцена при фиксированной температуре и давлении.

Нанокомпозиты $\text{Fe}_7\text{C}_3@Fe_xO_y@Carbon$, полученные при временах выдержки от 10 секунд до 300 секунд, проявляют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре. С повышением времени выдержки ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ выше 300 секунд в мёссбауэровских спектрах образцов наблюдаются дополнительные пики, характерные для магнитоупорядоченного состояния железа в карбидах Fe_7C_3 .

На рис. 1 представлены изображения продуктов разложения ферроцена при давлении $P = 8$ ГПа, температуре $T = 900$ °С и времени выдержки $t_R = 10000$ секунд, полученные с помощью ПЭМ. Хорошо видно, что оболочка наночастицы Fe_7C_3 состоит из двух слоев – оксида железа Fe_3O_4 и графита.

На основании полученных результатов, в работе обсуждается возможный механизм разложения ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ при временах изотермической выдержки t_R от 10 секунд до 10000 секунд при $P = 8$ ГПа и температуре $T = 900$ °С.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00095) в части анализа порошковых рентгенограмм, проведения мёссбауэровских и рамановских экспериментов, обработке и анализу результатов, и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии нанокомпозитов.

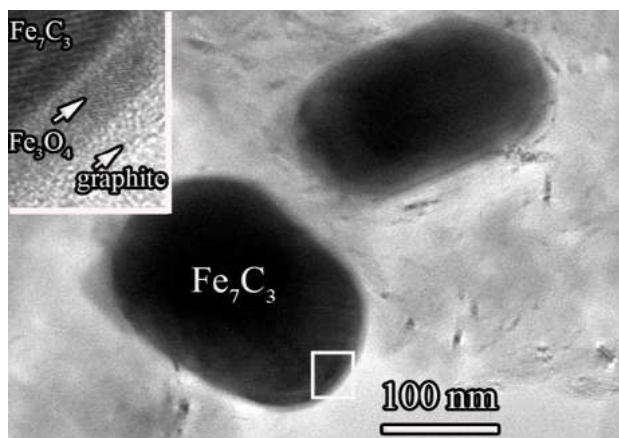


Рис. 1. ПЭМ изображение продуктов разложения ферроцена при давлении $P = 8$ ГПа, температуре $T = 900^\circ\text{C}$ и времени выдержки $t_r = 10000$ секунд. На вставке показано увеличенное изображение края частицы Fe_7C_3 , окруженной оболочками оксида Fe_3O_4 и углерода

Литература

1. *Hu Y. and [et al.]*. Fe_3C -based oxygen reduction catalysts: synthesis, hollow spherical structures and applications in fuel cells // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 4. P. 1752–1760.
2. *Zhang H., Liu Y., Sun S.* Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications // *Front. Phys. China*. 2010. V. 5. № 4. P. 347–356.
3. *Yadav A. and [et al.]*. Graphene-oxide coating for corrosion protection of iron particles in saline water // *Carbon* N. Y. 2018. V. 140. P. 477–487.
4. *Prescher C. and [et al.]*. High Poisson's ratio of Earth's inner core explained by carbon alloying // *Nat. Geosci.* 2015. V. 8. № 3. P. 220–223.
5. *Davydov V. and [et al.]*. Carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles in the thermal conversions of ferrocene at high pressures // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2012. V. 20. № 4–7. P. 451–454.
6. *Baskakov A. O. and [et al.]*. Mechanism of Transformation of Ferrocene into Carbon-Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles at High Pressures and Temperatures // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 23. P. 14895–14903.

УДК 544.452

О некоторых особенностях современной практики описания процессов горения

Г.Б. Брауэр

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Доклад представляет собой реферативный пересказ довольно большого текста (3 авторских листа на английском языке), вышедшего в виде главы в книге «Theory and Applications of Chemistry» [1], в которой собраны материалы от ученых разных стран, среди которых Россию представлял этот текст. К сожалению, до сих пор этот материал на русском языке пока не удалось напечатать, что в ближайшее время, надеюсь, будет исправлено. Система «<https://www.researchgate.net/>» показывает устойчивый интерес к материалу. Так как работа формально была приурочена к 130-ей годовщине ур-я Аррениуса, может создаться неверное впечатление, что я критикую и сомневаюсь в «правильности» классического уравнения. Но это не так. На самом деле основной посыл работы направлен на проблемы адекватности моделирования в тех или иных задачах в основном из области макрокинетики (физико-химические процессы). Понятно, что моделирование – это всегда некое упрощение реальности. Существуют различные классификации типов моделирования. Я предлагаю смотреть на соответствие модели и задачи, для решения которой осуществляется моделирование и пытаюсь описать особо выдающиеся и важные случаи несовпадения процессов, происходящих в реальности и того, что заложено в уравнениях модели. И, да, обычно эти системы уравнений содержат экспоненты из ур-я Аррениуса, которые благодаря своим математическим свойствам, например, в горельческих задачах, позволяют моделировать и вопросы устойчивости, колебаний, спина, даже если уравнения весьма далеки от реальных механизмов, происходящих в той или иной системе и приводящих к этим эффектам. В качестве иллюстрации рассмотрим одну из работ по моделированию реального эксперимента по горению [2]: титан засыпается в лодочку, закрытую кварцевым стеклом

(Рис. 1). Титан поджигается электрической спиралью и горит в воздухе, который проходит через узкую щель. В эксперименте наблюдается «вибрирующее» горение. Это происходит из-за того, что когда начинается воспламенение титановой частицы, из титана начинает выделяться примесный газ, который присутствует (0,1-0,3% массы) из-за особенностей его получения из титановой губки и мешает подаче воздуха, в результате горение затухает, что в свою очередь вызывает уменьшение выделения примесного газа и титан снова вспыхивает и т.д. Что делают «теоретики» в статье: игнорируют все, что было сказано о выделении примесного газа. Записывается стандартная система уравнений и наблюдаемые колебания возникают из-за свойств аррениусовской экспоненты. Таким образом, есть вполне определенные процессы, но в формулах заложен совсем другой процесс, но результат моделирования вроде бы положительный.

Отдельные разделы работы [1], посвященные задачам, в которых применение рассматриваемого способа моделирования дает успешные результаты, к которым сложно придаться.

Еще один раздел посвящен моему соавтору, выдающемуся английскому ученому Galwey, Andrew Knox, автору многочисленных книг, учебников, статей, включенному as a noteworthy Chemistry educator by Marquis Who's Who. Текст этого раздела он редактировал сам. Если коротко, Гальвей успешно занимался изучением и моделированием изменений, происходящих при нагревании разнообразных, изначально твердых, реагентов. Он тщательно рассматривал сложные процессы появления очагов химических превращений, их рост, развитие, фазовые переходы, парциальные давления газов, использовал всевозможные методы измерений реагирующих систем, изучал сложные процессы с помощью калориметрических измерений, обычно дополняемых кинетическими исследованиями, подкрепленными соответствующими химическими и физическими наблюдениями, дополнительными экспериментами и т.д. Этот метод он называет TDoS (термическое разложение твердых тел). Однако «победил» более примитивный подход, так называемый термический анализ (ТА): без сложных наблюдений с использованием современных компьютеров. По сути он заключался в эмпирическом определении коэффициентов так называемой кинетической триады в уравнении $k = AT^n \exp(-\frac{E}{RT})$ (A – предэкспоненциальный множитель, содержащий в знаменателе T_0^n) – это современная форма ур-я Аррениуса, используемая в таблицах по константам скорости. В результате Гальвея фактически «выкинули» из журналов The Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Springer), Thermochimica Acta (Elsevier), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (Elsevier) and a few others. Он много писал критики, в частности отмечая, что в разных лабораториях, получаемые значения триад обычно сильно не совпадают [3].

Проблема в том, что мотивы поведения ученых зачастую не связаны с научной истиной, а определяются чем-то другим. В [1] упоминаются истории из жизни Аррениуса, когда первый председатель Нобелевского комитета и обладатель соответствующей премии за идею диссоциации, говорил, что он не утверждает, что ионы на самом деле существуют, но это только удобная гипотеза для объяснения экспериментов. Лейбниц водил Петра I «за нос», обещая, что вот-вот и передаст в его кунсткамеру работающую копию вечного двигателя, и получал за это серьезные суммы и дотянул до смерти обоих. А его соперник за первенство в написании формулы для определенного интеграла, Ньютон принял не умеющего писать Меншикова в английские академики и другие истории. В 1962 году историк науки Томас Кун в книге «Структура научных революций» предполагает, что неверные парадигмы могут «продержаться сколь угодно долго». Кун пишет, что даже, если научное сообщество в целом проникнуто духом терпимости в нём действует двойные стандарты аргументации. Суждение в поддержку «парадигматизированной» онтологии воспринимаются в контексте «да-стратегии», а попытки обоснования «ереси» в контексте «нет-стратегии» и т.д. Но чего не очень понимал Кун, это влияние политики и других социальных факторов на позиции ученых. Американские ученые, отвечая, что вреднее жир или сахар, ответили, как просили заказавшие исследование корпорации. Проблема потепления климата из-за парникового эффекта, которую в 1908 году поднял Аррениус...

На физтехе делают лабораторную работу, в которой показывается, что аррениусовское взаимодействие между молекулами газов хорошо описывает реакцию с соответствующими предэкспонентом и энергией активации. На самом деле, насыщенные молекулы газов между собой практически не взаимодействуют. Почему важно понимать, как на самом деле горят и взрываются газы и как надо рассматривать их взаимодействие, я пишу в [4]. Достаточно порядка 3 об. % соответствующего ингибитора и смеси газов перестают быть взрывоопасными. В [1] еще несколько подобных важных историй.



Рис 1. This figure illustrates a particular combustion experiment [2]. Titanium is poured into the boat and covered with quartz glass plate. Titanium is ignited in air, which passes through a narrow slit. An unusual type of "vibrating" combustion is observed.

1 - Ignition spiral, 2 - Quartz glass, 3 – Initial powder layer, U – Front velocity

Литература

1. Brauer G.B. Use of the Arrhenius Equation in Kinetic Analyses and Mathematical Modeling , Theory and Applications of Chemistry Vol. 2, Chapter 6/ Book Publisher International <http://bp.bookpi.org/index.php/bpi/catalog/view/49/267/518-1>,
2. Kostin S.V. et al. Modes of combustion of porous media in a quasi-isobaric multicomponent gas flow. Combustion and explosion. 2014; Moscow: 208 - 212.
3. Galwey A.K. Theory of solid-state thermal reactions. Scientific stagnation or chemical catastrophe? Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012;109:1625-1635.
4. G.B. Brauer et al. Selective determination of rate constants of reactions of atomic hydrogen with various functional groups of a complex molecule // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2016, Vol. 90, No. 5, pp. 922—925, ISSN 0036-024, DOI: 10.7868/S0044453716050101

УДК 543.51

Оптимизация протоколов нанесения MALDI-матриц для масс-спектрометрической визуализации тканей опухолей мозга

А.С. Шивалин, М.А. Шамраева, В.А. Елиферов, С.И. Пеков, И.А. Попов

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Широкое применение масс-спектрометрического анализа в клинической практике невозможно без совершенствования физико-химических основ этого метода [1]. Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (MALDI) визуализирующая масс-спектрометрия (MS Imaging) - технология, которая генерирует молекулярные профили и двумерные карты ионной плотности сигналов пептидов и белков непосредственно с поверхности гистологических срезов ткани. Время пролетный (TOF) масс-спектрометр позволяет добиться высокой производительности и воспроизводимости результатов. Подготовка образца - важный этап анализа, от которого зависит информативность получаемых данных. Тонкий срез ткани помещают на предметное стекло покрытое токопроводящим напылением (обычно оксидом индия-олова), после чего на ткань наносится подходящая MALDI матрица вручную или автоматически. Качество матричного покрытия определяется размером, плотностью и однородностью кристаллов, которые образуются на поверхности ткани. Чем меньше отдельные кристаллы, тем выше пространственное разрешение.

Для эксперимента был выбран метод сублимационного нанесения матрицы. Данный метод является быстрым и простым в применении, обеспечивает ровное и тонкое покрытие ткани кристаллами матрицы, высокую воспроизводимость эксперимента, а также позволяет минимизировать дефокусировку аналитов, так как растворитель в ходе нанесения не используется. Целью работы была оптимизация протоколов нанесения матриц ДНВ, 9-АА для работы в режиме положительных и отрицательных ионов, оптимизация условий нанесения матриц, чтобы увеличить количество исследуемых молекул и пространственное разрешение получаемых изображений.

Срезы мозга мыши были приготовлены с использованием криомикротомы и разморожены на токопроводящих предметных стеклах. Процедура сублимации матриц и перекристаллизация на образце ткани состояла из двух шагов. Первым шагом было формирование матричного слоя на срезы мозга мыши методом сублимации. Следующим шагом была рекристаллизация матрицы на ткани с помощью воздействия паров растворителя. После чего образец готов для анализа с помощью MALDI-TOF. Были протестированы различные температурные и количественные условия сублимации, и длительность и интенсивность рекристаллизации. Морфология и размеры кристаллов полученного слоя матрицы анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Данный метод показал превосходную воспроизводимость и высокое пространственное разрешение по сравнению с автоматическим и ручным методом напыления матрицы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (соглашение № 075-00337-20-02, проект № 0714-2020-0006) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН.

Литература.

1. *Ivanov D.G., Pekov S.I., Bocharov K.V., Bormotov D.S., Spasskiy A.I., Zhvansky E.S., Sorokin A.A., Eliferov V.A., Zavorotnyuk D.S., Tkachenko S.I., Khaliullin I.G., Kuksin A.Y., Shurkhay V.A., Kononikhin A.S., Nikolaev E.N., Popov I.A.* (2020) Novel mass spectrometric utilities for assisting in oncological surgery. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 14(3), 483-487.

УДК 539.264

Программируемые биомиметические свойства новых полимерных материалов с щеточной структурой

Е.А. Берсенева^{1,2}, Д.А. Иванов^{1,2,3}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт проблем химической физики РАН

⁴Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse-IS2M

Новые тенденции в развитии персонализированной медицины и носимой электронике создали спрос на синтетические полимерные материалы, точно воспроизводящие уникальные механические свойства живых тканей: «мягкость» т.е. низкие значения модуля упругости, и одновременно с этим «жесткость» т.е. быстрое возрастание модуля при деформации. В данной работе исследуется уникальная система, точно воспроизводящая механические свойства живых тканей и лишенная недостатков гелей, воспроизводящих модуль, но не способных упрочняться при растяжении и долгое время сохранять механические свойства в широком диапазоне внешних условий из-за вытекания растворителя. При помощи *in situ* малоуглового рентгеновского рассеяния нами была исследована [1-3] структура полимерных систем с так называемой «щеточной» архитектурой. Плотная пришивка боковых цепей позволяет контролировать конформацию основной цепи молекулы путем изменения длины боковой цепи, плотности пришивки, изменение природы боковых и основных цепей. Показано, что с помощью небольшого числа структурных параметров возможно независимо изменять модуль и коэффициент упрочнения и предсказывать их численные значения при помощи скейлинговых закономерностей.

Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0).

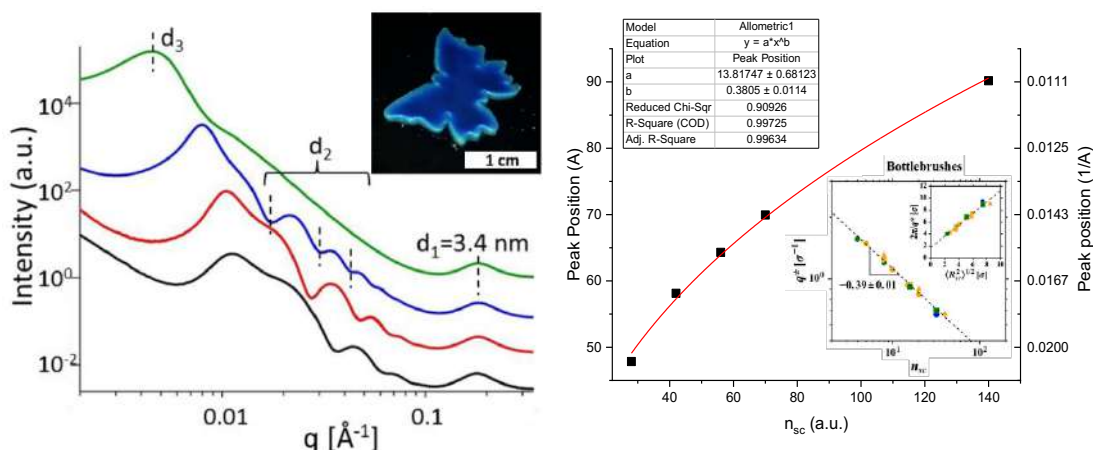


Рис. 1. Дифракционные картины исследованных пластимеров и обнаруженный скейлинговый закон

Литература

1. *Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Keith, A. N.; Cong, Y.; Liang, H.; Rosenthal, M.; Sztucki, M.; Clair, C.; Magonov, S.; Ivanov, D.A.; Dobrynin, A.V.; Sheiko, S. S.* Science 2018, 359, 1509–1513.
2. *Clair, C.; Lallam, A.; Rosenthal, M.; Sztucki, M.; Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Keith, A. N.; Cong, Y.; Liang, H.; Dobrynin, A.V.; Sheiko, S. S.; Ivanov, D.A.* ACS Macro Lett. 2019, 8, 530–534.
3. *Keith, A.; Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Clair, C.; Fahimipour, F.; Dashtimoghadam, E.; Lallam, A.; Sztucki, M.; Ivanov, D.A.; Liang, H.; Dobrynin, A.; Sheiko, S.* ACS Central Science 2020 6(3), 413-419.

УДК 544.431.2

Рекомбинация атомов кислорода после фотолиза озона

А.А. Першин^{1,2}, М.А. Федотова¹, К.А. Романюк^{1,2}, А.П. Торбин^{1,2}

¹Самарский университет

²Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Получены временные профили озона после УФ импульсного лазерного фотолиза в смеси O₃/N₂(CO₂) методом время-разрешенной абсорбционной спектроскопии. Наблюдение временных профилей O₃ осуществлялось методом абсорбционной УФ спектроскопии с подводом зондирующего излучения по световолокну. Обнаружено, что основной вклад в гибель озона в постфотолизной зоне вносит реакционный процесс O₃+O₂^{*}, где O₂^{*} – возбужденная молекула кислорода (более 4 эВ), формируемая в ходе трехчастичной рекомбинации атомов кислорода O+O+M→O₂^{*}+M. На основании кинетической модели (табл. 1) и экспериментально полученных профилей O₃ определены значения констант скорости процессов с участием молекул O₂^{*}.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1(а). Используемая установка во многом схожа с использованной ранее в работах [5,6]. Типичные временные профили O₃ после импульсного лазерного фотолиза для трех разных давлений N₂ и CO₂ показаны на рисунке 1(б). O₃^{ph} и O₃⁰ соответствуют концентрациям озона до и после фотолиза соответственно. Из рисунка очевидно, что повышение содержания CO₂ в смеси приводит к снижению скорости и степени разрушения озона.

Для составления кинетической модели были использованы процессы и константы скорости, приведенные в таблице 1. При анализе системы уравнений полагалось, что O₂^{*} и O(¹S) находятся в состоянии динамического равновесия. В результате, кинетическая модель сводилась к следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[O]}{dt} = -\frac{k_1[O]^2[M]}{k_2[O_3] + k_3[O] + k_5[M]}(k_2[O_3] + 3k_3[O] + 2k_5[M]) - k_6[O][O_3] + k_7[O_2(a)][O_3] \quad (1)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{k_1[O]^2[M]}{k_2[O_3] + k_3[O] + k_5[M]}(k_2[O_3] + k_3[O]) - k_6[O][O_3] - k_7[O_2(a)][O_3] \quad (2)$$

$$\frac{d[O_2(a)]}{dt} = -k_7 [O_2(a)][O_3] \quad (3)$$

В дальнейшем при анализе экспериментальных временных профилей озона использовалась выше представленная система дифференциальных уравнений. Для определения констант скоростей k_2 и k_5 использовалось численное решение системы дифференциальных уравнений и аппроксимация решениями СДУ полученных из эксперимента профилей озона в системе Wolfram Mathematica. Примеры аппроксимации временных профилей O_3 после фотолиза в смеси O_3/N_2 и O_3/CO_2 приведены на рисунках 2(а) и 2(б) соответственно. В результате анализа данных были определены константы скорости $k_2 = (2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$, $k_5^{N_2} = (5,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ и $k_5^{CO_2} = (4,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90265.

№	Процесс	Константа скорости при T=300 К	Источник
1	$O + O + M \rightarrow O_2^* + M$	M = N ₂ $k_1 = 4,5 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	[1]
		M = CO ₂ $k_1 = 9 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$	[1]
2	$O_2^* + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k_2 = (2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$	Данная работа
3	$O_2^* + O \rightarrow O_2 + O(^1S)$	$k_3 = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$	[2]
4	$O(^1S) + O_3 \rightarrow \text{продукты}$	$k_4 = 5,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$	[3]
5	$O_2^* + M \rightarrow O_2 + M$	M = N ₂ $k_5 = (5,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	Данная работа
		M = CO ₂ $k_5 = (4,1 \pm 1,8) \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$	Данная работа
6	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$k_6 = 8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	[4]
7	$O_2(a^1\Delta) + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$k_7 = 3,8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$	[4]

Таб.1. Реакции, включенные в модель

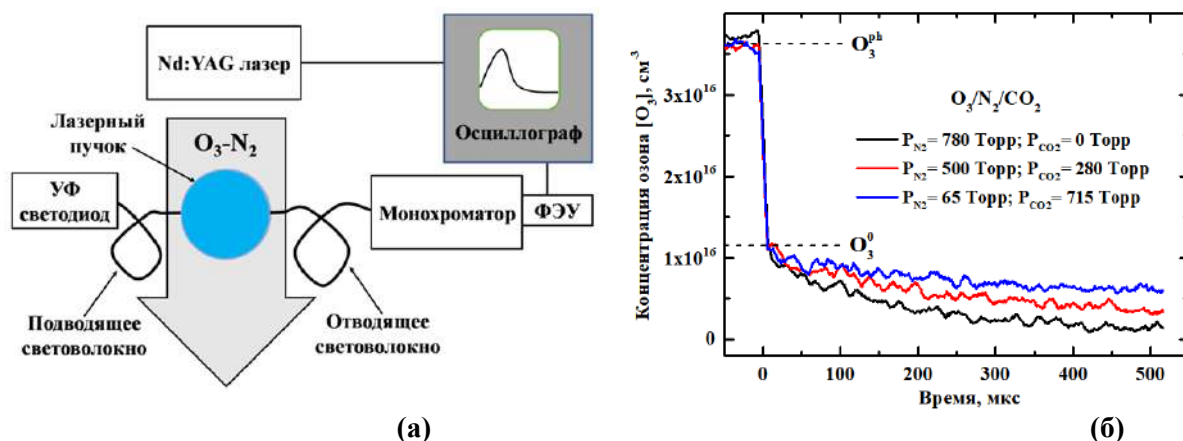


Рис. 1. (а) Схема экспериментальной установки.

(б) Типичные временные профили озона для трех разных составов смеси.

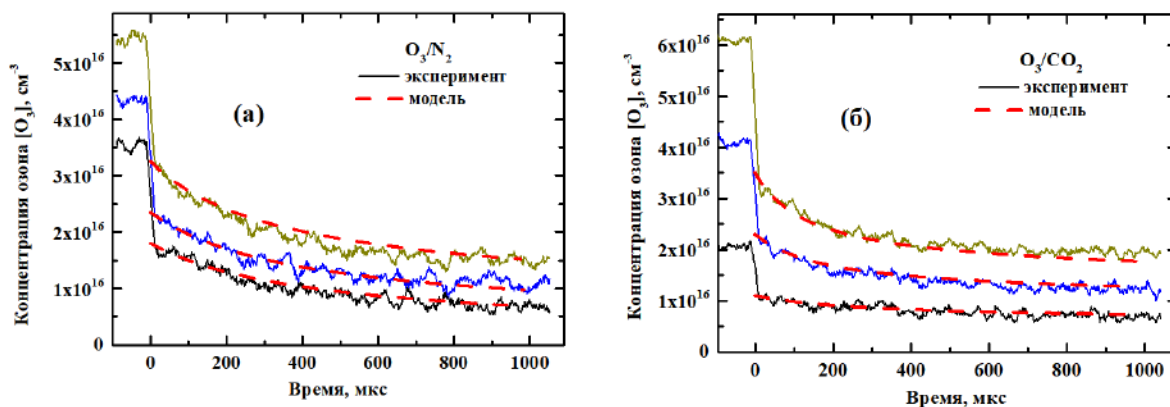


Рис. 2. Примеры расчетных и экспериментальных профилей озона

Литература

1. *Krasnopolsky V.A.* Oxygen emissions in the night airglow of the Earth, Venus and Mars // *Planetary and space science*, Vol. 34, No. 6, 1986. pp. 511-518.
2. *Slanger T.G., Black G.* O (¹ S) production from oxygen atom recombination // *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 64, No. 9, 1976. pp. 3767-3773.
3. *Kossyi I.A., Kostinsky A.Y., Matveyev A.A., and Silakov V.P.* Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures // *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 1, No. 3, 1992. P. 207.
4. *Azyazov V.N., Heaven M.C.* Kinetics of active oxygen species with implications for atmospheric ozone chemistry // *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 47, No. 2, 2015. pp. 93-103.
5. *Першин А.А., Торбин А.П., Хэвен М., Аязов В.Н.* Эффект неполного возобновления озона в присутствии активных форм кислорода // *Краткие сообщения по физике ФИАН*, Т. 42, № 12, 2015. С. 74-82.
6. *Торбин А.П., Першин А.А., Мебель А.М., Аязов В.Н.* Релаксация колебательно-возбужденного озона на СО // *Краткие сообщения по физике ФИАН*, Т. 45, № 3, 2018. С. 3-8.

Синтез и исследование кристаллов гексахлорогафната цезия

А.Н. Синельников¹, Н.Н. Синельников²

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²АО ПФ ЭЛВИРА

На основании данных о растворимости [1] разработана методика синтеза кристаллического гексахлорогафната цезия из хлористого цезия и восьмиводной хлорокиси гафния в растворе соляной кислоты с концентрацией более 35%. Кристаллы выращивали в установке, изготовленной из стекла марки Вого 3.3 по методу кристаллизации при изменении температуры при вынужденной конвекции, описанном в [2]. Рост кристаллов проходил при переохлаждении раствора в 25°C, реакция проводилась 90 суток.

Полученные кристаллы были промыты водой, высушены, после чего был проведён сравнительный анализ их сцинтилляционной активности с промышленными кристаллами NaI(Tl).

Для определения сцинтилляционной активности продукта было изготовлено 2 сенсора из спрессованных кристаллов, залитых оптическими компаундами – эпоксидной смолой и двухкомпонентным силиконовым компаундом под вакуумом. После застывания смолы и силикона образцы обмотали белой лентой из ПТФЭ. В таком виде их оптически сопрягали с кремниевым ФЭУ гамма-спектрометра для проверки сцинтилляционной активности.

При одинаковом коэффициенте усиления сняли зависимость интенсивности свечения полученного образца и промышленного кристалла NaI(Tl) от времени в пределах одной вспышки. Интенсивность свечения выражена в относительных единицах, зависимости I(t) для образца и NaI(Tl) представлены на *графике 1 а, б*.

Аппроксимируя эти зависимости экспонентами, можем получить примерные функциональные зависимости I(t). Проинтегрировав по времени от 0 до значения последней точки этих зависимостей получим общее количество излучённого света, выраженного в относительных единицах*микросекунда (световыход кристаллов). Так мы выяснили, что световыход синтезированного соединения не более чем в 2.16 раза меньше, чем известная величина у NaI(Tl), то есть порядка $19 * 10^3$ фотонов/МэВ.

В источнике [3] представлен гамма-спектр изотопа Cs¹³⁷, отснятый на двух кристаллах NaI(Tl) и Cs₂[HfCl]₆ (рис. 1). Из спектра видно, что световыход Cs₂[HfCl]₆ примерно в 2 раза ниже, чем у йодистого натрия, и составил 23000 фотонов/МэВ [3].

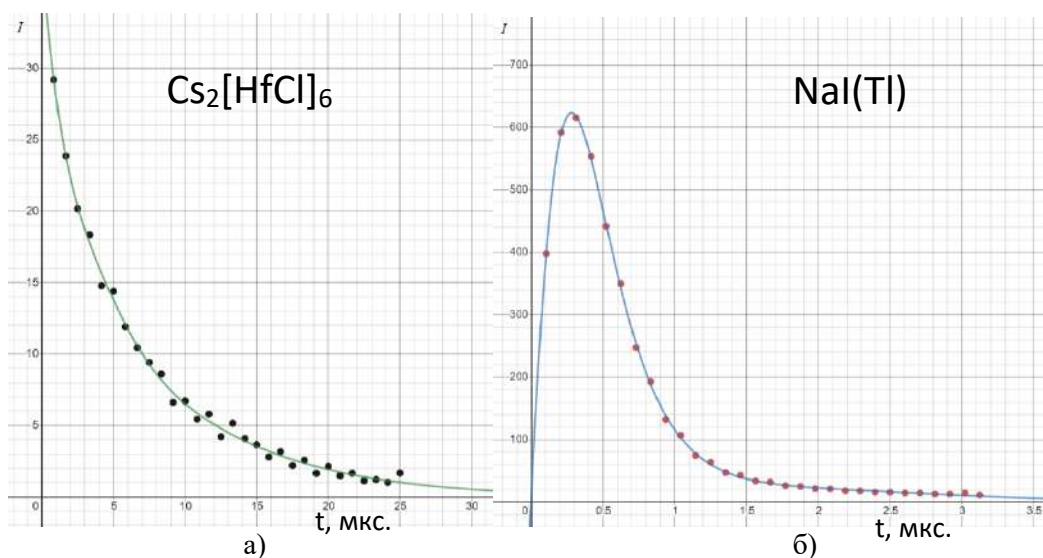


График 1. Зависимости интенсивности свечения кристалла $\text{Cs}_2[\text{HfCl}]_6$ (а), и $\text{NaI}(\text{Tl})$ (б) от времени.

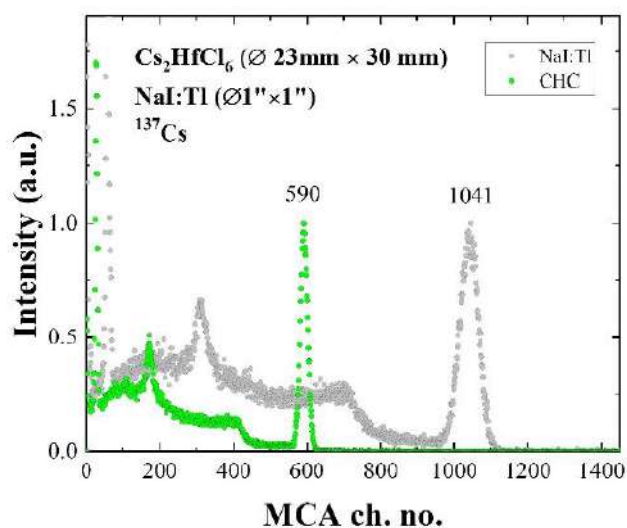


Рис.1. Спектры изотопа Cs^{137} , снятые на кристаллах $\text{NaI}(\text{Tl})$ и $\text{Cs}_2[\text{HfCl}]_6$, представленные в [3].

Литература

1. Barskaya, I.B. Toptygina, G.M. International union of pure and applied chemistry analytical chemistry division commission on solubility data solubility data series // 1959. V. 40. P. 212.
2. Т. Г. Петров, Е. Б. Трейбус, Ю. О. Пунин, А. П. Касаткин. Выращивание кристаллов из растворов // 2-е изд. Ленинград: Недра, 1983. с. 114.
3. Hawrami R. Ariesanti E. Buliga V. Matei L. et al. Advanced High-Performance Large Diameter Cs_2HfCl_6 (CHC) and Mixed Halides Scintillator // Fisk University, Nashville. TN 37208 USA

УДК 538.91

Совмещение методов атомно-силовой микроскопии и сверхбыстрой in situ нанокалориметрии в рамках создания «нанолаборатории на чипе» для изучения свойств сверхмалого количества вещества

А.Ф. Ахьямова^{1,2}, Д. Понтони⁴, Д.А. Иванов^{1,2,3,5}

¹ИПХФ РАН

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

³МГУ им. М.В. Ломоносова

⁴PSCM ESRF –Европейский центр синхротронного излучения

Понимание механизмов микроструктурной реорганизации полимеров при термических обработках, а также объяснение сложности их термического поведения имеет большое значение в физике полимеров.

В данной работе проведено совмещение сверхбыстрой нанокалориметрии (НК) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования кристаллизации и плавления полимера с полужесткой цепью поли (триметилентерефталата) (РТТ). АСМ обеспечивает возможность проводить исследования полукристаллической структуры РТТ с высоким пространственным разрешением вплоть до уровня ламеллярной организации. [2] Нанокалориметрия обеспечивает возможность применения сверхвысоких скоростей нагрева/охлаждения ($> 10^3$ К/с) при исследовании образцов с массами менее нанограммов.

Комбинация НК/АСМ позволила провести сверхбыстрый отжиг образца при повышенных температурах с последующим сверхбыстрым охлаждением образца до целевой температуры кристаллизации. Повторный кратковременный отжиг с последующей визуализацией при более низких температурах позволяет раскрыть механизмы высокоскоростной реорганизации в полукристаллических полимерах.

В данной работе представлены первые результаты экспериментов с использованием совмещенных НК/АСМ для исследования РТТ, закристаллизованного *in-situ* при 200 °С. Получены изображения поверхности сферолитов РТТ в областях, где ламелли в основном имеют ориентацию типа «edge-on» с интервалом в 10-15 нм между ближайшими ламеллями. (Рисунок 1). Данные АСМ, полученные при различных температурах, начиная от комнатной до температуры плавления РТТ (25°С - 230°С), демонстрируют переменный контраст на фазовых изображениях АСМ и дают возможность установить наличие температурной зависимости процессов реорганизации ламеллярной структуры полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-29-12049\19. Работа выполнена в рамках госзадания 0074-2019-0014 (№ гос. регистрации АААА-А19-119101590029-0). Выражается благодарность

PSCM ESRF –Европейский центр синхротронного излучения, Гренобль, Франция, в частности Понтони Д. и научному руководителю Иванову Д.А.

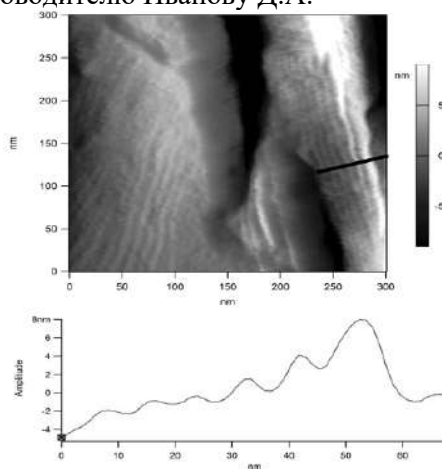


Рис.1 – АСМ изображение РТТ изотермически закристаллизованного при 200 °С

Литература

1. *Ivanov, D.A., Bar G., Dosiere M., Koch M. H. J. Macromolecules. 41, 23 (2008)*
2. *Melnikov, A.P., Rosenthal M., Ivanov D.A. European Polymer Journal. 81, 598-606 (2016)*

УДК 538.958; 544.076

Фотопроводимость и электронная структура тиено[3,2-b]индола

Н.Э. Арутинов¹, А.Е. Александров², А.С. Степарук³, А.Р. Тамеев^{1,2}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

³Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

Органические полупроводники являются перспективными материалами для применения в современной электронике и фотонике, поскольку электрические и оптические свойства могут быть заданы им в ходе синтеза молекул и формирования тонких пленок. В этой связи актуальной задачей становится установление связи между электронной структурой полупроводника и его фотоэлектрическими свойствами. Уровни высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО или НОМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО или LUMO) служат электронными состояниями для транспорта дырок и электронов, соответственно. По этим уровням рассчитывают ширину запрещенной зоны E_{gap} полупроводника, которая определяет его фундаментальные электрические и оптические свойства.

В работе экспериментально определены значения энергии уровней ВЗМО/НСМО и ширины запрещенной зоны в органическом полупроводнике 2-((5-(4-пентадецил-4*H*-тиено[3,2-*b*]индол-2-ил)тиофен-2-ил)метил)бензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофен-3(2*H*)-он с помощью следующих методов: оптический метод (ОМ), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС), метод постоянного фототока [1]. Традиционный ОМ оценки ширины запрещенной зоны полупроводниковых материалов основан на результатах измерений спектров поглощения. Значение оптической E_{gap} находят путем экстраполяции края поглощения в ее длинноволновой части (рис.1). В методе ЦВА измеряют вольтамперограмму, которая отображает ток, проходящий через слой полупроводника на электроде, в зависимости от потенциала рабочего электрода (рис.2). Из ЦВА определяют значения ВЗМО и НСМО молекул. Экстраполяция результатов УФЭС (рис.3) позволяет определить энергию ионизации, ВЗМО. Метод постоянного фототока позволяет измерить E_{gap} , которая определяет фотопроводимость пленочного полупроводника. Ранее с применением оптического и ЦВА методов в органических полупроводниках на основе тиено[3,2-*b*]индола [2] были выполнены измерения ширины запрещенной зоны. В работе обсуждаются особенности использованных методов, энергетическая диаграмма электронных уровней полупроводника и фотоиндуцированные электронные процессы в планарных и объемных гетеропереходах на его основе в фотоэлектрических устройствах [3].

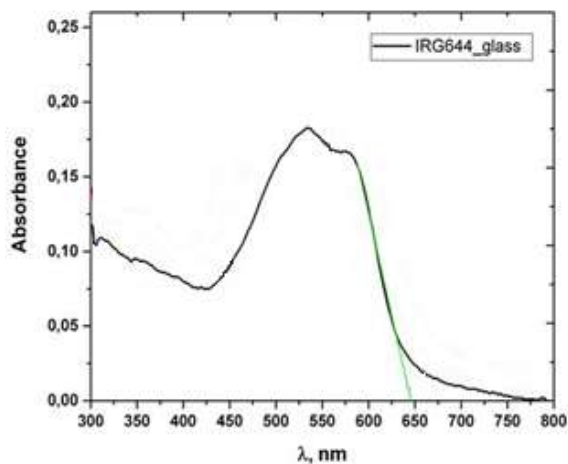


Рис. 1. Спектр поглощения тонкой пленки тиено[3,2-*b*]индола на стеклянной подложке.

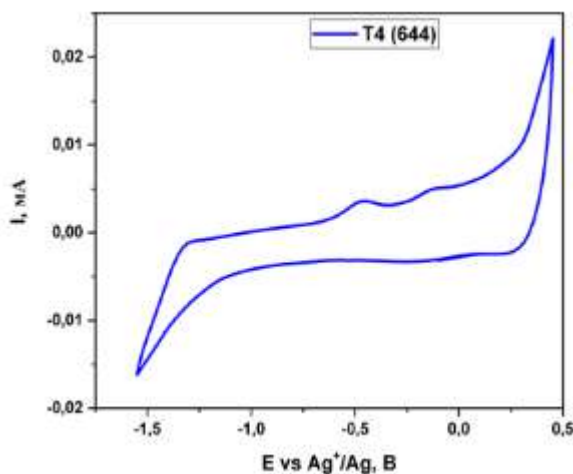


Рис. 2. ЦВА тиено[3,2-*b*]индола в растворе электролита.

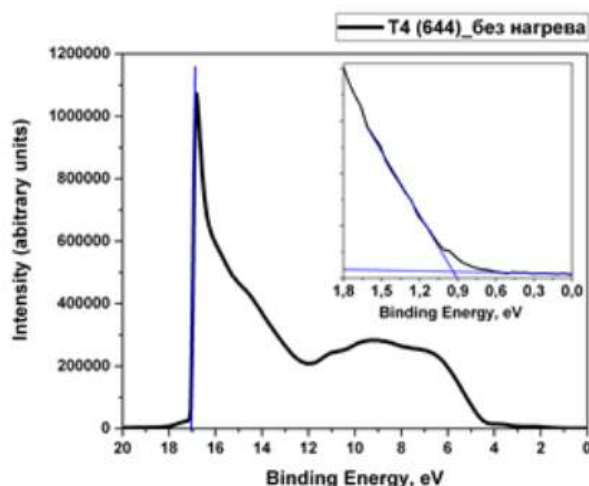


Рис. 3. Спектр тонкой пленки тиено[3,2-*b*]индола, полученный методом УФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90283).

Литература

1. Малов В.В., Тамеев А.Р., Новиков С.В., Хенкин М.В., Казанский А.Г., Ванников А.В. Гауссова аппроксимация спектральной зависимости коэффициента поглощения в полимерном полупроводнике // Физ. техн. полупроводн. 2016. Т.50, №4. С.489.
2. Александров А.Е., Тамеев А.Р., Степарук А.С., Иргашев Р.А., Русинов Г.Л. Новые π -сопряженные производные тиено[3,2-*b*]индола и подвижность носителей заряда в их тонких пленках // Изв. АН, Сер. хим. 2019. N.6. С.1204.
3. Davis R. J., Lloyd M. T., Ferreira S. R., Bruzek M. J., Watkins S. E., Lindell L., Sehati P., Fahlman M., Anthony J. E., Hsu J. W. P. Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment // J. Mater. Chem. 2011. V.21. P. 1721.

УДК 532.5.032

Эффективная вязкость псевдопластичной среды в окрестности двумерной ньютоновской капли при течении в микроканале

Д. Е. Роцин, С. А. Патлажан

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН

В работе численно решалась задача о течении ньютоновской двумерной капли радиуса R в микроканале ширины w совместно с несовместимой с ней псевдопластичной жидкостью. Данная постановка является актуальной в связи с возрастающей важностью микрожидкостных методов в физико-химических и биологических приложениях, где используемые жидкости часто проявляют неньютоновское поведение [1]. Поля скоростей, давления и вязкости псевдопластичной обтекающей жидкости рассчитывали на базе открытой вычислительной платформы OpenFoam методом конечных объемов [2], а динамическое поведение границы раздела моделировали методом объема жидкости [3]. Зависимость вязкости η_c псевдопластичной среды от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывали при помощи модели Карро-Ясуда:

$$\eta_c(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}}, \quad (12)$$

где η_0 и η_∞ вязкости среды при предельно малых и больших скоростях сдвига, а параметр n определяет интенсивность изменения вязкости от скорости сдвига.

Распределение вязкости окружающей среды вокруг капли рассчитывали на малом расстоянии от границы раздела, как функцию полярного угла φ , отсчитываемого от оси канала. Пример такого распределения для отношения вязкостей $m = \eta_d / \eta_c = f(\varphi)$ при средней скорости течения $u = 0.025$ м/с и значении параметра конфинмента $g = R/w = 0.8$ показан на рис.1.

Эффективную вязкость псевдопластичной среды вокруг капли получали путем усреднения

$$\bar{\eta}_c = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \eta(\varphi) d\varphi$$

по всем углам φ , как . Такая вязкость зависит от средней скорости обтекающей среды и параметров реологической модели (1). Эти зависимости приведены на рис. 2 при $\lambda = 21.2$ с.

Представляет интерес найти соотношение между эффективной вязкостью, рассчитанной из распределения вязкости среды вокруг капли, с более простым определением вязкости η_c^* , которое связано с таким входным параметром, как средняя скорость u сплошной среды. Для этого определим η_c^* путем подстановки в соотношение (1) значения $\dot{\gamma} = 2u/w$, которое является грубой оценкой скорости сдвига течения Пуазейля псевдопластичной жидкости. Как видно, приведенное на рис. 3а отношение $\eta_c^*/\bar{\eta}_c$ практически не зависит от средней скорости обтекающей среды и параметра n модели Карро-Ясуда. При этом рассчитанные значения η_c^* и $\bar{\eta}_c$ связаны между собой простой линейной зависимостью $\eta_c^* = 1.0616\bar{\eta}_c$ (см. рис. 3б).

Таким образом, нами обнаружена простая зависимость между трудно определяемой в экс-

$$\bar{\eta}_c = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \eta(\varphi) d\varphi$$

перименте, но физически более обоснованной эффективной вязкости и простой оценкой $\eta_c^* = \eta_c(2u/w)$, определяемой из входных параметров эксперимента. Полученный результат может быть использован при планировании экспериментов с микрожидкостными устройствами и интерпретации данных связанных с перемешиванием жидкостей в микрокаплях при течении в микроканалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-53-15013 и госбюджета (госзаказ ФИЦ ХФ РАН по теме 0082-2014-0013). Расчеты проведены на вычислительных ресурсах Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

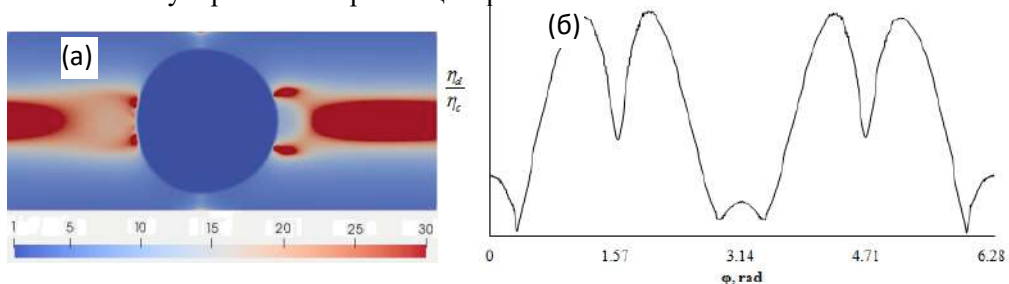


Рис. 1. Пример распределения относительной вязкости m вокруг капли (а) и ее зависимость от полярного угла φ (б).

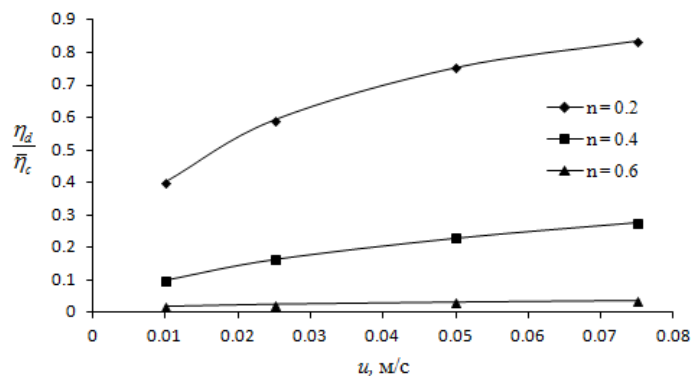


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости m от средней скорости течения u и реологического параметра n .

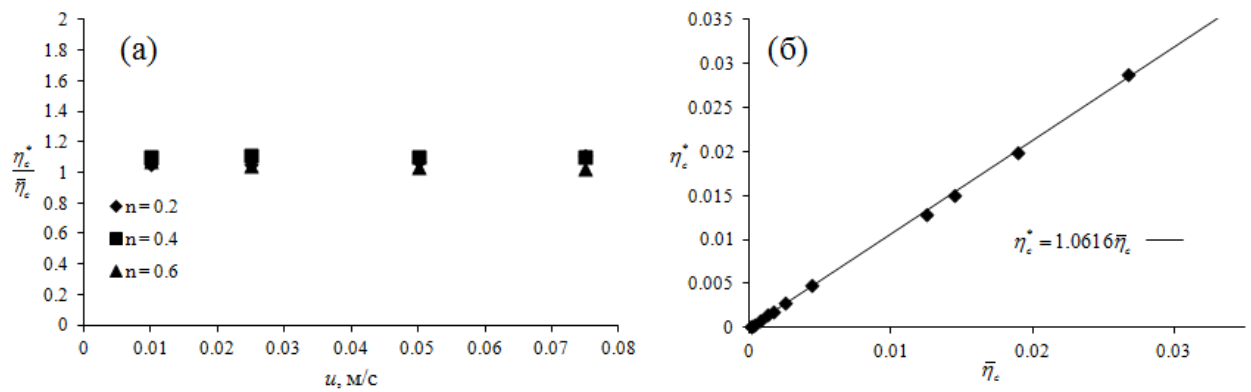


Рис. 3. Зависимость отношения эффективных вязкостей, рассчитанных разными способами, от средней скорости течения и реологического параметра n (а), корреляция между эффективными вязкостями η_c^* и η_c (б)

Литература

1. *Nghe. P. [et. al.]* Microfluidics and complex fluids // *Lab Chip*. 2011. V. 11. P. 788-794
2. *Moukalled F., Mangani L., Darwish M.* The Finite Volume Method in computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with openFOAM and Matlab. Fluid Mechanics and Its Applications. — New York City: Springer International Publishing, 2015, 791 P.
3. *Hirt C. W., Nicholos B. D.* Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries // *J. Comput. Phys.* 1981. V. 39. P. 201-225

Секция эмиссионной и молекулярной электроники

Председатель: Е. П. Шешин (д.ф.-м.н., профессор, зам. зав. кафедрой)

Зам. председателя: И.Н.Косарев (к. ф.-м. н., доцент)

Секретарь: Б.И.Маснавиев

Дата: 28.11.2020 Время: 10:00

УДК 537.533.2

Автоэлектронная эмиссия углеродных волокон на основе ПАН

Йе Мин Хтуе., Е.П. Шешин, Чжо Мое Аунг

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Углеродные материалы, используемые в качестве автоэлектронных катодов, относятся к наноструктурированным материалам. Автоэлектронная эмиссия таких материалов происходит с микровыступов, имеющих характерные размеры от 0,1 до 100 нм. В настоящее время автоэмиссионные катоды из углеродных материалов применяются в различных областях вакуумной электроники.

Основной проблемой при создании стабильных автоэмиссионных катодов является проблема материалов. Одним из наиболее перспективных классов материалов для этой цели является группа полиакрилонитрильных углеродных волокон. Представлены основные особенности автоэлектронной эмиссии углеродных волокон, в том числе флуктуации тока. Автоэлектронная эмиссия углеродных материалов является чрезвычайно широкой областью исследований.

Углеродное волокно с диаметром филамента 6-10 мкм, содержащее 99 % углерода, называется химически чистым веществом. Для создания автокатодов полиакрилонитрильные углеродные волокна различных модификаций являются единственными коммерчески известными материалами. Автокатоды из углеродных полиакрилонитрильных волокон отличаются от других типов автоэмиссионных катодов тем, что они продолжают работать без существенной деградации его эмиссии при вакуумном пробое.

Катод, работающий в электронных приборах, таких, как электронно-лучевые приборы, имеет большое количество эмиссионных центров на рабочей поверхности. Электронный пучок проходит последовательно через ряд точек на мишени за время τ , а затем проходит в другую точку. Поэтому флуктуации эмиссионного тока такого катода в этот момент меньше чем τ , и в среднем не важны для такого прибора. В этом случае стабильная работа прибора определяется по следующей формуле:

$$q_n = \bar{I}_n \tau,$$

где \bar{I}_n – средний за время τ ток пучка, падающего на данную точку мишени.

Ниже приведены типичные средние отклонения тока и дисперсии для разных времен, которые показали стабилизацию автоэмиссионных характеристик углеродных волокон. На рис. [1,2] показана зависимость изменения неустойчивости σ от эмиссионного тока для различных времен обработки.

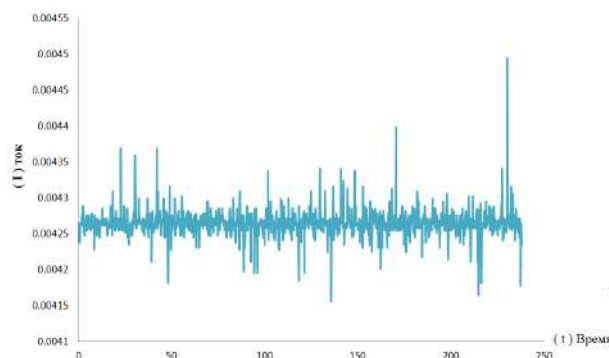


Рис. 1. Рассеивание эмиссионного тока

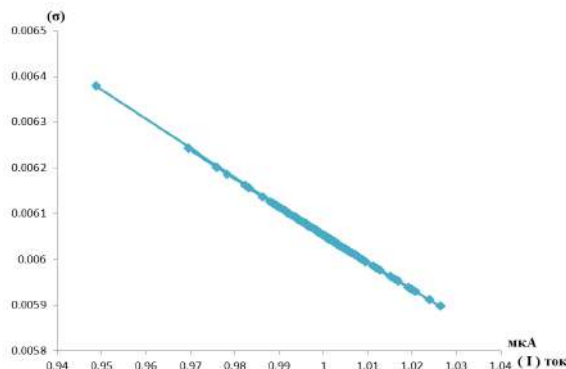


Рис. 2. Зависимость параметра от эмиссионного тока.

Литература

1. *Sheshin E.P.* Field emission of carbon fibers // *Ultramicroscopy*. 1999. V. 79. P. 101–108.
2. *Шешин Е.П.* Эмиссионные характеристики углеродных волокон. В кн.: *физические процессы в приборах электронной техники*. М.: МФТИ, 1980. С. 6–10.
3. *Шешин Е.П.* Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.; Издательство МФТИ. 2001. С. 288.
4. *A Sheshin E. P.* Properties of carbon materials, especially fibers, for field emitter applications // *Applied Surface Science*. 2003. V.215. P. 191–200.

УДК 537.533.2

Автоэмиссионные свойства катодов из УНТ-нити

И.Н. Косарев, Б.И. Маснавиев, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Последние два десятилетия особое внимание уделяется автоэмиссионным свойствам углеродных материалов, которые являются наиболее перспективными в развитии электроники полевой эмиссии [1, 2]. Уникальная структура и свойства такого материала, как углеродные нанотрубки делают их идеальными элементами для создания электронных устройств, таких как квантовые провода, диоды, полевые транзисторы, сенсоры и холодные катоды полевых эмиттеров.

Высокие эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок определяются, в первую очередь, высоким аспектным отношением L/R и электрическое поле в окрестности нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объему значение отношения падения напряжения к величине межэлектродного промежутка. В результате эмиссионные свойства нанотрубок проявляются при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами [3].

Объектом исследования является образец углеродной нити диаметром около 30-40 мкм, состоящий из длинных пучков нанотрубок.

Структурные характеристики образца УНТ-нити исследовали с помощью методов сканирующей (растровой) электронной микроскопии до и после эмиссии электронов в течение нескольких

часов. Определяли степень и характер деградации волокон. Замерены вольт амперные характеристики эмитирующих образцов в различных условиях.

Литература

1. *E.P.SHESHIN* Appl. Surface Science V. 215, Issues 1–4, (2003) 191
2. *N.V. EGOROV, E.P. SHESHIN, J. Synch. Investig.*, 11 (2017) 285
3. *L. NILSSON et al.* Appl. Phys. Lett.. V. 76. (2000) 2071

УДК 537.533.2

Исследование флуктуаций автоэмиссионного тока катодов из углеродных волокон

И.Е. Базанов, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Одним из основных способов отслеживания характера поверхности автоэлектронных катодов при их разработке и производстве в науке и технике является исследование флуктуаций тока автоэлектронной эмиссии [1]. Экспоненциальная зависимость автоэмиссионного тока от прозрачности потенциального барьера обуславливает достаточно сильную зависимость флуктуаций тока от процессов, возникающих на самой поверхности автокатода, а также в приповерхностных областях. Это дает относительно высокую чувствительность метода измерения токовых шумов для конкретного исследования поверхности. А спектральные характеристики, особенно низкочастотные флуктуации [2], обладают информацией о статистических и временных параметрах адсорбционно-миграционных и электронных процессов на поверхности автокатодов.

Измерение уровня флуктуаций автоэмиссионного тока во время формовки катодов позволяет делать выводы о физической составляющей процессов прямо на поверхности катодов, а также о характере и скорости её перестройки [3]. Высокая достоверность, точные результаты и простота эксперимента делают этот метод одним из востребованных.

Литература

1. *Шешин Е.П.* Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. – М.: МФТИ, 2001.
2. *Бахтизин Р.З., Гоц С.С., Зарипов Р.Ф.* Флуктуационные характеристики автоэлектронных катодов на основе углерода на низких частотах // Тезисы докладов V Симпозиума по ненакаливаемым катодам. Томск, 1985 – с.79-80.
3. *Yamamoto S., Hosoki S., Fukuhara M.* Stability of carbon field emission current // Surf. Sci., 1979. – V. 86. – p. 734-742.

УДК 537.533.2

Катоды на основе ПАН волокон и пирографита

Б.И. Маснавиев, И.Н. Косарев, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Впервые углеродные волокна в качестве автоэмиттера были использованы в работе [1]. Проведенные исследования показали большую долговечность при работе в техническом вакууме по сравнению с острийными автокатадами. Наиболее перспективными для изготовления автокатодов являются ПАН волокна. В зависимости от структуры, которая определяется исходным волокном и режимом температурной обработки, волокна на основе ПАН волокна превосходят по токоотдаче и долговечности волокна на основе пеков и пиролитические углеродные волокна. Пирографит – это поликристаллический материал, который обладает высокой степенью предпочтительной ориентацией кристаллитов вдоль поверхности осаждения. Автоэлектронная эмиссия с пирографита, как и в случае углеродных волокон, является анизотропной. Низкая степень деградации приводит к уменьшению флуктуаций эмиссионного тока и высокой стабильности работы автоэмиссионной лампы на

основе катода из пирографита. Катоды из пирографита сравнительно дешевы и просты в изготовлении и обработке.

В данной работе углеродные материалы исследовались в растровом электронном микроскопе, затем использовались в качестве автокатада в вакуумной камере, после чего степень деградации материалов оценивалась по вновь сделанным РЭМ-фотографиям. В результате экспозиции ПАН волокон в эмиссионной камере, наблюдаются различные стадии разрушения кончиков отдельных волокон. До экспозиции волокна имеют плоский торец с резковыраженными краями, а боковая поверхность является цилиндрической. После экспозиции в качестве катода в течение 2 часов концы некоторых отдельно-стоящих волокон приобрели коническую форму и покрылись глубокими кавернами. Степень деградации волокон зависит от напряженности электрического поля вблизи него при эмиссии. Волокна, сбившиеся в пучки, или те, торцы которых находятся глубже остальных, изменяют форму слабее, чем выступающие или отдельно стоящие вследствие меньшей локальной напряженности электрического поля. В то же время, при длительной экспозиции выступающие волокна выравниваются с остальными, и деградация волокон становится более распределенной и равномерной по пучку волокон.

При изучении эмиссионных свойств ПАН волокон были сняты вольтамперные характеристики. Анализ автоэмиссионных изображений, сделанных при различных величинах эмиссионного тока, показал нерегулярный характер эмитирующей поверхности углеродного волокна.

Образцы пирографита, изготовленные и обработанные разными способами для установления влияния шероховатости и площади эмитирующего участка на режим работы, долговечность и эффективность были исследованы на долговечность и электрические характеристики.

Для оценки шероховатости был использован растровый электронный микроскоп JEOL JSM 7001F. Были получены фотографии катодов до и после эмиссии для установления характера деградации и влияния режима на образцы. Были измерены вольт-амперные характеристики образцов.

Литература

1. *Sheshin E.P.*, Ultramicroscopy, 79, (1999) 101

УДК 537.533.9, 537.533.7

Многоэмиттерные катодно-модуляторные узлы с углеродными материалами

С.С. Шапошников

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Рассмотрено решение проблемы создания альтернативы существующим источникам света, состоящее в разработке экологически безопасных энергосберегающих катодолюминисцентных источников света нового поколения, основанных на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии с автокатада с большим количеством эмиссионных центров.

В настоящее время не существует готовых к промышленной эксплуатации оптимизированных конструкций ламп общего и специального (ультрафиолетовые лампы) назначения с автоэмиссионным катодом. Поэтому ключевой задачей является разработка прототипа высокоэффективного автоэмиссионного катодно-модуляторного узла. Актуальной задачей в настоящее время является создание многолучевых электронных пушек, обладающих высокой электрической прочностью и надежностью в эксплуатации. Рассмотрен принцип действия автоэмиссионных катодно-модуляторных узлов в катодолюминисцентных источниках света. Проведена оценка перспективы оптимизации конструкции катодолюминисцентных ламп с автоэмиссионным катодно-модуляторным узлом. Важнейшим параметром ламп является светоотдача [1], поэтому предложено сделать фокус на выборе материалов [2] и конструкции катода как на ключевых факторах, определяющих эффективность светоотдачи.

В результате для создания катодолюминисцентных источников света предложено использовать автоэмиссионный многоэмиттерный катод, включающий ряд отдельных катодов с плоской или вогнутой сферической эмитирующей поверхностью, расположенных на одной общей плоской поверхности, а также управляющий электрод в виде плоскопараллельной пластины и анод, снабжен-

ный снабженными соосно большими катодам отверстиями для пропускания парциальных электронных пучков. Обоснована техническая возможность использования данных многолучевых электронных пушек в катодолюминисцентных лампах.

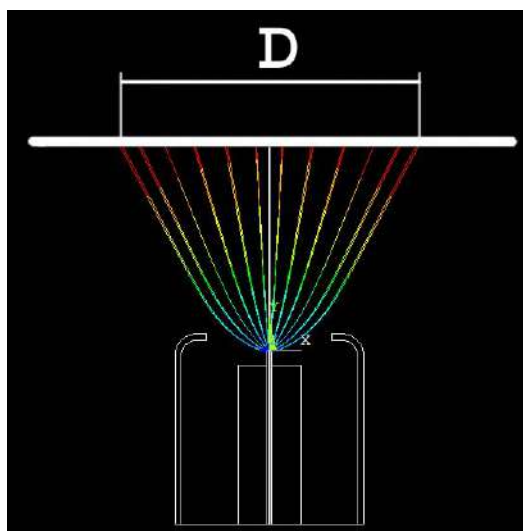


Рис. 1. Модель триода с автокатодом

Литература

1. *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: учебник-монография. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. С. 504.
2. *Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю.* Исследование автоэмиссионных свойств массивов радиально-ориентированных массивов многослойных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 10. С. 7.

УДК 537.533.9

О возможном влиянии резистивности на повышение однородности автоэмиссии катода из углеродных материалов

Д.И. Озол

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Хорошо известно, что автоэмиссионный ток катодов из углеродных материалов пространственно весьма неоднороден, т.к. все они представляют собой многоэмиттерные системы [1], причём микровыступы-эмиттеры не только неравномерно распределены по поверхности катода, но и нетождественны и могут значительно отличаться друг от друга.

В недавних экспериментах с углеродными катодами нового типа было обнаружено, во-первых, заметное отклонение ВАХ вниз от фаулеровской в области больших напряжений, и, во-вторых, при этом в области больших напряжений и токов имел место заметный рост равномерности эмиссии.

В принципе, сходный вид ВАХ в определённом диапазоне мог бы быть обусловлен упругостью материала катода (модель катода с упругим экранированием) [1], однако лишь в узком диапазоне и при дополнительных предположениях о структуре материала катода. Согласно этой модели, начиная с некоторой величины напряжения ток должен начать снижаться, чего в экспериментах с новыми катодами пока не наблюдалось. Не так давно качественно похожий вид ВАХ наблюдался Образцовым с соавторами для единичного алмазного острья [2], и эти данные получили изящное объяснение в работе [3] на основе учёта конечной проводимости материала катода. Если учесть, что реальный материал катода имеет отличное от нуля сопротивление, это означает, что для обеспечения протекания тока через острие на нём должна быть некоторая разность потенциалов – иными словами, эквипотенциали уже не «оггибают» эмиттирующее острие (как в случае идеальной проводимости), а начинают его пересекать, причём с ростом тока место пересечения острья каждой из эквипотенциалей опускается всё ниже. Таким образом, напряжённость поля на острие меньше, чем

при том же напряжении, но в отсутствии тока, и ток снижается по сравнению с расчётным. Алмаз, будучи широкозонным диэлектриком, проводит ток по механизму Френкеля-Пуля, что и моделировалось в [3], но омическое сопротивление даст качественно близкую картину.

Учитывая данный эффект резистивности, можно попытаться объяснить повышение равномерности эмиссии новых катодов с ростом напряжения. Пусть на поверхности катода имеются выступы различной высоты и геометрии (рис.1). Пока ток не течёт через катод, его эквипотенциальные поверхности выглядят, как на рис.1а. Электрическое поле максимально на центральном выступе, меньше на левом и минимально на правом

Та же картина сохранилась бы и при протекании автоэмиссионного тока в случае идеальной проводимости материала катода – все точки катода имеют одинаковый потенциал; при этом эмиттировало бы в основном центральное острие, эмиссия боковых была бы многократно меньше, и эмиссия катода в целом – значительно неравномерна.

При протекании тока эквипотенциали начнут опускаться и с учётом ненулевого сопротивления – станут пересекать эмиттирующее острие. До сих пор мы предполагали, что ток течёт лишь через центральное острие. Но по мере увеличения приложенного напряжения ток растёт, и эквипотенциали «провисают» всё сильнее – таким образом, напряжённость электрического поля на главном острие снижается (по сравнению с полем, каким оно было бы при том же напряжении и идеальной проводимости), тогда как на «побочных» остриях она растёт. (Без учёта резистивности материалов и «провисания» эквипотенциалей соотношения напряжённостей поля не менялось бы.) Таким образом, автоэмиссионный ток с главного острия ослабевает по сравнению с «идеальным» при том же напряжении, в то время как боковые начинают эмиттировать – в изображённом на рис1б случае эмиттировать первым начнёт левое острие, после чего эквипотенциали начнут пересекать и его (рис.2), и т.д.

Таким образом, при росте напряжения будет расти ток, эквипотенциали станут «провисать» всё сильнее, и в эмиссию будут включаться всё новые, наименее выраженные выступы – и в то же время ток с наиболее развитых будет (в относительных или, возможно, даже абсолютных величинах) снижаться, а величины тока с различных острий будут сближаться. В пределе, при бесконечном большом напряжении, эмиттировать должны были бы все выступы на поверхности катода, причём почти одинаково. Величины токов различных выступов тем ближе, чем выше удельное сопротивление материала – сопротивление выступает в роли уравнивающего автоматического регулятора. Это очевидно для другого предельного случая – при бесконечно большом удельном сопротивлении токи всех выступов одинаковы, т.е. ток попросту не течёт, тогда как при отсутствии сопротивления токи неодинаковы. Можно ожидать, что конкретный вид рельефа поверхности может в общем случае влиять на вид ВАХ.

Другим объяснением повышения равномерности могла бы быть дополнительная термоэмиссия, вызванная саморазогревом катода (катода в целом или лишь микровыступов) протекающим через него током, но тогда следовало бы ожидать иного вида ВАХ, отклоняющегося от фаулеровской не вниз, а, наоборот, вверх. Возможно, это явление также имеет место, но, судя по форме ВАХ, в исследованном диапазоне токов роль резистивности доминирует – хотя нельзя исключать, что при более высоких токах (и, как следствие, температурах) ВАХ испытает еще один перегиб, уже вверх. Анализ совместного влияния всех представимых эффектов требует тщательного расчёта и моделирования, с учётом как электрических, так и теплофизических параметров катода.

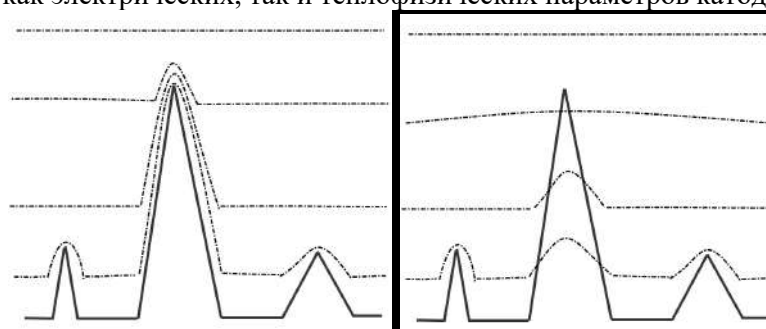


Рис 1а.

Рис.1б.

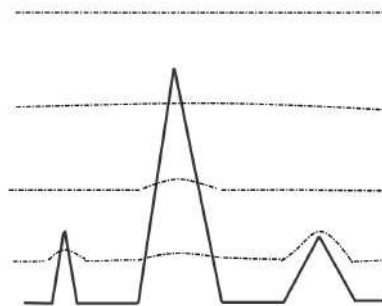


Рис.2.

Литература

1. *Шешин Е.П.* Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов, 2001.
2. *O. Torresin et al.*, Ultramicroscopy 202, 51 (2019).
3. *I.Blum et al.*, Effect of electrical conduction on the saturation of electron emission from diamond needles, 2020 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). IEEE, 2020

УДК 537.533.2

Особенности катодолуминесцентных ультрафиолетовых ламп для систем очистки воздуха

Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Современная обстановка в мире с пандемией COVID-2019 породила огромную потребность в дезинфицирующих и защитных средствах, в том числе и в устройствах для очистки воздуха в помещениях, транспорте и т.д, так называемых, рециркуляторов.

Существующие на сегодняшний день устройства основаны, как правило на активации покрытия из диоксида титана ультрафиолетовым излучением 320-400нм. В настоящее время почти 100% таких ультрафиолетовых источников – это лампы с наполнением ртутными парами, и очень небольшая часть – светодиоды.

Поэтому создание высокоэффективных ультрафиолетовых катодолуминесцентных ламп с автокатодами является чрезвычайно актуальной задачей.

Известно, что минимальная энергия для возбуждения диоксида титана $-20\text{Вт}/\text{см}^2$. Эта энергия с большим запасом (более $60\text{Вт}/\text{см}^2$) достигается в разработанных нами пальчиковых лампах [1,2].

Диаметр лампы 19мм, мощность около 1Вт. Такие лампы можно эффективно использовать для систем очистки воздуха в рециркуляторах достаточно малой мощности, например очистки небольших помещений за достаточно большое время.

Для увеличения производительности рециркуляторов и соответственно увеличения объемов очищаемого воздуха необходимо повышать мощность ультрафиолетового излучения. Поэтому дальнейшие работы будут вестись в направлении увеличения излучающей поверхности лампы и, соответственно, увеличения числа автокатодов.

Литература

1. *Ozol D.I., Vereschagina N.Yu., Sheshin E.P.*, Cathodoluminescent UV-sources usin carbon fiber field emission cathodes//Program book 20th Int.Vac. Electronics Conf.(JVEC 2019) South Korea 2019, 24.4.p143.
2. *Шешин Е.П.*, «Катодолуминесцентные ультрафиолетовые источники излучения на основе автокатодов из углеродных материалов // Труды 62 Всероссийской научной конференции МФТИ, 18-24., 2019г., Электроника, фотоника и молекулярная физика – М, МФТИ,2019,c177-178, ISBN 978-5-7417-0724-1

Применение фотокатализа на основе TiO_2 в рециркуляторах воздуха

И.А. Савичев, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Окружающий человека воздух оказывает большое влияние на его организм. В воздушной смеси могут содержаться твердые микроскопические частицы, молекулы летучих органических соединений и патогенные микроорганизмы, которые являются потенциальными угрозами для здоровья. Использование рециркуляторов воздуха в помещении направлено на снижение концентрации нежелательных компонентов воздушной смеси. Фильтры, задерживающие твердые частицы, успешно применяются в коммерчески доступных рециркуляторах и имеют высокую эффективность [1]. Однако очищение воздуха от различного рода микроорганизмов облучением воздушного потока УФ-излучением не обладает достаточной эффективностью [2].

Каталитических свойств диоксида титана при облучении УФ-излучением позволяют инициализировать и ускорять реакции разложения органических соединений (в том числе состоящих из крупных многоатомных молекул) и их последующего окисления практически до H_2O и CO_2 [3]. Также была продемонстрирована очень высокая эффективность применения фотокатализа на основе TiO_2 для дезинфекции [4].

Литература

1. Alderman S. L. et al. Evaluation of the effect of media velocity on filter efficiency and most penetrating particle size of nuclear grade high-efficiency particulate air filters //Journal of Occupational and Environmental Hygiene. – 2008. – Т. 5. – №. 11. – С. 713-720.
2. Kujundzic E. et al. UV air cleaners and upper-room air ultraviolet germicidal irradiation for controlling airborne bacteria and fungal spores //Journal of Occupational and Environmental Hygiene. – 2006. – Т. 3. – №. 10. – С. 536-546.
3. Minabe T. et al. TiO_2 -mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2000. – Т. 137. – №. 1. – С. 53-62.
4. Vohra A. et al. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air //Applied Catalysis B: Environmental. – 2006. – Т. 64. – №. 1-2. – С. 57-65.

Разработка и оптимизация многокатодной системы в автоэмиссионных УФ лампах

А.Ю. Таикин, Е.П. Шешин

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Наиболее распространенной конструкцией при создании автоэмиссионных ламп является совокупность катодно-модуляторного узла с анодным экраном, на который нанесен люминофор видимого или УФ излучения. Ввиду технологических и физических проблем, связанных с такой конструкцией была предложена новая схема в разработке эмиссионных ламп. Предлагается создать катодно-модуляторный узел с определенным количеством катодов.

Для создания такой системы и ее оптимизации было проведено несколько шагов. Во-первых, с помощью COMSOL Multiphysics® было выполнено компьютерное моделирование многокатодной системы. В качестве катода была использована модель параболоида с нанесенными по спирали эмиссионными центрами. Были получены зависимости распределения плотности тока от поверхности экрана для 1, 2, 4, 6, 8 штук.

Далее были проведены измерения вольт-амперных характеристик автоэмиссионной лампы видимого излучения (оранжевый) с 10 катодами на основе ПАН-волокна в узле. Получены данные и зависимости для 1, 2, 4, 6 и 8 катодов. Кроме того, эти исследования позволили визуально оценить фокусировку и равномерность засветки на аноде для всех 5 вариантов.

В дальнейшей перспективе исследований будут проведены измерения для различных конфигураций многокатодной системы на основе УНТ-нити 33-43 микрона. Также одной из главных задач ставится нахождение оптимальной конструкции модулятора для обеспечения точности фокусировки и однородности электронного пучка.

Разработка стенда для испытаний автокатодных ламп

М.В. Стрелков

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет).

Автокатодные лампы в последнее время привлекают все больше внимания, так как используемые сейчас источники света имеют свои недостатки: слишком низкий КПД или непривычный глазу спектр излучения.

Одним из важнейших параметров электролюминесцентного источника света с автоэлектронным катодом является ресурс, для исследования которого и предназначен стенд, описываемый в докладе.

Установка должна позволять снимать ВАХ нескольких ламп на протяжении длительного времени (порядка 1000 часов) и удовлетворять требованиям противопожарной безопасности.

Кратко опишем конструкцию (рис. 1) испытательного стенда. Модуль питания вынесен в металлический ящик с кулером охлаждения и состоит из двух лабораторных источников питания, работающих поочередно, бесперебойника (на случай отключения в лаборатории электричества) и датчика дыма. Снятие ВАХ производится в автоматическом режиме при помощи осциллографа и модуля управления, отвечающего за работу источников питания, работу приборов и контроль за экспериментом. Исследуемые лампы помещаются на шину, позволяющую одновременно испытывать до 10 ламп.



Рис. 1

Литература

1. Бугаев А.С., Киреев В.Б., Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю. «Катодолуминесцентные источники света (современное состояние и перспективы)» Успехи физических наук Т.185. с.853–883 М.,2015.

Свойства углеродных волокнистых материалов, применяемых для изготовления автоэлектронных катодов

Чжо Мое Аунг, Е.П. Шешин, Й.М. Хтуе

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

В настоящее время многие исследователи активно разрабатывают автокатоды из углеродных материалов для источников свободных электронов, которые требуются для широкого спектра электронных приборов, таких, как плоские экраны, источники света, приборы-УВЧ, рентгеновские трубки и т. д.

Из-за специфических особенностей работы автокатода, выбор материала катода и его обработка являются важным значением [1]. Исследования, связанные с автоэмиссией углеродных материалов, начались около 40 лет назад и позволили лучше понять взаимосвязь между структурами углеродных материалов и их автоэмиссионными свойствами. В данной работе дается краткий обзор массовых производимых углеродных материалов, которые в настоящее время имеют очень хорошие перспективы для создания стабильно работающих автокатодов.

Литература

1. [1] Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов.— М.: МФТИ, 2001. — 287 с.

Научное издание

Труды
63-й Всероссийской научной конференции МФТИ

23–29 ноября 2020

Электроника, фотоника и молекулярная физика

Составители:
Д.А. Диких, А.В. Шадрин

Редакторы:
Н.Е. Кобзева

Набор и вёрстка:
Д.А. Колпаков

Подписано в печать 20.11.2020. Формат 60 × 84 ¹/₈. Усл. печ. л. 45,25. Тираж 70 экз. Заказ №44.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Отпечатано в полном соответствии с предоставленным оригиналом-макетом
Типография «М-Принт»
105082, г. Москва, ул. Ф.Энгельса, д.75, стр.21



**Контактная информация
оргкомитета конференции:**

117303, г. Москва, ул. Керченская, д. 1А, корп. 1
+7 498 744-65-52
conf@mipt.ru

**Официальный сайт
конференции**
conf.mipt.ru

ISBN 978-5-7417-0756-2



9 785741 707562 >